



**HAL**  
open science

# Synthèse et étude des propriétés optiques de nanoparticules élaborées par voies colloïdales et de couches minces nanostructurées

Thierry Gacoin

► **To cite this version:**

Thierry Gacoin. Synthèse et étude des propriétés optiques de nanoparticules élaborées par voies colloïdales et de couches minces nanostructurées. Chimie. Université Pierre et Marie Curie, 2005. tel-04446619

**HAL Id: tel-04446619**

**<https://hal.science/tel-04446619>**

Submitted on 8 Feb 2024

**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.

Public Domain

# Travaux Scientifiques

Présentés à

**L'université Pierre et Marie Curie**  
*Unité de Formation et de Recherche de Chimie*

Par

**Thierry GACOIN**

*Chargé de Recherches au CNRS*

*Groupe de Chimie du Solide  
Laboratoire de Physique de la Matière Condensée  
Ecole Polytechnique*

En vue de l'obtention d'une

## **HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES**

**«Synthèse et étude des propriétés optiques de nanoparticules élaborées par voies colloïdales et de couches minces nanostructurées»**

**Soutenance prévue le 24 octobre 2005,  
devant le jury composé de :**

<b>Pr. Jean-Pierre Boilot</b>	Laboratoire de Physique de la Matière Condensée Ecole Polytechnique, Palaiseau
<b>Pr. Jean-Claude Boivin (rapporteur)</b>	Laboratoire de Cristalochimie et Physicochimie du Solide , E.N.S. de Chimie de Lille.
<b>Dr. Bruno Chaudret (rapporteur)</b>	Laboratoire de Chimie de Coordination, Université Paul Sabatier, Toulouse.
<b>Pr. Jean-Pierre Jolivet,</b>	Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI).
<b>Dr. Luis M. Liz-Marzan (rapporteur)</b>	Departamento de Química Física Universidade de Vigo (Espagne).
<b>Pr. Slava Safarov</b>	Centre de Recherche sur le Matière Condensée et les Nanosciences, Marseille.



## SOMMAIRE

<b>Préambule</b> .....	5
------------------------	---

### **Introduction**

Contexte de recherche, démarche et principes généraux .....	9
---	---

### **Travaux de Recherches**

Thème 1 : nanoparticules : synthèse colloïdales et propriétés physiques .....	27
Thème 2 : Films minces de silice à mésoporosité organisée.....	43
Thème 3 : Application des nanoparticules pour l'élaboration de matériaux.....	49

<b>Bilan et Projets de Recherche</b> .....	63
--	----

### **Informations Générales**

Curriculum vitae .....	79
Expérience d'encadrement d'étudiants .....	80
Production Scientifique.....	81

<b>Articles représentatifs</b> .....	99
--------------------------------------	----

- **Synthesis and photoluminescence of Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S nanocrystals,**  
G. Counio, T. Gacoin, J-P. Boilot,  
J. Phys. Chem. B 102(27), 5257-5260 (1998)
- **A New 3D Organization of Mesopores in Oriented CTAB Silica Films,**  
S. Besson, C. Ricolleau, T. Gacoin, C. Jacquiod, J-P. Boilot,  
J. Phys. Chem B 104, 12095-12097 (2000).
- **Transformation of CdS colloids : sols, gels and precipitates,**  
T. Gacoin, K. Lahlil, P. Larregaray, J-P. Boilot,  
J. Phys. Chem B 105(42) 10228-10235 (2001)
- **Emission processes in YVO<sub>4</sub>:Eu nanoparticles,**  
A. Huignard, V. Buissette, A-C. Franville, T. Gacoin, J-P. Boilot,  
J. Phys. Chem. B 107, 6754 (2003)
- **3D quantum dot lattice inside mesoporous silica films,**  
S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, C. Jacquiod, J-P. Boilot,  
Nanoletters 2(4) 409 (2002)
- **Functionalized fluorescent oxide nanoparticles : artificial toxins for sodium channel targeting and imaging at the single-molecule level,**  
E. Beaurepaire, V. Buissette, M.-P. Sauviat, A. Mercuri, J.-L. Martin, K. Lahlil, D. Giaume, A. Huignard, T. Gacoin,  
J.-P. Boilot, A. Alexandrou,  
Nanoletters 4, 11, 2079 (2004)



## PRÉAMBULE

Ce document a été rédigé en vue d'obtenir l'habilitation à diriger les recherches. Il a pour objectif de présenter les travaux que j'ai réalisés depuis 1994, date de mon entrée au CNRS. Dans tous les sujets que j'ai abordés jusqu'ici, et au-delà des résultats particuliers obtenus sur chacun d'eux, j'ai voulu traduire notre démarche de recherche fondamentale dans le domaine des Sciences des Matériaux, démarche qui apparaît évidente dans le contexte actuel alors qu'elle a émergé peu à peu : élaborer des nanomatériaux en mettant en œuvre des techniques de synthèse qui permettent de séparer au mieux tous les paramètres physico-chimiques qui gouvernent leurs propriétés physiques globales.

Ces recherches ont été effectuées au sein du Groupe de Chimie du Solide, au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'École Polytechnique. Ce groupe est animé par Jean-Pierre Boilot, et la plus grande partie des travaux que je présente a été conduite en collaboration étroite avec lui.

L'esprit des recherches présentées ici doit beaucoup aux compétences variées présentes au laboratoire : chimie du solide, synthèse inorganique et organique, physico-chimie des colloïdes, physique du solide. S'y ajoute la collaboration étroite avec d'autres laboratoires qui nous apportent leurs compétences, par exemple en techniques de caractérisation, en spectroscopie ou en biologie. Au plan de la démarche, nous avons toujours voulu associer nos recherches fondamentales aux applications potentielles qu'elles pourraient induire et, dès lors, nombre de nos projets de recherche sont naturellement liés à des problématiques industrielles. Enfin, je tiens à souligner que les résultats que nous avons obtenus reposent beaucoup sur l'implication et la qualité du travail des étudiants remarquables que nous avons encadrés.

Ce document comporte trois parties:

- La première décrit la problématique générale des recherches dans le domaine des nanomatériaux, l'approche que nous avons choisie d'adopter et les principes généraux de la chimie que nous avons développée.
- La seconde partie est consacrée aux différents sujets sur lesquels j'ai travaillé, que j'ai regroupés en trois thèmes principaux :
  - Thème 1 : synthèses colloïdales de nanoparticules et étude de leurs propriétés physiques notamment dans le domaine de l'optique
  - Thème 2 : élaboration de couches minces de silice mésoporeuse organisée
  - Thème 3 : élaboration de matériaux nanostructurés à base de nanoparticules
- Enfin, la troisième partie de ce document dresse un bilan du travail accompli, et donne les grandes lignes des problématiques que je souhaite aborder dans les prochaines années.

Avant de rentrer dans le vif du sujet, il me paraît important d'évoquer brièvement l'environnement dans lequel j'ai effectué mes recherches, le laboratoire PMC et le groupe de Chimie du Solide ainsi que le contexte scientifique à l'origine de mon implication dans ces sujets.

### ***Le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée***

Le laboratoire PMC a été créé il y a une trentaine d'années, et a acquis une certaine compétence dans les domaines de la RMN, de la physique des semi-conducteurs, de

l'électrochimie à l'interface semi-conducteur / électrolyte, des conducteurs ioniques, de la physique de l'irrégularité. C'est une unité mixte de l'Ecole Polytechnique et du CNRS, qui relève des départements SPM (Sciences Physiques et mathématiques) et Sciences Chimiques (tutelle secondaire). Le laboratoire regroupe actuellement une trentaine de chercheurs permanents, une quinzaine d'ITA et une vingtaine d'étudiants (doctorants, post docs, stagiaires).

Le laboratoire est organisé en quatre équipes dont les activités relèvent essentiellement de deux thématiques : « nanosciences » et « irrégularité et Morphologie ».

- le groupe « Irrégularité », animé par M. Plapp, regroupe 9 chercheurs dépendant de la commission 5 du CNRS.
- le groupe « Electrochimie et Couches Minces », animé par J-N. Chazalviel, regroupe 8 chercheurs dépendant de la commission 14 du CNRS.
- le groupe « Electron - Photons - Surface », animé par J. Peretti, regroupe 7 chercheurs dépendant de la commission 6 du CNRS.
- le groupe « Chimie du Solide », animé par Jean-Pierre Boilot regroupe 4 chercheurs dépendant de la commission 15 du CNRS.

### ***Le Groupe de Chimie du Solide***

Le groupe de Chimie du Solide a été créé au laboratoire avec l'arrivée de Jean-Pierre Boilot au début des années 80. La présence de chimistes dans un laboratoire de Physique était à l'époque, et reste encore, original dans le paysage des laboratoires français. Il marque la volonté d'assurer une liaison étroite entre l'étude de propriétés physiques de matériaux et la maîtrise de leur synthèse. Actuellement, ce groupe est constitué de 3 chercheurs permanents (J-P. Boilot, P. Barboux, T. Gacoin), un ingénieur de recherche chimiste organicien (K. Lahlil) et une assistante ingénieur chimiste (M. Moreau). Sandrine Péruchas devrait également rejoindre notre groupe en tant que chargée de Recherche en octobre 2005.

Les activités du groupe ont porté initialement sur l'étude de conducteurs ioniques, mais se sont rapidement diversifiées vers la synthèse de céramiques par des techniques de chimie douce (céramiques ferroélectriques, céramiques tritigènes), l'étude des mécanismes de polymérisation inorganique, la réalisation de matériaux pour l'optique par voie sol-gel, la synthèse et la fonctionnalisation de nanoparticules minérales, l'élaboration de matériaux poreux, de membranes pour piles à combustibles, de couches minces nanostructurées etc...

Dans tous les cas, les sujets de recherche visent à élaborer des matériaux optimisés pour une propriété physique particulière pouvant donner lieu à des applications concrètes. Cela se traduit notamment par une collaboration étroite avec la recherche industrielle.

### ***Parcours scientifique***

Les cours de Robert Collongues à l'ENSCP m'ont particulièrement marqués, et m'ont conduit à me spécialiser dans les Sciences des Matériaux parmi les différentes disciplines de la chimie. A l'issue de mon DEA en 1990, j'ai rencontré Jean-Pierre Boilot qui m'a confié comme sujet de thèse l'élaboration de matrices sol-gel composites, constituées par la dispersion de petites particules de métaux ou de semi-conducteurs dans des matrices de silice. L'origine de ce sujet était liée à l'expérience acquise par le groupe sur les mécanismes de polymérisation en solution de précurseurs alcoxydes de silicium (thèse de J-C. Pouxviel) et les travaux de F. Chaput sur l'élaboration par polymérisation sol-gel à basse température de matrices inorganiques transparentes (figure 1).

La réalisation de ce type de matériaux permettait d'entrevoir la possibilité d'élaborer des matériaux originaux, constitués par la dispersion, dans ces matrices inorganiques, de systèmes possédant des propriétés particulières, notamment dans le domaine de l'optique.

Ainsi, l'incorporation de molécules de colorants organiques a fait l'objet d'une partie importante des recherches du groupe, visant à obtenir des matériaux solides dont les propriétés optiques

dépendaient des propriétés « intrinsèques » des espèces organiques (absorbants saturables, photochromes, colorants lasers ...), mais également de leurs interactions avec la matrice sol-gel.<sup>1</sup>

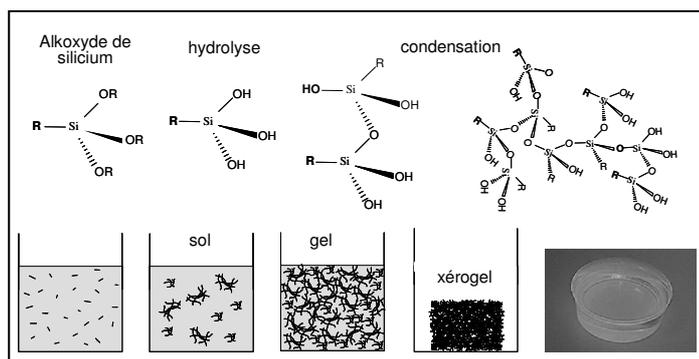


Figure 1 : procédé de synthèse de matrices de silice transparentes : les réactions d'hydrolyse et de condensation d'un alcoxyde de silicium conduisent à la formation d'amas qui finissent par remplir tout le volume de la solution. Le séchage (délicat) du gel obtenu permet d'obtenir, à basse température ( $T < 80\text{ °C}$ ), des matériaux inorganiques ou hybrides organiques/inorganiques parfaitement transparents.

Je me suis intéressé au cas où les espèces optiquement actives sont des nanoparticules de métaux et de semi-conducteurs. Ces particules faisaient à l'époque l'objet d'une attention particulière, d'une part pour comprendre les effets spectaculaires de taille observés sur les propriétés optiques de ces systèmes (effet de confinement quantique et de résonance plasmon), et d'autre part pour en étudier les propriétés optiques non-linéaires en collaboration avec le laboratoire voisin d'Optique Quantique.<sup>2</sup> L'idée de base de mon travail était de trouver un procédé original de fabrication de matériaux permettant de contrôler au mieux la distribution en taille des particules.

Le procédé que nous avons mis au point consiste à effectuer la synthèse des nanoparticules par des techniques de chimie des colloïdes, puis à les incorporer dans les sols précurseurs des matrices sol-gel après greffage, à leur surface, d'un alcoxyde fonctionnalisé. Par opposition aux nombreux travaux qui cherchaient à faire précipiter les particules in-situ dans les gels de silice, cette démarche assurait une grande souplesse dans les techniques d'élaboration permettant, a priori, un bon contrôle des paramètres physico-chimiques qui déterminent les propriétés des matériaux.

Les propriétés optiques non-linéaires des matériaux obtenus n'ont finalement pas été étudiées pour une raison qui apparaît aujourd'hui évidente, mais qui ne l'était pas au début des années 90 : les propriétés optiques non-linéaires exceptionnelles attendues dans les nanocristaux de semi-conducteurs étaient déterminées par le fait que ces particules se comportent comme des systèmes à deux niveaux. Or les études expérimentales ont rapidement montré que les états de surface jouent un rôle primordial dans les processus de recombinaison des porteurs. Toute étude fondamentale des effets non-linéaires est donc fortement dépendante du contrôle de l'état de surface des particules. C'est ainsi que nous avons commencé à étudier les propriétés de luminescence des nanoparticules que nous fabriquions, cette propriété étant très sensible aux traitements chimiques de leur surface.

C'est avec ces travaux que nous avons acquis une certaine expérience dans le domaine de la physico-chimie des colloïdes, compétence qui était alors nouvelle au laboratoire et qui s'est avérée particulièrement féconde et bien dans l'esprit des recherches menées dans notre groupe pour l'élaboration de nouveaux matériaux. Cette discipline est encore aujourd'hui à la base d'un bon nombre de nos sujets de recherche.

<sup>1</sup> C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, J-P. Boilot, *Adv. Mater.*, (2003), 15, 23, 1969-1994

<sup>2</sup> Flytzanis, C.; Hache, F.; Klein, M.C.; Ricard, D.; Roussignol, P. (1981) in *Progress in Optics XXIX* E. Wolf (Edt), Elsevier Science Publisher B.V.



**Introduction :**  
**contexte de recherche, démarche et**  
**principes généraux**



# Introduction : contexte de recherche, démarche et principes généraux

## Les nanomatériaux

Les nanomatériaux sont des matériaux inhomogènes à l'échelle nanométrique (typiquement de 2 à 100 nm). Une manière simple de les décrire consiste à les considérer comme un assemblage de fragments nanométriques d'un matériau donné. Ainsi, les propriétés globales du système obtenu dépendent à priori :

- des propriétés des fragments élémentaires,
- de leur forte surface spécifique,
- de l'agencement particulier de ces fragments les uns par rapport aux autres,
- d'interactions spécifiques entre ces fragments et d'autres espèces : molécules, matrice hôte, systèmes biologiques, nanoparticules...

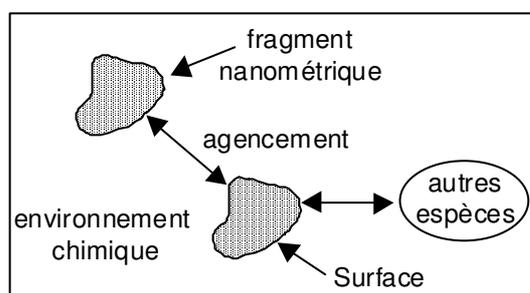


figure 2 : Paramètres déterminant les propriétés d'un nanomatériau, représenté comme l'agencement de fragments nanométriques élémentaires.

Les recherches actuelles sur les nanomatériaux s'inscrivent dans une démarche classique de science des matériaux, qui vise à établir des relations structure/propriétés en élaborant différentes architectures chimiques. La spécificité des recherches sur ce type de structure tient pour l'essentiel dans l'exaltation des effets de surface et d'interface et à l'apparition, aux échelles considérées, de phénomènes nouveaux liés à des modifications des propriétés physiques des fragments nanométriques par rapport aux matériaux massifs.<sup>3</sup> Dans la plupart des cas, ces effets de taille résultent du fait que les dimensions des objets nanométriques deviennent du même ordre de grandeur, voir inférieures, aux longueurs caractéristiques des phénomènes physiques considérés (tableau 1).

Depuis une dizaine d'années, on observe un intérêt croissant de la communauté scientifique et industrielle pour les recherches dans le domaine des nanomatériaux.<sup>4</sup> Ce type de recherche est d'ailleurs encouragé par de nombreuses initiatives aux échelles nationale et internationale.<sup>5</sup> Les raisons de cet engouement pour les nanomatériaux, et pour les nanotechnologies en général, sont multiples. Sans en donner une liste exhaustive, les points suivants méritent d'être soulignés :

<sup>3</sup> On définit comme « massifs » des matériaux dont les propriétés physiques ne dépendent pas de leur dimensions, qui sont en général dans la gamme micrométrique.

<sup>4</sup> Rapport « Etude prospective sur les Nanomatériaux », Synthèse réalisée par le cabinet Développement et Conseil pour le compte de la DiGITIP (2004). (téléchargeable sur le site <http://www.industrie.gouv.fr/enjeux/nanotechnologies.htm>)

<sup>5</sup> On peut en particulier citer les appels d'offres européens du 6<sup>ème</sup> PCRD (<http://www.cordis.lu/fp6/nmp.htm>), le Programme Nanoscience-nanotechnologies du Ministère (<http://www.nanomicro.recherche.gouv.fr/>), le Réseau National des Matériaux et procédés (RNMP, <http://www.reseau-materiaux.com.fr/>) et le Réseau Micro-Nano-Technologie (RMNT, <http://www.rmnt.org/>), les appels d'offre de l'ANR (<http://www.gip-anr.fr/>).

- Le développement des nanotechnologies s'inscrit dans le souci croissant de miniaturisation des composants et l'augmentation des capacités de stockage de l'information qui amène maintenant l'industrie, notamment électronique, à aborder l'élaboration de composants dont les dimensions sont dans la gamme nanométrique.
- Par ailleurs, l'attrait pour la dimension « nano » provient certainement de ce que cette gamme de taille était encore peu explorée en chimie et en physique, bien que largement présente en biologie (virus, protéine et ADN ont des dimensions nanométriques). Il s'ouvre donc un large champ d'investigation dans un domaine qui est intermédiaire entre la chimie/physique moléculaire et la chimie/physique du solide, susceptible d'éveiller la curiosité des chercheurs avec la perspective de découvrir des phénomènes nouveaux et des applications originales.
- En particulier, la diminution des dimensions des matériaux en dessous de longueurs caractéristiques de phénomènes physiques classiques peut donner lieu à des propriétés originales, dont certaines sont modulables par la taille (tableau 1). Ces propriétés peuvent alors être exploitées pour la mise au point de dispositifs originaux à forte valeur ajoutée élaborés par des technologies de pointe.
- Par ailleurs, le développement des nanotechnologies et le développement de matériaux de structure contrôlée doit beaucoup aux performances croissantes des techniques de caractérisation, notamment les microscopies (STM, AFM, champ proche, microscopes électroniques, microscopies optiques confocales ...). Il est clair que le développement de ces outils, et leur accessibilité dans les laboratoires de recherche est une condition indispensable pour le développement des nanomatériaux. On peut noter d'ailleurs que la mise au point de ces techniques fait partie des thématiques de recherche qui s'inscrivent naturellement dans le domaine des nanosciences au même titre que l'élaboration des nanomatériaux.

Propriété	Matériaux (exemples)	propriété physique	Longueur caractéristique de l'effet physique	Dimensions/structure du matériau	Propriétés, Applications
Optique	diélectriques	Diffusion/transparence	longueur d'onde	hétérogénéité	composites transparents, couches antiréfléchissantes
	diélectriques, semi-conducteurs	diffraction	longueur d'onde	Paramètre de structures ordonnées	extraction de lumière, diodes
	métaux (argent)	Réflectivité/transmission	épaisseur de peau	dimension	vitrages anti-solaires
	semi-conducteurs	structure de bande, absorption, émission	rayon de l'exciton	dimension	nanoparticules luminescentes
	Ag, Au, Cu	résonance plasmon	longueur d'onde, libre parcours moyen des électrons	taille, forme	pigments, exaltation de champ électrique local
Electrique	métaux, nanotubes	transport	Libre parcours moyen	taille	blocage de coulomb, nanofils, nano-électronique, effet tunnel
Magnétisme	Co, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoPt <sub>3</sub> ...	magnétisme	Taille de domaines, constante de couplage	dimension	superparamagnétisme, mémoires, ferrofluides
Mécanique	silice, nanotubes	renforcement	-	multi-échelle	composites, vitrocéramiques
	cuivre	déformation plastique	-	taille de grain	mise en forme
Chimique	Pt, Ni, TiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub>	réactivité	-	surface spécifique	catalyse hétérogène, photocatalyse, capteurs

tableau 1 : modification des propriétés des matériaux en rapport avec la diminution de leur taille en dessous de longueurs caractéristiques de phénomènes physiques.<sup>6</sup>

<sup>6</sup> Inspiré d'un tableau similaire présenté par H. Arribart, Rapport de l'Académie des Nanotechnologies sur les nanomatériaux (2003)

## Démarche générale de recherche

L'élaboration de nanomatériaux parfaitement optimisés requiert de déterminer et de maîtriser au mieux les différents paramètres physico-chimiques susceptibles d'avoir une influence sur leurs propriétés. En cela, la mise au point de techniques de synthèse performantes est une étape préalable indispensable pour toute étude des propriétés physiques des matériaux en relation avec leur structure.

Différentes méthodes d'élaboration peuvent être mises en œuvre. Les techniques dites « top-down » telles la lithographie, le broyage ou l'ablation laser, consistent à réduire de manière la plus contrôlée possible les dimensions d'un matériau initial massif. L'autre approche, dite « bottom-up » consiste, au contraire, à utiliser des précurseurs moléculaires pour élaborer l'architecture finale du matériau. Notre travail de recherche s'inscrit dans cette deuxième voie de synthèse.

Considérant les nanomatériaux comme résultants de l'agencement de fragments de matières de dimensions nanométriques, l'idée de base de notre chimie consiste à contrôler l'architecture du matériau à deux échelles : l'échelle nanométrique avec le contrôle de la morphologie des nano-objets, et l'échelle macroscopique, visant à contrôler l'assemblage de ces objets pour obtenir le matériau final. Un aspect important de cette chimie est la fonctionnalisation de surface des architectures minérales, qui peut intervenir pendant, ou juste après la synthèse des objets nanométriques, ou encore à l'issue de leur assemblage.

En pratique, les réactions chimiques mises en œuvre sont relativement « simples », et reposent sur l'association entre des réactions de polymérisation inorganique ou de précipitation et l'établissement de liaisons plus ou moins fortes entre la partie minérale ainsi formée et des fonctions organiques. La difficulté de la chimie que nous mettons en œuvre est non seulement qu'il faut que la réaction chimique attendue se fasse, mais aussi qu'elle se fasse à un endroit précis de l'architecture minérale en formation.

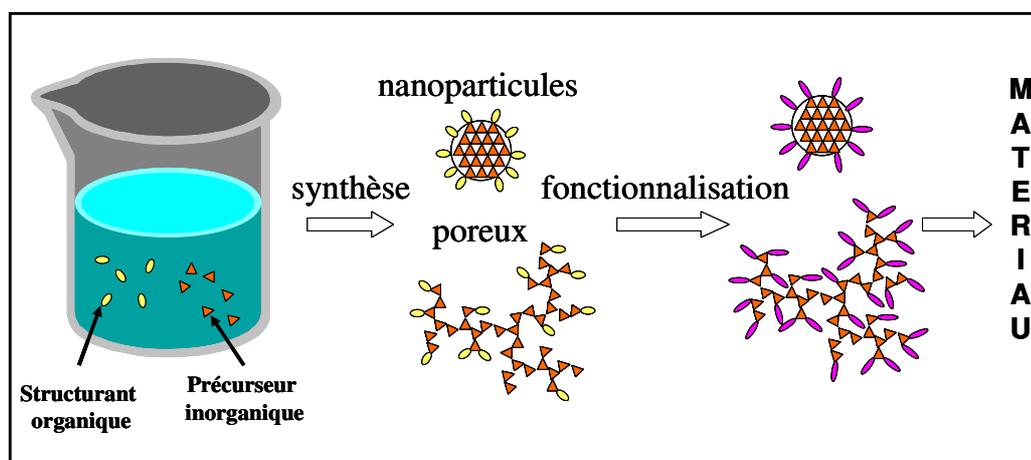


Figure 3 : principe général de synthèse des matériaux : des réactions de polymérisation inorganique (ou de précipitation) conduisent à la formation d'une structure solide dont la morphologie (milieu poreux ou nanoparticule) est contrôlée par un agent structurant organique. Le solide obtenu peut être fonctionnalisé par des groupements organiques puis mis en forme pour obtenir le matériau final.

L'élaboration des matériaux passe par 3 étapes plus ou moins distinctes (figure 3):

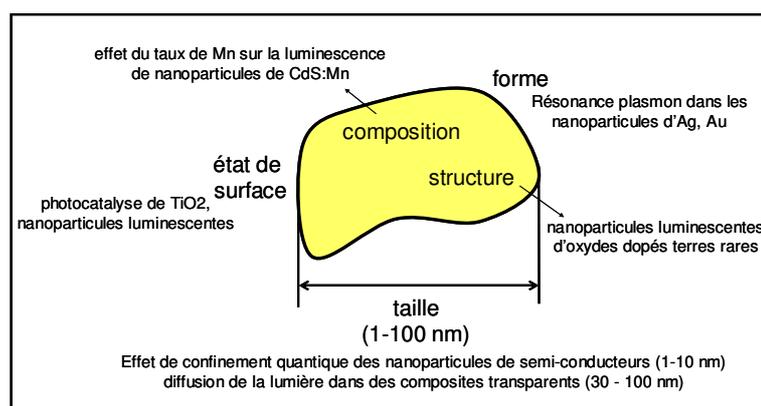
- la première consiste à fabriquer la structure minérale en contrôlant sa morphologie aux échelles nanométriques. Pour cela, les réactions de formation de la phase inorganique sont en général effectuées en présence d'un *agent organique structurant* qui, par les interactions chimiques qu'il pourra avoir avec la phase au cours de sa formation, va en déterminer la morphologie. Deux structures particulières ont été étudiées : la formation de nanoparticules, avec un contrôle de la taille et de l'état de dispersion, et la formation

de réseaux minéraux de porosité contrôlée. Dans le premier cas, des molécules complexantes des cations de surface des particules vont permettre le contrôle des réactions de nucléation/croissance. Le deuxième cas a été abordé presque exclusivement dans le cas d'un réseau minéral de silice, et l'agent structurant peut être soit une fonction organique portée directement par le précurseur, soit un agent tensioactif permettant de contrôler la porosité du réseau minéral aux échelles nanométriques.

- *La deuxième étape est l'étape de fonctionnalisation de la partie minérale.* Cette étape consiste à greffer une fonction chimique organique sur le système minéral, en substitution de l'agent organique structurant. Cette fonction organique vise à donner une propriété au matériau, qui pourra être exploitée pour elle-même et, dans ce cas, le réseau minéral ne sert que de support avec une surface spécifique élevée et des propriétés mécaniques.
- *La troisième étape consiste à assembler les nano-objets pour élaborer le matériau final.* Il peut s'agir d'une simple dispersion dans une matrice hôte, ou de la réalisation de structures où l'agencement des objets est mieux contrôlé, comme par exemple des réseaux organisés. La fonctionnalisation de surface joue un rôle majeur pour le contrôle de l'assemblage, en assurant la maîtrise des interactions avec d'autres espèces chimiques extérieures ou entre les objets eux-mêmes. Dans la majorité des cas où l'assemblage conduit à la formation de réseaux périodiques, l'ordre résulte d'un phénomène d'auto-organisation des objets comme pour la formation de cristaux moléculaires.

### **Principe d'élaboration de matériaux à base de nanoparticules**

La démarche ci-dessus a été abordée en particulier dans le cas où les nano-objets sont des nanoparticules possédant des propriétés physiques propres. Pour tous les sujets que nous avons abordés dans ce domaine, on retrouve donc les mêmes étapes de synthèse, de fonctionnalisation et d'assemblage. Je les reprends ici avec plus de détails, pour souligner une démarche qui est commune aux différents sujets que nous avons abordés, et qui amène à considérer les nanoparticules comme des objets qui, bien optimisés, présentent une structure « complexe » comportant différentes couches successives avec des fonctions physico-chimiques bien déterminées.



*Figure 4 : paramètres physico-chimiques des nanoparticules pouvant avoir une influence sur leurs propriétés physiques, exemples de systèmes que nous avons étudiés et pour lesquels ces paramètres se sont révélés particulièrement importants.*

## ELABORATION DES NANOPARTICULES

L'expérience acquise sur l'étude des propriétés physiques des nanoparticules permet de dégager plusieurs paramètres physico-chimiques dont l'influence peut se révéler particulièrement importante (figure 4). L'optimisation de ces différents paramètres nécessite de mettre au point des techniques de synthèse qui permettent de les faire varier de manière contrôlée. Il faut néanmoins noter qu'il est de toute façon inévitable que ces paramètres présentent une certaine distribution au sein d'un même échantillon de nanoparticules : distribution de taille et de forme des particules, présence de défauts cristallins, états de surface mal définis...

La volonté de faire varier ces paramètres nécessite donc d'être capable de les obtenir au sein d'un même échantillon avec une distribution relativement étroite. Selon la nature du composé et la propriété physique étudiée, l'influence de chaque paramètre peut être plus ou moins importante. Par exemple, les effets de taille - spectaculaires sur les propriétés optiques des nanoparticules de semi-conducteurs comme PbS, CdS ou CdSe<sup>7</sup> - ont moins d'influence sur les propriétés des nanoparticules métalliques d'argent ou d'or qui sont, en revanche, très sensibles aux effets de forme.<sup>8</sup> De même, des nanoparticules d'oxyde de titane peuvent être déposées sur des substrats optiques pour former une couche mince à haut indice de réfraction. Dans ce cas, la taille des particules ne nécessite pas d'être contrôlée très précisément, sous réserve qu'elles soient plus petites qu'environ 30 nm pour ne pas trop diffuser la lumière.

Différents procédés de synthèse peuvent être mis en œuvre en fonction notamment des tailles visées et des propriétés chimiques des matériaux à élaborer sous forme de nanoparticules. Dans le cadre de nos travaux, nous avons en particulier pour objectif de fabriquer des nanoparticules de taille variable entre 2 et 30 nm, parfaitement dispersées en solution, avec une accessibilité chimique de leur surface, et en quantités suffisamment importantes pour envisager l'élaboration de matériaux. Dans ce cadre, les techniques de synthèse par chimie des colloïdes, comparées à d'autres techniques (broyage, ablation laser, nébulisation), s'avèrent particulièrement bien adaptées aussi bien par la gamme des tailles accessibles que par l'état de dispersion final des particules qu'il est possible d'obtenir. Il y a cependant un certain nombre de limitations, liées à la nécessité de disposer de précurseurs solubles et susceptibles de se combiner pour former le solide à basse température. Sur le sujet, le grand nombre de travaux réalisés ces dernières années au niveau international montre qu'un nombre croissant de composés est maintenant accessible par ce type de techniques.<sup>9</sup> Les composés sur lesquels nous avons travaillé et pour lesquels nous avons mis au point des techniques de synthèse originales sont indiqués dans le tableau 2.

<b>composés</b>	<b>Taille de particules</b>
CdS, ZnS, PbS	1 à 8 nm
CdS :Mn	2 à 8 nm
Ag, Au	5 à 10 nm
TiO <sub>2</sub>	5 à 30 nm
YVO <sub>4</sub> :Eu	8 et 30 nm
LaPO <sub>4</sub> :Ce,Tb	6 nm
Ni[Cr(CN) <sub>6</sub> ]	10 nm

Tableau 2 : différentes particules étudiées au laboratoire.

<sup>7</sup> Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites, C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi (1993) J. Am. Chem. Soc. 115, 8706.

<sup>8</sup> Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods, Stephan Link and Mostafa A. El-Sayed, (1999) J. Phys. Chem. B 1999, 103, 8410-8426

<sup>9</sup> Par exemple : Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives T. Trindade, P. O'Brien\*,† and N. L. Pickett (2001) *Chem. Mater.* 13, 3843-3858

Colloidal Synthesis and Self-Assembly of CoPt<sub>3</sub> Nanocrystals E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, and H. Weller (2002) J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 11480-11485

## CONTRÔLE DE L'ÉTAT DE SURFACE DES PARTICULES

Beaucoup de propriétés des matériaux sont déterminées par leur structure électronique, liée bien sûr à la nature chimique des atomes qui les composent et à leur agencement relatif. Dans le cas des matériaux cristallins massifs, l'environnement des atomes peut être considéré comme identique en tout point du matériau, et les théories de physique du solide ne manquent pas d'utiliser cette symétrie de translation pour simplifier leur description. Bien sûr, il en est tout autrement dans le cas des nanoparticules qui ne comportent qu'un nombre limité d'atomes (typiquement inférieur à  $10^6$ ). Il en résulte d'une part que leurs propriétés physiques peuvent être considérablement modifiées (par exemple effet de confinement quantique des particules de semi-conducteurs), et d'autre part qu'une fraction importante de ces atomes est située à la surface des particules.

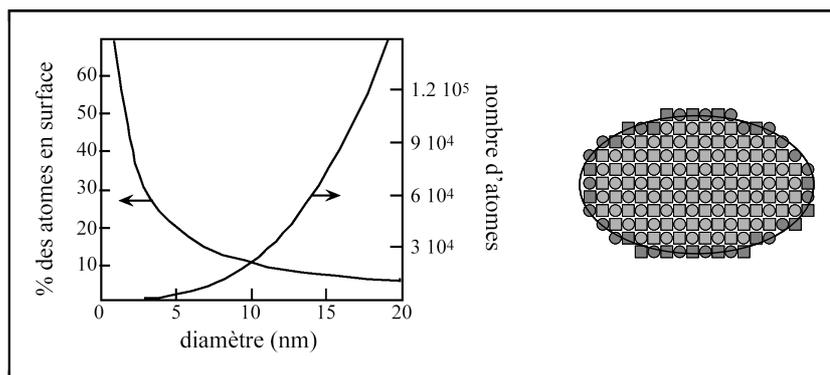


Figure 5 : proportion d'atomes en surface de particules de CdS en fonction de leur diamètre, représentation schématique des atomes de surface et de volume

Par définition, les atomes de surface sont les atomes qui n'ont qu'une partie des voisins qu'ils auraient dans le volume de la particule. Leur fraction relative varie comme l'inverse du diamètre des particules (si elle est sphérique). La nature chimique des atomes de surface est variable, et il est rare que la composition globale des particules soit stœchiométrique. Elle dépend en particulier des conditions de synthèse, des espèces liées à la surface, du système cristallin et de l'énergie de surface des différents plans atomiques. Ce dernier paramètre peut en particulier donner lieu au facettage de la particule, qui peut conduire à une inhomogénéité de la composition chimique locale sur la surface.

L'influence des atomes de surface sur les propriétés des particules est variable selon la nature du composé. Sur le plan structural, l'effet exalté de l'énergie de surface par rapport à l'énergie de cohésion cristalline peut conduire à des variations importantes de paramètres de maille dans la particule<sup>10,11</sup> et à la stabilisation de phases cristallines différentes de celles habituellement observées dans le matériau massif (par exemple, stabilisation de la phase blende dans CdS habituellement würtzite<sup>12</sup>).

Sur le plan des propriétés physiques ou chimiques, l'effet des atomes de surface est variable, mais il est rare qu'ils ne jouent aucun rôle. Différents cas peuvent être envisagés :

- Les nanoparticules peuvent n'être utilisées que pour leurs propriétés « intrinsèques », qui résultent principalement des atomes de cœur. C'est le cas, par exemple, des pigments, des nanoparticules luminescentes, des particules magnétiques ou des particules de matériaux à hauts indices de réfraction. Dans ce cas, les atomes de surface ne jouent pas de rôle direct dans la

<sup>10</sup> On peut noter que ces variations de paramètre peuvent éventuellement se faire avec un gradient depuis la surface vers l'intérieur de la particules

<sup>11</sup> Origin of Anomalous Lattice Expansion in Oxide Nanoparticles, S. Tsunekawa, K. Ishikawa, Z.-Q. Li, Y. Kawazoe and A. Kasuya (2000) Phys. Rev. Lett. 85, 16, 3440.

<sup>12</sup> Structural transformation in II-VI semiconductor nanocrystals, C. Ricolleau, L. Audinet, M. Gandais, T. Gacoin (1999) Eur. Phys. J. D 9, 1-6

propriété étudiée, mais ils peuvent néanmoins avoir une grande influence, en général néfaste pour la propriété étudiée.

- dans d'autres cas, les atomes de surface jouent un rôle majeur, par les interactions physiques ou chimiques qu'ils peuvent avoir avec des espèces extérieures. C'est le cas notamment de la catalyse, des phénomènes de transport ou de l'exaltation de champ électrique au voisinage de particules métalliques.<sup>13</sup>

- Enfin, il y a des cas où la nature de la particule ne joue aucun rôle important. Elle ne sert que de support pour une fonctionnalité chimique greffée sur la surface. Dans ce cas, c'est l'interface nanoparticule/milieu extérieur qui est exploitée et les nanoparticules sont utilisées pour leur grande surface spécifique. C'est le cas par exemple de l'utilisation des nanoparticules comme charge pour augmenter la tenue mécanique des polymères,<sup>14</sup> ou comme support d'espèces permettant de donner une certaine conductivité ionique dans des polymères chargés.<sup>15</sup>

Le contrôle de l'état de surface des nanoparticules est une étape fondamentale pour leur utilisation. Il s'agit en particulier d'effectuer des traitements chimiques de la surface des particules pour contrôler la nature des espèces chimiques qui sont directement en contact avec les atomes de leur surface. Deux stratégies distinctes sont possibles :

- la plus courante consiste à greffer des molécules organiques sur la surface. C'est l'étape de fonctionnalisation des particules, qui vise d'une part à optimiser ou à donner une fonctionnalité chimique supplémentaire aux particules, et d'autre part à permettre de les manipuler en contrôlant leurs interactions chimiques avec leur environnement. Cette étape sera discutée un peu plus loin.

- la deuxième consiste à enrober les nanoparticules dans une coquille qui va les isoler de leur environnement. Ceci va permettre notamment d'optimiser les propriétés « intrinsèques » des particules et de les passiver pour éviter des réactions chimiques indésirables (oxydation des particules, photodégradation de liants entourant des pigments ...).

Ce deuxième cas conduit à l'élaboration d'hétérostructures de type cœur/coquille, où la coquille peut être un polymère organique ou inorganique (silice sol-gel). Un cas particulièrement intéressant est celui où la coquille est constituée d'un composé dont la structure est proche du cœur, et qui est déposé en épitaxie sur sa surface (figure 6). Ainsi, l'efficacité de la passivation est maximale, puisque la croissance en épitaxie assure un taux de couverture qu'aucune autre structure ne peut atteindre. Ce type d'approche, classique pour la passivation des semi-conducteurs massifs pour l'électronique, a été développée en particulier pour les nanoparticules de semi-conducteurs II-VI, dont les propriétés de luminescence sont particulièrement sensibles aux piégeage des porteurs sur les atomes de surface. Ainsi, il a pu être montré que la formation d'hétérostructures de type CdSe/ZnS, ou des nanoparticules de CdSe sont recouvertes par une fine couche de ZnS (2 ou 3 monocouches), présentent des propriétés de luminescence particulièrement remarquables : les défauts de surface des particules de CdSe ont été éliminés, et les porteurs sont confinés au cœur de la particule ce qui limite l'extension de leur fonction d'onde à l'interface nanoparticule/milieu extérieur.<sup>16</sup>

---

<sup>13</sup> A New Method for Fast Preparation of Highly Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Active Silver Colloids at Room Temperature by Reduction of Silver Nitrate with Hydroxylamine Hydrochloride Nicolae Leopold†,‡ and Bernhard Lendl (2003) *J. Phys. Chem. B* 107, 5723-5727

<sup>14</sup> Effect of filler size and surface condition of nano-sized silica particles in polysiloxane coatings, J. Douce, J-P. Boilot, John Biteau, L. Scodellaro, A. Jimenez (2004) *Thin Solid Films* 466 114– 122

<sup>15</sup> Modification of the Surface Properties of Porous Nanometric Zirconia Particles by Covalent Grafting, D. Carriere, M. Moreau, P. Barboux, and J-P. Boilot (2004) *Langmuir* 20, 3449-3455

<sup>16</sup> (CdSe)ZnS core-shell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites, Dabbousi BO, RodriguezViejo J, Mikulec FV, Heine JR, Mattoussi H, Ober R, Jensen KF, Bawendi MG (1997) *J. Phys. Chem. B* 101 (46): 9463-9475.

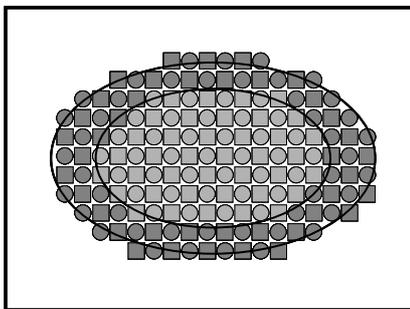


Figure 6 : représentation schématique d'une hétérostructure de type cœur/coquille pour laquelle le composé constituant la coquille est déposé en épitaxie sur la particule cœur.

## FONCTIONNALISATION

Au delà de l'étude et de l'optimisation des propriétés des nanoparticules, leur utilisation pour des applications nécessite l'élaboration de matériaux. Pour cela, il est nécessaire de pouvoir manipuler les particules de manière à contrôler leur agencement au sein d'une matrice hôte, sur une surface ou par rapport à d'autres espèces telles que des molécules organiques, des systèmes biologiques, ou d'autres nanoparticules.

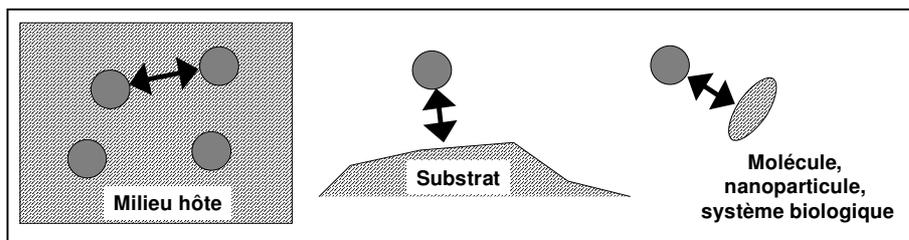


Figure 7 : contrôle des interactions entre les particules et différents systèmes

Cette étape passe, dans tous les cas, par le contrôle des interactions entre les particules et leur environnement chimique, ou certains sites du substrat visé. Ce contrôle peut se faire en particulier par le greffage, à la surface des particules, de fonctions chimiques susceptibles de donner lieu aux interactions voulues. On peut noter que ce principe de fonctionnalisation est généralement appliqué lors de la synthèse des particules, puisque des molécules organiques sont utilisées pour contrôler les mécanismes de nucléation/croissance ainsi que la stabilisation des particules formées dans leur milieu de synthèse. Les molécules utilisées dans ce cas peuvent également servir à la fonctionnalisation des particules pour leur utilisation ultérieure.<sup>17</sup> Cependant, il est en général plus efficace de dissocier les contraintes de synthèse et celles de la fonctionnalisation, et un greffage spécifique est en général réalisé après la synthèse.

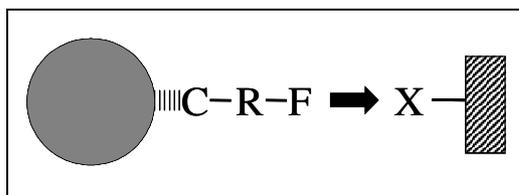


Figure 8 : représentation schématique de la fonctionnalisation d'une particule ayant pour but de contrôler ses interactions avec un site de nature chimique X.

<sup>17</sup> Cette stratégie a par exemple été utilisée au cours de nos études pour l'incorporation de nanoparticules de métaux dans des matrices sol-gel, pour lesquelles nous avons utilisé des silanes fonctionnalisés qui servaient à la fois à contrôler la synthèse des particules et à assurer leur dispersion dans les matrices sol-gel.

Les molécules utilisées pour la fonctionnalisation ont une structure de type C-R-F, où C est une fonction assurant l'accrochage de la molécule à la surface des particules, R est un groupe espaceur, et F est la fonctionnalité choisie pour assurer par la suite les interactions avec le système cible. Le groupement C peut être accroché à la surface des particules de deux manières :

- la première consiste à utiliser comme groupement C une fonction complexante des cations de surface des particules. Par exemple, les fonctions thiols, phosphines, phosphonates ou carboxylates sont couramment employées dans le cas de particules de chalcogénures, d'oxydes ou de métaux. La force de complexation du groupement C doit être suffisante pour assurer un taux de couverture important en molécules fonctionnelles, notamment dans le cas où cette molécule vient se substituer à celles utilisées lors de la synthèse. Cette force de complexation peut en particulier être considérablement renforcée par l'utilisation de ligands polydentates comme des dithiols ou des oligomères de phosphines.<sup>18</sup>

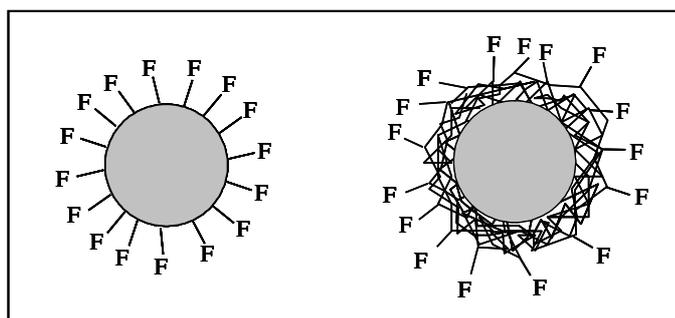


Figure 9 : représentation schématique de deux techniques de fonctionnalisation des nanoparticules : par greffage direct (à gauche) ou par encapsulation avec un silane fonctionnalisé (à droite)

- la deuxième approche consiste à utiliser comme fonction C un groupement silane polymérisable. La maîtrise des réactions d'hydrolyse - condensation permet alors d'enrober les particules avec une fine couche de silice laissant une fraction des fonctions F accessibles à l'extérieur. Ce procédé a été utilisé dans beaucoup de systèmes, notamment des oxydes,<sup>19</sup> des métaux,<sup>20</sup> et également pour des chalcogénures.<sup>21</sup> Le principal avantage de cette méthode provient du grand nombre de silanes disponibles, et de la structure de la couche qui assure un taux de couverture important en groupes fonctionnels. Le principal inconvénient est qu'il doit y avoir une certaine affinité entre le silane et la surface des particules, de manière à contrôler le dépôt de la couche en surface des particules plutôt que la formation d'amas de silice isolés et difficilement éliminables par la suite.

Outre ces deux techniques de fonctionnalisation, on peut également citer l'enrobage direct des nanoparticules par des polymères organiques qui portent à la fois les groupements C et F. On peut également citer la fonctionnalisation des particules de CdSe qui sont recouvertes par des fonctions oxyde de trioctylphosphine à l'issue de leur synthèse, et qui sont fonctionnalisées par interaction lipophile par des molécules dont le groupement C est une longue chaîne alkyle.<sup>22,23</sup>

<sup>18</sup> Oligomeric Ligands for luminescent and stable nanocrystals quantum dots, Kim, S. and Bawendi, M.G. (2003) J. Am. Chem. Soc. 125(47) 14652-14653.

<sup>19</sup> Isotropic and birefringent dispersions of surface modified silica rods with a bohemite needle core, Philipse AP, Nechifor AM, Patmamanoharan C (1994) Langmuir 10(12) 4451-4458.

<sup>20</sup> Silica encapsulation of quantum dots and metal clusters, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzan, M. Giersig, T. Unga, J. Mat. Chem. 10, 1259-1270 (2000).

<sup>21</sup> Synthesis and properties of biocompatible water-soluble silica-coated CdSe/ZnS semiconductor quantum dots Gerion D, Pinaud F, Williams SC, Parak WJ, Zanchet D, Weiss S, Alivisatos AP (2001), J. Phys. Chem. B 105 (37): 8861-8871.

<sup>22</sup> Hydrophobic nanocrystals coated with an amphiphilic polymer shell: A general route to water soluble nanocrystals, Pellegrino T, Manna L, Kudera S, Liedl T, Koktysh D, Rogach AL, Keller S, Radler J, Natile G, Parak WJ (2004), nano Letters 4(4) 703-707



Bien que cette représentation des nanoparticules fonctionnalisées soit très idéalisée, il est intéressant de noter que ce type de structure est mise en œuvre dans un grand nombre de cas décrits dans la littérature, sur des systèmes très différents dont quelques exemples sont donnés dans la figure 10. La caractérisation précise de ces structures reste un problème difficile. La meilleure preuve concernant la réalisation de ce type de structure est donnée par la modification des propriétés physiques des particules pour l'existence d'une couche de passivation, ou par la modification des propriétés de dispersion et d'interaction avec certains sites spécifiques d'un substrat en ce qui concerne le greffage de groupements fonctionnels. Ces propriétés ne donnent cependant que des informations qualitatives quant au succès de la fonctionnalisation des particules. Il n'y a que très peu d'exemples dans la littérature pour lesquels le nombre de groupements greffés à la surface des particules a été déterminé avec soin.

## MATÉRIAUX À BASE DE NANOPARTICULES

A l'issue de leur synthèse et de leur fonctionnalisation, les nanoparticules sont des objets isolés en suspension colloïdale. Leur utilisation dans des applications peut se faire sous différentes formes (figure 11):

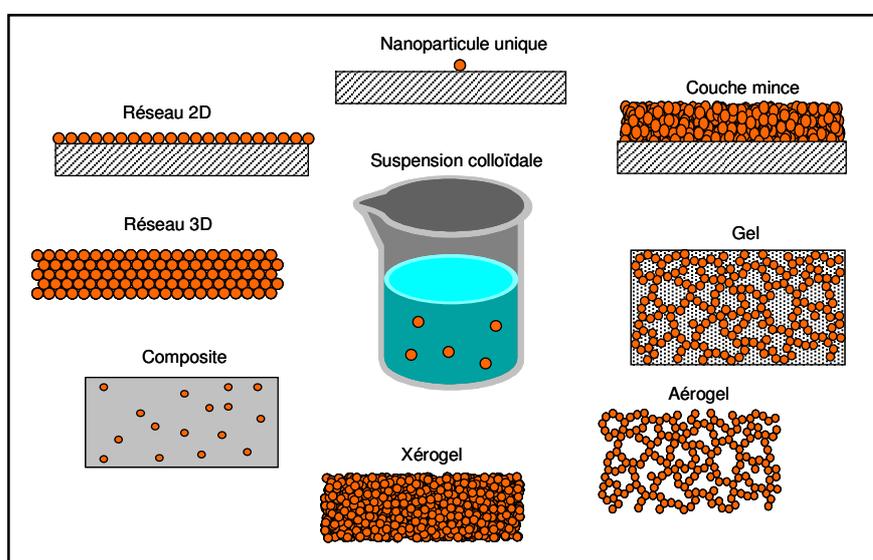


Figure 11 : différents assemblages possibles de nanoparticules pour l'élaboration de nanomatériaux

- Certaines études peuvent se faire directement sur les particules isolées, accrochées ou non sur un substrat. C'est le cas par exemple des études sur les propriétés des particules uniques (spectroscopie, blocage de coulomb, magnétisme ...), qui utilisent des techniques de microscopie en champ proche (AFM, tunnel, SNOM ...). Le principal intérêt de ces études est de s'affranchir de l'élargissement inhomogène des signaux mesurés du fait de la distribution des paramètres

[d] Synthesis of thiol derivatized gold nanoparticles in a 2 phase liquid-liquid system, Brust M, Walker M, Bethell D, Schiffrin DJ, Whyman R, (1994) J. Chem. Soc. Chem. Comm. (7) 801-802

[e] Colloidal synthesis of luminescent rhabdophane  $\text{LaPO}_4 : \text{Ln}^{3+} : x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Tb}, \text{Eu}; x = 0.7$ ) nanocrystals, Buissette, V; Moreau, M; Gacoïn, T; Boilot, JP; Chane-Ching, JY; Le Mercier, T (2004) Chemistry of materials, 16 (19): 3767-3773.

[f] Effect of filler size and surface condition of nano-sized silica particles in polysiloxane coatings, J. Douce, J-P. Boilot, John Biteau, L. Scodellaro, A. Jimenez (2004) Thin Solid Films 466 114– 122

[g] Optical Properties of Thin Films of  $\text{Au}@\text{SiO}_2$  Particles T. Ung, L. M. Liz-Marzan, and P. Mulvaney (2001) J. Phys. Chem. B, 105, 3441-3452

[h] Functionalized fluorescent oxide nanoparticles : artificial toxins for sodium channel targeting and imaging at the single-molecule level E. Beaurepaire, V. Buissette, M.-P. Sauviat, A. Mercuri, J.-L. Martin, K. Lahlil, D. Giaume, A. Huignard, T. Gacoïn, J.-P. Boilot, A. Alexandrou (2004) Nanoletters 4, 11, 2079.

gouvernant les propriétés dans une assemblée de nanoparticules (par exemple la taille). Les autres travaux sur les particules uniques cherchent à les utiliser pour des applications concrètes : stockage d'information sur les nanoparticules magnétiques, réalisation de sources de photons uniques pour la cryptographie<sup>26</sup> ou l'utilisation de nanoparticules luminescentes pour le suivi biologique de molécules actives.<sup>27</sup> On peut noter que ces applications restent encore limitées à l'échelle des laboratoires mais pourraient se développer.

Pour les autres applications des nanoparticules, celles-ci sont directement utilisées comme composantes pour l'élaboration d'un solide. Les différents matériaux possibles peuvent alors être distingués par le type d'agencement des particules.

- un premier cas est celui où les particules sont agencées de manière aléatoire. Il s'agit typiquement des matériaux élaborés par voie sol-gel, pour lesquels ce type d'arrangement permet de conserver une certaine homogénéité à l'échelle macroscopique (typiquement la longueur d'onde de la lumière).<sup>28</sup> Les aérogels et les xérogels sont des solides issus du séchage de gels, qui sont élaborés par agrégation progressive des particules en solution. Cette agrégation résulte en général du développement d'interactions attractives entre les particules, qui peuvent être contrôlées soit chimiquement, soit par l'évaporation du solvant. Les matériaux obtenus ont des applications essentiellement sous forme de couches minces, élaborées par dépôt des solutions colloïdales avec des techniques diverses telles que la centrifugation, le trempage ou la pulvérisation. Il faut néanmoins noter que si, dans ces matériaux, la fraction volumique en particules est importante, les propriétés mécaniques sont faibles du fait de leur forte porosité.

- l'élaboration de matériaux composites est sans doute l'application la plus simple et la plus courante des nanoparticules, qui sont dispersées dans un autre matériau de nature polymérique (organique ou silicate). Ce matériau est appelé liant si la fraction volumique en particules est importante et si sa principale utilité est d'assurer la tenue mécanique du matériau (en général il s'agit de couches minces). Dans d'autres cas, le matériau de dispersion est appelé « matrice hôte » et la fraction volumique en particules est modérée. Les propriétés du composite obtenu résultent de la combinaison des propriétés des particules, de la matrice et de l'interface particules/matrices. C'est par exemple le cas des nanoparticules utilisées comme charges dans les matériaux polymères pour en améliorer les propriétés mécaniques.<sup>29</sup>

Une démarche plus récente consiste à élaborer des matériaux dans lesquels les particules sont agencées selon un réseau périodique bi- ou tridimensionnel. L'intérêt pour ce type d'agencement particulier provient essentiellement de l'étude des propriétés résultantes d'interactions collectives entre les particules.<sup>30</sup> L'élaboration de structures périodiques permet de limiter la distribution de distances entre les particules au sein de l'échantillon pour mettre en évidence et optimiser la dépendance des phénomènes collectifs avec la distance inter-particules. La formation de ce type de structure met généralement en jeu des phénomènes d'auto-organisation, qui interviennent sous certaines conditions de manière similaire à la cristallisation moléculaire, sous réserve que la

---

<sup>26</sup> Single Photon Quantum Cryptography A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J-P. Poizat, P. Grangier (2002) Phys. Rev. Let. 89(18) 187901

<sup>27</sup> Diffusion dynamics of glycine receptors revealed by single-quantum dot tracking Dahan M, Levi S, Luccardini C, Rostaing P, Riveau B, Triller A (2003) Science 302 (5644): 442-445

<sup>28</sup> Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing (1990) CJ Brinker, GW Scherrer, Academic Press, New York.

<sup>29</sup> Synthesis and mechanical properties of TiO<sub>2</sub>-epoxy nanocomposites Ng CB, Schadler LS, Siegel RW (1999) Nanostruct. Mat 12 (1-4): 507-510 Part A Sp. Iss.

<sup>30</sup> DNA-linked metal nanosphere materials: Structural basis for the optical properties Lazarides AA, Schatz GC (2000) J. Phys. Chem. B 104 (3): 460-467 JAN 27 2000

From pure superparamagnetic regime to glass collective state of magnetic moments in gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle assemblies Dormann JL, Cherkaoui R, Spinu L, Nogues M, Lucari F, D'Orazio F, Fiorani D, Garcia A, Tronc E, Jolivet JP (1998) J. Magnetism and Magnetic Mat. 187 (2): L139-L144

distribution en taille des particules soit suffisamment étroite. Un certain nombre d'exemples de ce type d'organisation sont décrits dans la littérature.<sup>31</sup> Les longueurs de cohérence des domaines organisés sont en général de quelques centaines de nanomètres.

---

<sup>31</sup> Formation of long-range-ordered nanocrystal superlattices on silicon nitride substrates Lin XM, Jaeger HM, Sorensen CM, Klabunde KJ, (2001) J. Phys. Chem.. B 105 (17): 3353-3357  
Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies Murray CB, Kagan CR, Bawendi MG, (2000), Ann. Rev. Mat. Sc. 30, 545-610.  
Three-dimensional hexagonal close-packed superlattice of passivated Ag nanocrystals, Harfenist SA, Wang ZL, Whetten RL, Vezmar I, Alvarez MM (1997) adv. Mat. 9 (10): 817



# **Travaux de Recherche**



# Travaux de recherche

## Thème 1

### NANOPARTICULES : SYNTHÈSE COLLOÏDALE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

#### ***I. Nanoparticules de métaux et de semi-conducteurs***

En général, les propriétés physiques d'un matériau sont très peu dépendantes sa taille, et les théories de physique du solide se contentent souvent de considérer ses dimensions comme infinies. Cependant, lorsque l'on considère des tailles de plus en plus petites jusqu'à atteindre la gamme nanométrique, on peut observer des changements parfois spectaculaires des propriétés optiques et électroniques. C'est le cas en particulier des métaux et des semi-conducteurs pour lesquels, au début des années 90, la compréhension quantitative des effets de taille était un sujet en plein essor motivé à la fois par une problématique fondamentale de physique du solide, mais aussi par des perspectives intéressantes d'application en optique non-linéaire d'ordre 3.<sup>32</sup> Cependant, la confrontation indispensable entre les prédictions théoriques et les mesures expérimentales nécessitait de disposer de matériaux bien contrôlés. Dès lors, l'avancée des recherches était limitée par la mise au point de procédés de fabrication plus performants, permettant un bon contrôle des différents paramètres gouvernant les propriétés optiques des nanocristaux : composition chimique, taille, distribution en taille et état de surface.

Lors de mon arrivée en thèse, les compétences acquises au laboratoire sur la chimie par voie sol-gel, et notamment sur la synthèse de matrices transparentes de bonne qualité, permettaient d'envisager des applications pour la synthèse de matériaux composites gels/particules. En particulier, les particules pouvaient être préparées par des techniques de chimie des colloïdes, puis incorporées dans une deuxième étape au sol précurseur de la matrice transparente finale. Ce procédé, relativement souple par les techniques chimiques qu'il permettait d'utiliser, a été étudié en particulier dans le cas de nanoparticules de métaux (Ag, Au) et de chalcogénures (CdS, PbS). En conservant l'objectif d'élaborer des matériaux composites, c'est finalement la synthèse colloïdale des particules qui a constitué l'essentiel de mes recherches.

#### ***Synthèse de nanoparticules métalliques par radiolyse (1990-1992)***

Collaboration: M-O Delcourt et M. Mostofavi, laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements, Université Paris XI

Pour des raisons liées au libre parcours moyen des électrons dans ces matériaux, l'argent et l'or sont, avec le cuivre, les seuls métaux qui présentent des effets optiques particuliers dans le visible pour des petites tailles de particules. Ces effets dépendent de la taille des particules mais aussi beaucoup de leur forme, si bien que l'absorption optique des colloïdes donne des renseignements assez précis sur la morphologie des particules.<sup>33</sup>

Dans le cadre de la première moitié de ma thèse, j'ai étudié la fabrication de colloïdes d'argent et d'or, obtenus par réduction radiolytique des sels de départ. L'utilisation de cette méthode, qui nécessite l'accès à une source de rayonnement gamma, a été rendue possible par une collaboration avec le laboratoire de Physico-chimie des Rayonnements d'Orsay. Notre but était d'obtenir une solution colloïdale de nanoparticules de taille variable, avec une distribution la plus étroite possible, et pouvant ultérieurement être incorporée dans des matrices sol-gel.

La technique de radiolyse consiste à irradier des solutions avec une source de rayonnement ionisant (électrons, rayons  $\gamma$ ), afin de créer des radicaux très réactifs qui, dans notre cas, vont

<sup>32</sup> C. Flytzanis, F. Hache, M-C. Klein, D. Ricard, P. Roussignol, Progress in Optics XXIX, Ed. E. Wolf, Elsevier Science Publisher B.V.

<sup>33</sup> S. Link, M-A. El Sayed, J. Phys. Chem. B 103, 8410 (1999)

permettre la réduction de sels métalliques. L'avantage de cette méthode réside notamment dans le très grand pouvoir de pénétration du rayonnement dans la solution, qui permet une nucléation homogène dans tout le volume. Comme toute synthèse de colloïdes, la stabilisation des particules est un problème majeur, qui ne peut être résolu sur ces systèmes que par complexation de surface avec une molécule adaptée. Notre but d'incorporer ultérieurement les particules dans une matrice sol-gel nous a fait éviter l'utilisation de polymères, pourtant très utilisés dans le domaine, pour préférer des alcoxydes fonctionnalisés, notamment des dérivés de l'éthylènediamine. Nous avons ainsi pu mettre au point la synthèse de particules dont la taille pouvait être réglée dans la gamme 1 à 6 nm en jouant sur la dose d'irradiation des solutions.<sup>34</sup>

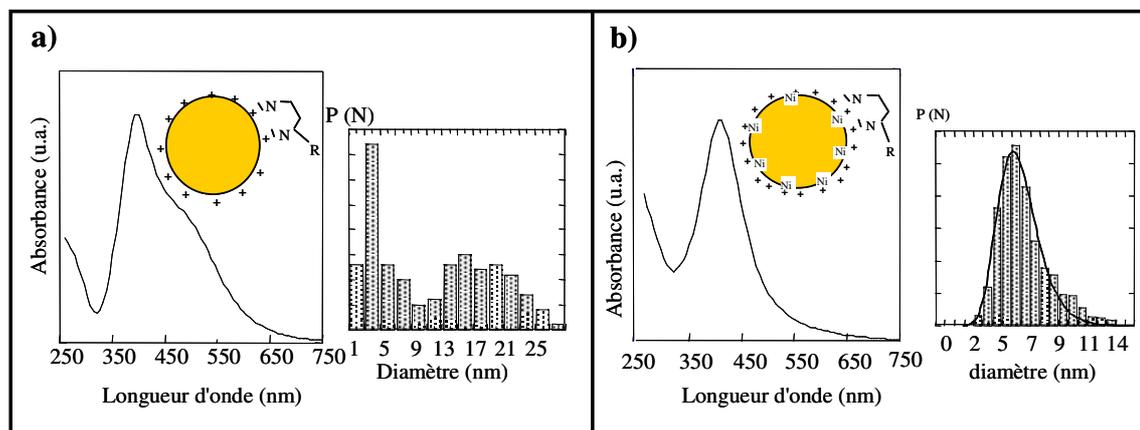


Figure 1 : spectres d'absorption et distributions en taille de nanoparticules d'argent élaborées par radiolyse en présence(a) ou non (b) d'ions nickel.

Dans le cas de l'argent, la distribution en taille des particules a été fortement améliorée en ajoutant des ions nickel, qui ne jouent pas de rôle dans les processus de réduction mais possèdent une forte affinité avec la surface des particules permettant la formation de complexes stables avec l'agent complexant de surface. On peut noter que cette idée, qui consiste à utiliser l'adsorption de cations « neutres » pour augmenter la complexation de surface des nanoparticules, fut exploitée ensuite sur d'autres systèmes comme le sulfure de plomb.

### **Nanoparticules de semi-conducteurs : Le sulfure de cadmium CdS (1992-1996)**

C. Train, Stage de DEA en Sciences des Matériaux

G. Counio, Doctorat de l'École Polytechnique (bourse DGA).

Collaboration : M. Gandais, C. Ricolleau, Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Universités Paris VI et VII  
M. Chamorro, Laboratoire de Physique des Solides, Universités Paris VI et VII

L'étude de la synthèse de nanoparticules de CdS constitue une étape importante de mon parcours. Ce système, qui a fait l'objet avec CdSe de beaucoup de travaux dans la communauté internationale, peut en effet être considéré comme un composé modèle et il ne fait aucun doute que les résultats obtenus sont encore aujourd'hui ce qui peut se faire de mieux en matière de synthèse colloïdale de nanoparticules.<sup>35,36</sup> Ils ont ainsi permis de dégager des principes de synthèse qui ont par la suite été étendus à beaucoup d'autres composés.<sup>37</sup>

La spécificité de mon travail résulte essentiellement dans la volonté d'utiliser les nanoparticules pour faire des matériaux sans s'arrêter uniquement à la fabrication des colloïdes. Ceci a nécessité

<sup>34</sup> **Complexed metal clusters in Organically Modified oxide matrices** T. Gacoin, F. Chaput, J.P. Boilot, G. Jaskierowicz, Chem. Mat. 5, 8, 1150-1156 (1993)

<sup>35</sup> A. Eychmuller, J. Phys. Chem. B 104, 6514 (2000)

<sup>36</sup> C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, J. Am. Chem. Soc. 115, 8706 (1995).

<sup>37</sup> Par exemple : E.V. Shevchenko, D. Talapin, A.L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller J. Am. Chem. Soc. 124, 38, 11480 (2002)

de développer de nouvelles techniques de synthèse ou d'adapter des protocoles déjà connus. Un gros effort a été fait en ce qui concerne le greffage de molécules à la surface des particules. Ce travail a été à la base du développement de matériaux bien contrôlés, sur lesquels des caractérisations spectroscopiques pointues ont pu être mises en œuvre.

#### TECHNIQUES DE SYNTHÈSE DES NANOPARTICULES

La réaction de précipitation du CdS à partir de sels est banale. Toute la difficulté consiste évidemment à contrôler la taille et la dispersion des particules. Une première stratégie a consisté à effectuer la précipitation en présence de thiols RSH, la nature du radical R étant choisie en fonction du milieu de dispersion voulu. Cette technique permet de réaliser, en une seule étape, la synthèse d'une quantité importante de particules. Cependant, la concentration en thiol nécessaire pour obtenir des solutions stables est en général trop importante pour permettre une croissance notable des particules, si bien qu'on ne peut pas faire varier la taille des particules obtenues au-delà de 2- 3 nm.

La technique de synthèse dite "en micelles inverses" permet de s'affranchir des inconvénients de la méthode précédente en effectuant la précipitation au sein des gouttelettes nanométriques d'une micro-émulsion. Dans ce milieu particulier, les particules formées sont stables bien que leur complexation de surface avec les têtes polaires du surfactant est faible. Il est donc possible de changer la taille des particules sur une gamme étendue allant de 2 à 10 nm, en jouant essentiellement sur la concentration en sels précurseurs. J'ai beaucoup étudié cette technique de synthèse qui permet -outre le bon contrôle de la taille des particules- d'envisager le greffage ultérieur de molécules organiques diverses. Une étude importante a été faite sur la structure cristalline des particules obtenues, montrant notamment un effet de taille qui est une conséquence de la prédominance de l'énergie de surface sur l'énergie de volume pour les petites particules.<sup>38</sup>

La technique par micelles inverses est intéressante car elle permet un bon contrôle de la taille des particules. Cependant, elle a montré ses limites pour certains développements de mes recherches tels que la fabrication de nanoparticules de CdMnS et l'extension du procédé sol-gel aux chalcogénures (voir ci-dessous). Il s'est alors avéré nécessaire de trouver une voie de synthèse en milieu non aqueux, permettant de fabriquer des particules de 3-4 nm de diamètre en quantité importante. Ceci m'a conduit à mettre au point un procédé original de synthèse en deux étapes. Dans un premier temps, la réaction de précipitation est effectuée dans l'éthylène glycol avec une concentration en sels de départ importante (0,2 mol.l<sup>-1</sup> au lieu de 10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup> pour la technique micelles-inverses). A l'issue de cette étape, un précipité est obtenu. Il est constitué de particules agrégées mais bien séparées les unes des autres par une complexation de surface avec l'éthylène glycol. Ce précipité est ensuite lavé puis dispersé dans du triéthylphosphate. Un recuit à 180°C permet alors de désagglomérer les particules par greffage à leur surface du phosphate, fournissant un colloïde concentré en particules dans une gamme de taille de l'ordre de 4-5 nm.

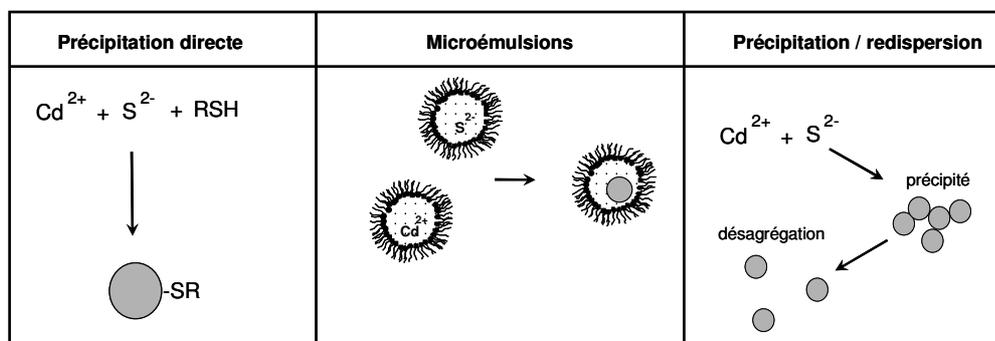


Figure 2 : représentation schématique des différents modes de synthèse de nanoparticules de CdS utilisés au cours de nos travaux

<sup>38</sup> Influence of Growth conditions on the structural properties of CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> (x=0.4 and x=1) nanocrystals C. Ricolleau, L. Audinet, M. Gandais, T. Gacoin, J.P. Boilot, M. Chamorro J. Cryst. Growth 159, 861-866 (1996)

## EFFETS DE TAILLE

Les particules obtenues ont été caractérisées par leur spectre d'absorption optique, qui met clairement en évidence les effets de confinement quantique des porteurs : décalage vers le bleu du seuil d'absorption et apparition de niveaux discrets. Ceci traduit une évolution progressive depuis un semi-conducteur classique avec une structure de bande vers un état moléculaire. Il est ainsi possible de déterminer des corrélations claires entre la taille des particules et leur seuil d'absorption, qui peuvent se modéliser relativement bien à partir des théories physiques de boîtes quantiques.

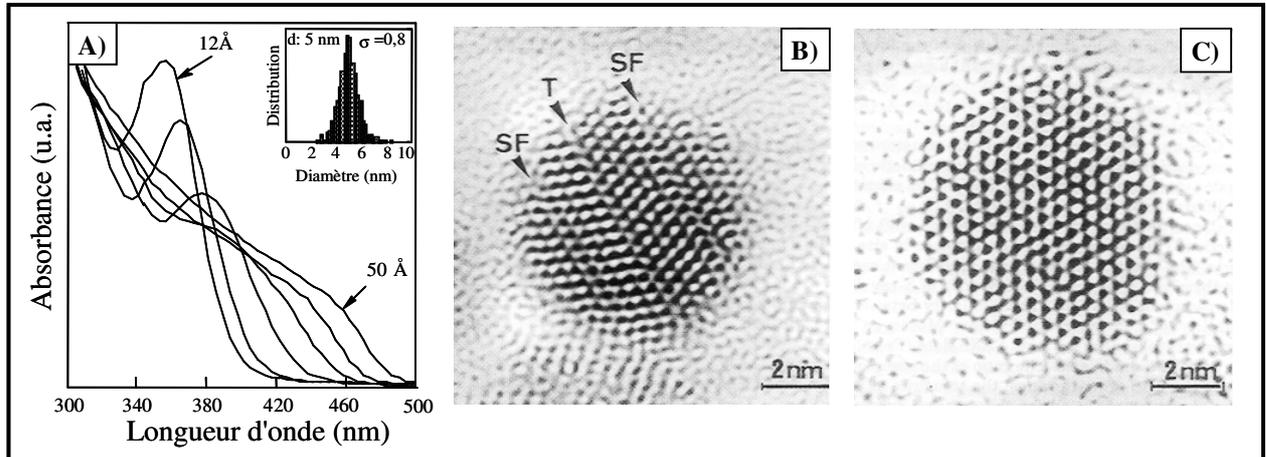


Figure 3 : A- spectres d'absorptions des colloïdes de CdS de différentes tailles montrant l'effet de confinement quantique. B- particule de structure blende présentant une macle (T) et deux fautes d'empilement (S.F.). C- particule de structure wurtzite ne présentant aucun défaut.  
Photos : C. Ricolleau, M. Gandais

L'étude des effets de taille a également portée sur la structure cristalline des particules. Les techniques de synthèses utilisées, à basse température, conduisent à des particules dont la structure cubique blende est différente de la structure la plus stable du matériau massif (Wurtzite). Dans le cadre d'une collaboration avec Madeleine Gandais du Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie (Paris VII), nous avons pu montrer que la structure des particules dépend de leur taille, une transition depuis la structure blende vers la structure wurtzite étant observée autour de 5 nm. Ce phénomène a été interprété comme résultant de la compétition entre les énergies de surface et de volume, fortement dépendante de la taille dans la gamme nanométrique.<sup>39,40</sup>

### **Nanoparticules de semi-conducteurs : le cas du sulfure de plomb (1993-1995)**

Collaboration : M. Gandais, C. Ricolleau, Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, universités Paris VI et VII  
M. Chamorro, Groupe de Physique du Solide, Universités Paris VI et Paris VII.

Le sulfure de plomb est un composé particulièrement intéressant parce que la très faible masse effective des porteurs dans le matériau massif le rend très sensible aux effets de confinement quantique. Peu d'études avaient été faites sur ce composé à l'époque où ce travail a été entrepris. Il existait cependant dans la littérature une synthèse colloïdale de nanoparticules qui présentait un spectre d'absorption très structuré, décalé de plus de 3000 nm par rapport au PbS massif. Le but initial de ce travail était simplement de remplacer le polymère utilisé pour stabiliser les particules par une molécule complexante permettant leur incorporation dans le milieu sol-gel. Pour y

<sup>39</sup> **Influence of Growth conditions on the structural properties of CdSxSe1-x (x=0.4 and x=1) nanocrystals** C. Ricolleau, L. Audinet, M. Gandais, T. Gacoin, J.P. Boilot, M. Chamorro J. Cryst. Growth 159, 861-866 (1996)

<sup>40</sup> **Optical properties and structural characteristics of semiconductor doped oxide gels** T. Gacoin, C. Train, F. Chaput, J.P. Boilot, P. Aubert, M. Gandais, Y. Wang SPIE vol. 1758, Sol Gel Optics II, 565-576 (1992)

parvenir, nous avons dû étudier le mécanisme de mûrissement des colloïdes de PbS et trouver une stratégie permettant de les stabiliser et de bien contrôler leur taille.

Les premiers essais ont montré que l'obtention de colloïdes intéressants ne pouvait se faire qu'en utilisant un sel de plomb et un agent stabilisant particuliers : le perchlorate de plomb et l'alcool polyvinylique. Cette deuxième condition ne pouvait être conservée car ce polymère n'est pas compatible avec le milieu sol-gel dans lequel les particules devaient être incorporées. Une étude détaillée a permis de montrer que le problème provenait de la difficulté de complexer la surface des particules pour en limiter la croissance. Ainsi, les colloïdes présentent effectivement un spectre structuré quelques minutes après leur synthèse, mais elles grossissent très rapidement par agrégation et mûrissement d'Ostwald : la structure du spectre disparaît et le seuil d'absorption se décale vers l'infrarouge. Une étude par microscopie électronique nous a permis de préciser le mécanisme de cette transformation : initialement sphériques (2-3 nm), les particules grossissent sous forme d'aiguilles ou de plaquettes, puis se réarrangent pour former des cubes parfaits de plusieurs dizaines de nanomètres. Toute la difficulté de cette étude a donc été de stopper cette évolution en passivant leur surface.

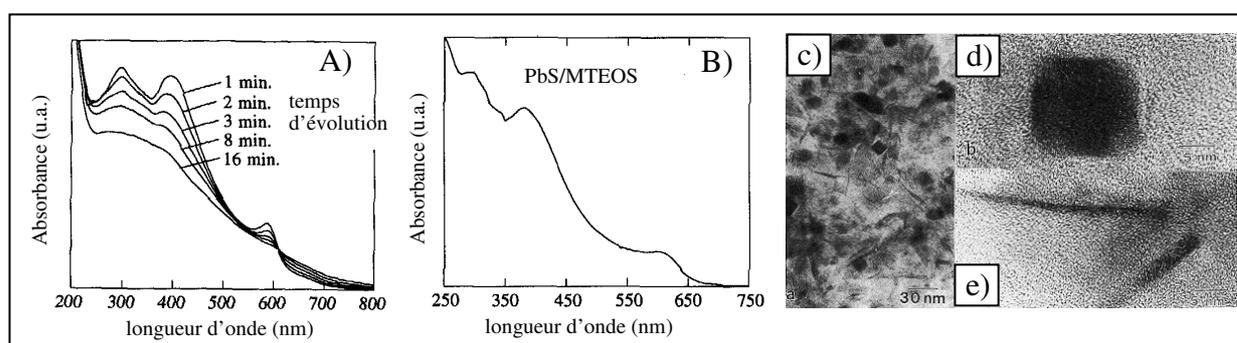


Figure 4 : A- évolution du spectre d'absorption de particules de PbS au cours de leur croissance. B- spectre de particules stabilisées et incorporées dans une matrice de silice. C,D,E- morphologie des particules

Comparé au CdS, il semble que la complexation de surface du PbS est beaucoup plus délicate, probablement à cause de sa structure cristalline (NaCl) qui conduit à des surfaces beaucoup moins polaires. Finalement, une solution efficace a été trouvée en s'inspirant du travail fait sur les particules d'argent. En effet, l'addition d'ions zinc puis de thiols dans la solution, juste après formation des particules de PbS, permet de stopper l'évolution des particules et d'obtenir des colloïdes aux propriétés optiques intéressantes. Ces particules ont pu être ensuite incorporées dans des matrices sol-gel dont les propriétés optiques ont été étudiées<sup>41,42</sup>

<sup>41</sup> **Transparent sol-gel Matrices doped with quantum sized PbS particles** T. Gacoin, J.P. Boilot, M. Gandais, C. Ricolleau, M. Chamorro Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 358, 247-252 (1995)

<sup>42</sup> **Correlation between structural and optical properties of PbS nanocrystals** C. Ricolleau, M. Gandais, T. Gacoin, J.P. Boilot J. Cryst. Growth. 166, 769-773 (1996)

## 2. Nanoparticules luminescentes

Au début des années 90, la justification des études sur les nanoparticules de semi-conducteurs reposait en grande partie sur les applications potentielles des non-linéarités optiques de ces systèmes. Ces propriétés ouvraient, en effet, des perspectives technologiques très intéressantes pour le traitement tout optique de l'information. Cependant, les premières études expérimentales ont rapidement montré qu'il était assez naïf de considérer les nanoparticules comme de simples fragments excisés du semi-conducteur massif. En particulier, la surface des particules joue un rôle prépondérant dans les processus de recombinaison des porteurs excités. Il est ainsi assez remarquable de voir un sujet changer aussi rapidement d'orientation, en partant de perspectives technologiques ambitieuses d'optique non-linéaire pour revenir vers des études, plus "modestes", des propriétés optiques linéaires et notamment de la luminescence. Ce changement de problématique nous a permis d'utiliser les compétences du laboratoire en matière de luminescence des semi-conducteurs, en particulier pour assurer un aller-retour rapide entre la synthèse et la caractérisation, facteur indispensable pour une recherche efficace.

Par ailleurs, la luminescence des nanoparticules est très fortement dépendante de leur état de surface, et les possibilités offertes par la chimie des colloïdes pour en modifier la nature est certainement un atout majeur pour cette étude. Ceci est clairement à la base du sujet sur les nanoparticules luminescentes, qui nous occupe encore aujourd'hui dans le cadre de l'étude des oxydes dopés par des terres rares.

### Propriétés optiques des nanoparticules de sulfure de cadmium (1995-1997)

Collaboration : M. Chamarro, Groupe de Physique du Solide, Universités Paris VI et Paris VII.

S'il était clair que la luminescence des nanoparticules dépend de leur état de surface, il a été difficile d'entrevoir une corrélation claire entre l'environnement chimique des particules et leur signal de luminescence. Outre nos propres mesures, de nombreux spectres de luminescence de nanoparticules de semi-conducteurs II-VI ont été publiés dans la littérature mettant en évidence de très grandes variations d'un échantillon à l'autre. Ces différences ont assez rapidement été attribuées à l'influence de l'environnement chimique des particules et notamment sur l'intensité relative des deux contributions distinctes qui sont en général observées, l'une fine et proche du seuil d'absorption, l'autre beaucoup plus large et à des énergies plus faibles.

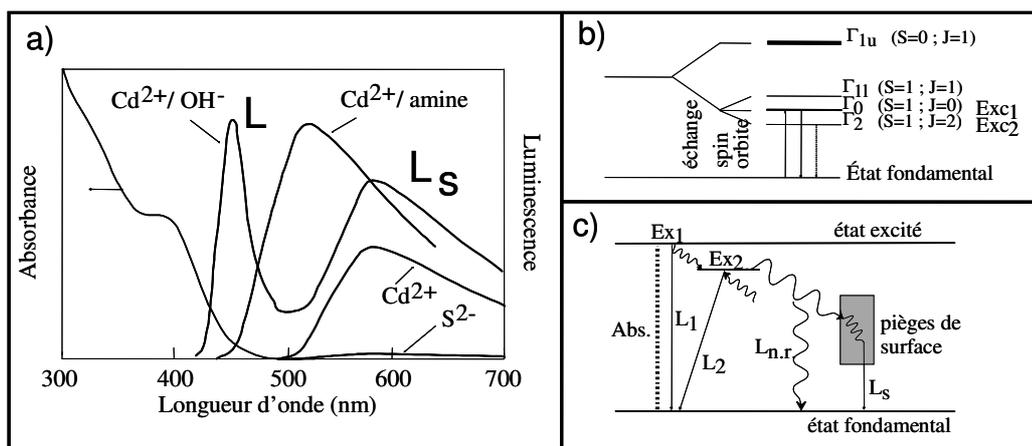


Figure 5 : a) Effet de l'environnement chimique sur les spectres de luminescence de nanoparticules de CdS. b) Schéma des niveaux excités, c) mécanisme d'émission

L'interprétation de la forme de ces spectres a fait l'objet d'une étude poussée.<sup>43</sup> Une première explication a été donnée en attribuant le pic L à la recombinaison directe bande à bande des porteurs excités et la bande large  $L_S$  à la recombinaison des porteurs après leur piégeage sur des défauts de surface. Une troisième contribution à la relaxation concerne les voies non-radiatives de recombinaison sur la surface, responsables du faible rendement quantique (de l'ordre de 0,1%) des nanoparticules. Des expériences plus fines ont mis en évidence un mécanisme plus complexe de la recombinaison "intrinsèque", qui fait intervenir des niveaux excités dont la nature a pu être identifiée par des calculs quantiques (équipe de M. Lannoo, à Lille). Ceci a permis de montrer que le premier état excité ( $\Gamma_2$ ) présente une transition interdite vers l'état fondamental, ce qui augmente son temps de vie. L'exciton étant délocalisé, ce temps de vie important augmente la probabilité de piégeage des porteurs sur la surface ce qui explique les faibles rendements des particules et la prédominance de l'émission  $L_S$ .

### **Hétérostructures coeur/coquille : CdS/ZnS et CdSe/ZnS (1996-1998;2002-2003)**

G. Counio, thèse de doctorat de l'École Polytechnique, financement DGA.

Collaboration : C. Ricolleau - M. Gandais, Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Universités Paris VII

M; Dahan, laboratoire Kastler-Brossel, Ecole Normale Supérieure, V. Marchi, Université de Rennes.

Une première stratégie d'amélioration des propriétés de luminescence consiste à passiver la surface des particules pour augmenter l'énergie des niveaux de piège. Cette méthode, mise en œuvre depuis longtemps sur les semi-conducteurs massifs, consiste à faire croître en épitaxie une couche d'un autre semi-conducteur, de gap et de structure appropriée. Cette stratégie est particulièrement efficace. Elle assure d'une part une passivation optimale en terme de taux de couverture. D'autre part, elle permet le confinement des porteurs dans la masse du substrat en limitant l'extension de leur fonction d'onde sur la surface. Il revient aux équipes américaines des anciens étudiants de L. Brus (Bell labs) d'avoir montré la faisabilité de cette stratégie en élaborant des hétérostructures coeur/coquille du type CdSe/ZnS.

Avec C. Ricolleau, nous nous sommes focalisé sur le système CdS/ZnS élaboré par micelles inverses. Le principe de la synthèse des hétérostructures est relativement simple : il consiste à ajouter successivement des ions zinc et sulfures dans une suspension colloïdale de nanoparticules de CdS. La croissance en épitaxie sur ces particules de la couche de ZnS nécessite de se placer dans des conditions où la nucléation hétérogène sur la surface du CdS est favorisée par rapport à la nucléation homogène de particules isolées. Pour cela, l'ajout des précurseurs est fait de manière très lente à partir de solutions diluées.

L'essentiel du travail a consisté à caractériser les structures formées, notamment par microscopie électronique haute résolution. Les observations sont rendues particulièrement difficiles par le fait que la couche de ZnS présente une faible différence de densité électronique par rapport au CdS et que sa structure cristalline est identique. Nous avons néanmoins pu mettre en évidence la formation de l'hétérostructure (ce qui n'avait jamais été fait clairement par les autres équipes), la couche de ZnS adoptant la même structure que la particule de CdS : blende ou würtzite selon leur taille. Par ailleurs, nous avons pu montrer que des défauts cristallins, notamment des dislocations, permettaient au réseau du ZnS de relaxer les contraintes -dues à la différence de paramètres par rapport au CdS- qui deviennent trop fortes au-delà d'environ 7 monocouches.<sup>44,45</sup>

---

<sup>43</sup> **Mixing of Coulomb and spin-orbit effects in small semiconductor quantum dots**, M. Chamarro, M. Dib, V. Voliotis, A. Filoramo, C. Guenaud, P. Roussignol, T. Gacoin, J.P. Boilot, C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo Phys. Rev. B 57 (7) 3729-3732 (1998)

<sup>44</sup> **Epitaxial growth of ZnS on CdS in CdS/ZnS nanostructures** Ricolleau, C.; Audinet, L.; Gandais, M.; Gacoin, T. Thin Solid Films (1998), 336(1,2), 213-217

<sup>45</sup> **Structural properties of coated nanoparticles : the CdS/ZnS nanostructure**, L. Audinet, C. Ricolleau, M. Gandais, T. Gacoin, J-P. Boilot, P.A. Buffat Phil. Mag. A, 79(10) 2379-2396 (1999).

Les résultats en optique ont cependant été décevants, certainement parce que les structures de bandes relatives du CdS et du ZnS ne sont pas parfaitement adaptées. Les résultats décrits dans la littérature sur le système CdSe/ZnS ont quant à eux donné des résultats spectaculaires, que nous avons pu reproduire en collaboration avec Maxime Dahan (ENS). Il faut toutefois noter que, outre la coquille de ZnS, l'efficacité de luminescence de ce système résulte également du milieu de dispersion organique (contrairement aux synthèses que nous avons étudiées). Le passage dans l'eau des nanoparticules de CdSe/ZnS se traduit par une diminution significative de leur rendement de luminescence (typiquement de 50% à 15%), ce qui montre les limites du traitement de passivation par ZnS qui ne permet pas un confinement parfait des porteurs dans le cœur.

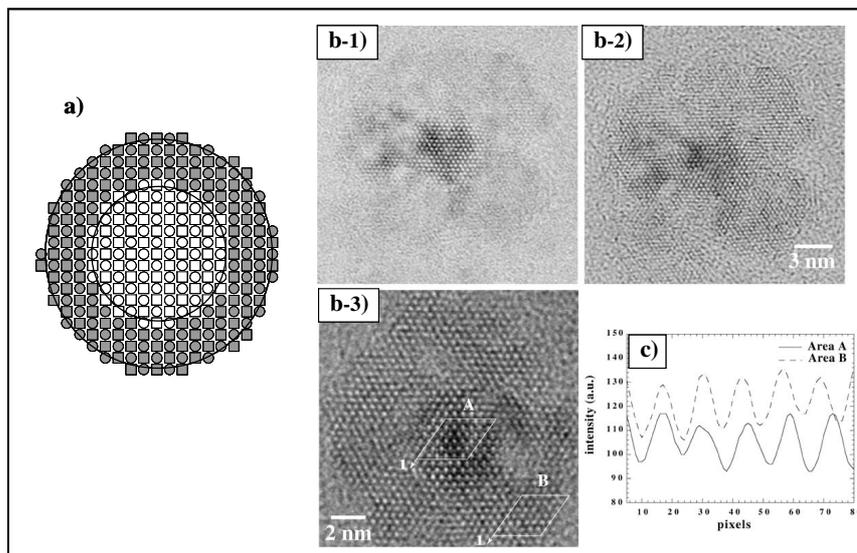


Figure 6 : (a) Représentation schématique de l'hétérostructure coeur/coquille, (b1-3) images de microscopie électronique haute résolution prises avec différentes conditions de défocalisation. (c) profil de densité électronique montrant la différence de paramètre cristallin entre CdS et ZnS (zone A et B de l'image b-3).  
Photos : L. Audinet, C. Ricolleau

### **Sulfure de cadmium dopé par des ions manganèse (1996-1998)**

G. Counio (X), thèse de doctorat de l'École Polytechnique

C. Favre-Nicolin (ENSCP), DEA de Sciences des Matériaux.

Collaboration : S. Esnouf, laboratoire de physique de la matière condensée - M. Chamarro, Groupe de Physique du Solide, Universités Paris VI et Paris VII - D.M. Hoffman, B.K. Meyer, Justus Liebig Universität, Giessen (Allemagne)

La deuxième stratégie d'amélioration de la luminescence des nanoparticules de CdS consiste à transférer l'excitation des porteurs sur des ions luminescents avant leur piégeage en surface. Nous nous sommes ainsi intéressés au dopage par des ions manganèse, qui pouvaient par ailleurs induire des effets magnéto-optiques intéressants liés au recouvrement des fonctions d'onde de la bande de conduction avec les électrons d de cet ion.'

Le dopage des nanoparticules de CdS par des ions manganèse n'est pas un problème aussi simple qu'on aurait pu le penser. Les premières synthèses que nous avons réalisées, par simple co-précipitation des sulfures de cadmium et de manganèse ont permis d'obtenir des nanoparticules ne contenant qu'une faible quantité de manganèse (moins de 1% atomique). Néanmoins, ces particules présentaient une luminescence intense (rendement de 20%), avec une signature spectroscopique caractéristique de la transition  ${}^4T_1 - {}^6A_1$  des électrons d du manganèse.

Ainsi se trouvait validé le principe du transfert de l'excitation sur le manganèse avant leur piégeage sur la surface.<sup>46</sup>

Par la suite, un gros travail de synthèse a été entrepris dans le cadre de la thèse de Guillaume Counio pour augmenter l'efficacité d'incorporation du manganèse. La difficulté provient essentiellement des propriétés chimiques différentes du manganèse par rapport à celles des ions cadmium, notamment en terme de solubilité des sulfures et de constantes de complexation. Par ailleurs, la détermination précise de la teneur en ions manganèse qui est effectivement en solution solide dans CdS est également délicate. Il est nécessaire en particulier de bien distinguer ceux des ions manganèse qui sont dans CdS de ceux adsorbés sur la surface, sous forme de MnS ou de sels résiduels. Pour cela, un gros effort a été fait, notamment en utilisant la RPE avec l'aide de Stéphane Esnouf, stagiaire post-doctoral et spécialiste du domaine. Ces études ont montré que le problème d'incorporation du manganèse lors de la synthèse par micelles inverses est lié à leur forte interaction avec la tête polaire du surfactant. Nous avons donc recherché d'autres modes de fabrication, et avons mis au point la synthèse de nanoparticules par coprécipitation en milieu éthylèneglycol puis redispersion dans le triéthylphosphate (voir les synthèse de CdS ci-dessus). L'incorporation du manganèse s'est révélée nettement plus efficace dans ces conditions, avec des concentrations pouvant atteindre 5% molaire de manganèse en solution solide dans les nanoparticules de CdS.<sup>47</sup>

L'étude des propriétés de luminescence des particules obtenues a permis d'observer des variations significatives des spectres d'émission en fonction de la teneur en manganèse, avec un optimum de rendement de luminescence de 20% lorsqu'il n'y a qu'un manganèse par particule. Après avoir compris qu'il y a toujours une distribution du nombre d'ions manganèse dans les nanoparticules d'un même échantillon, nous avons pu établir que le signal de luminescence varie selon qu'ils sont isolés ou en interaction de deuxièmes voisins. L'analyse statistique de la répartition des ions dans les particules nous a ainsi permis de montrer que les particules ne contenant qu'un ion manganèse ont un rendement de plus de 60%. Ceci confirme que le transfert de l'excitation depuis les états excités de la nanoparticule vers l'ion manganèse est très rapide et particulièrement efficace pour court-circuiter le piégeage des porteurs sur la surface.

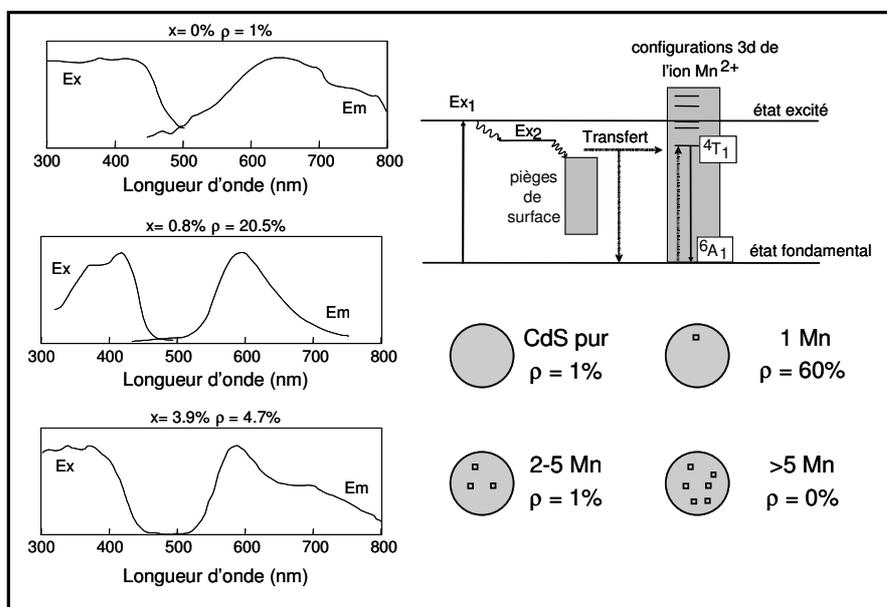


Figure 7 : propriétés de luminescence des nanoparticules de CdS dopées au manganèse

<sup>46</sup> CdS:Mn nanocrystals in transparent xerogel matrices: synthesis and luminescent properties, G. Counio, S. Esnouf, T. Gacoin, J.P. Boilot J. Phys. Chem. 100(51), 1996, 20021-20026

<sup>47</sup> Synthesis and photoluminescence of Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S nanocrystals G. Counio, T. Gacoin, J.P. Boilot J. Phys. Chem. B (1998), 102(27), 5257-5260

La synthèse étant mise au point et les propriétés optiques des nanoparticules étant bien comprises, des expériences de magnéto-optique ont été entreprises dans le cadre d'une collaboration avec l'université de Giessen (Allemagne). Le mélange partiel entre les orbitales d du manganèse et la fonction d'onde des électrons de conduction devait conduire à un effet Zeeman exalté, qui se traduit par un fort dichroïsme circulaire. Cet effet a pu être mis en évidence pour la première fois sur nos échantillons, ouvrant la voie de l'étude de l'effet Faraday sur des systèmes nanométriques.<sup>48</sup>

### **Des sulfures aux oxydes : $YVO_4:Eu$ , $LaPO_4$ (1999-2003)**

A. Huignard, thèse de doctorat de l'École Polytechnique (financement DGA)

V. Buissette, thèse de doctorat de l'École Polytechnique (financement Cifre Rhodia)

Collaborations : B. Viana, Laboratoire de Chimie Appliquée de l'État Solide, ENSCP;

A-C. Franville, laboratoire des Composés Inorganiques, Clermont-Ferrand

Le travail important sur les nanoparticules de CdS dopées au manganèse a permis d'obtenir des rendements de luminescence suffisamment importants pour pouvoir envisager d'exploiter cette propriété pour elle-même et non plus simplement pour contrôler les voies de désexcitation des porteurs pour l'optique non-linéaire. Les nanoparticules luminescentes peuvent en effet trouver des applications intéressantes pour diverses technologies comme la réalisation de luminophores pour les écrans plats, l'optique intégrée, les dispositifs électroluminescents ou les sondes biologiques. Nous avons donc décidé en 1998 de nous engager dans une voie de recherche basée sur la synthèse de nanoparticules luminescentes, et nous nous sommes focalisés sur le cas des oxydes dopés par des ions terres rares. Ces systèmes étaient alors pratiquement pas décrits dans la littérature, alors que les matériaux massifs sont connus pour être d'excellents luminophores. Après une étude préliminaire, notre choix s'est porté sur l'étude particulière de nanoparticules de vanadate d'yttrium dopées avec des ions europium. C'est un luminophore efficace bien connu et qui peut être obtenu sous forme cristallisée par des réactions de précipitation en solution.

La thèse d'Arnaud Huignard a consisté à mettre au point la synthèse colloïdale de ces particules. Les rendements de luminescence des particules qu'il a obtenues sont de l'ordre de 20%, ce qui les place parmi les meilleures particules luminescentes en milieu aqueux (le rendement des nanoparticules de CdSe/ZnS transférées dans l'eau est du même ordre de grandeur). Nous avons cherché à comprendre néanmoins pourquoi ce rendement est inférieur à celui du matériau massif (70%) et des expériences originales ont permis de mettre en évidence des effets de surface et de distorsions du réseau cristallin. Ce travail s'est poursuivi dans le cadre de la thèse de Valérie Buissette, qui s'est intéressée au cas des nanoparticules de phosphate de lanthane contenant des ions cérium et terbium émettant dans le bleu et le vert, avec pour objectif d'élaborer des films minces composites luminescents dans le blanc grâce à la combinaison de nanoparticules émettant dans les trois couleurs fondamentales rouge, vert et bleu.

### SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES DE $YVO_4:Eu$

Deux techniques de synthèse de nanoparticules de  $YVO_4$  ont été mises au point, en partant de précurseurs dissous en solution aqueuse.<sup>49,50</sup> La plus performante consiste à précipiter dans un premier temps du citrate d'yttrium puis d'ajouter le sel de vanadate. Un travail a été fait afin d'étudier les conditions optimales de formation des nanoparticules, notamment en jouant sur les rapports molaires citrate/yttrium et vanadate/yttrium, ainsi que sur le pH. Le mécanisme de

<sup>48</sup> **Giant internal magnetic field in Mn doped nanocrystal quantum dots**, D.M. Hoffman, B.K. Meyer, A.I. Ekimov, I.A. Merkulov, Al.L. Efros, M. Rosen, G. Couston, T. Gacoin, J-P. Boilot Solid State Communication 114, 547-550 (2000).

<sup>49</sup> **Synthesis and luminescent properties of colloidal  $YVO_4:Eu$  phosphors**, A. Huignard, T. Gacoin, J-P. Boilot Chem. Mat. 12(4) 1090-1094 (2000).

<sup>50</sup> **Synthesis and characterization of  $YVO_4:Eu$  colloids**, Huignard, V. Buissette, G. Laurent, T. Gacoin, J-P. Boilot Chem. Mat. 14, 2264 (2002)

formation des particules a été étudié, notamment par RMN du vanadium, ce qui a montré que la formation des particules est activée thermiquement et intervient par décomposition d'un complexe précurseur de structure polymérique.

Les nanoparticules obtenues peuvent être dopées sur une grande plage de concentration par un grand nombre de terres rares, notamment Eu, Nd, Yb, Er ou Ho. Elles sont très bien dispersées, avec une taille comprise entre 5 et 40 nm et les concentrations des solutions colloïdales peuvent atteindre 400 g/L.

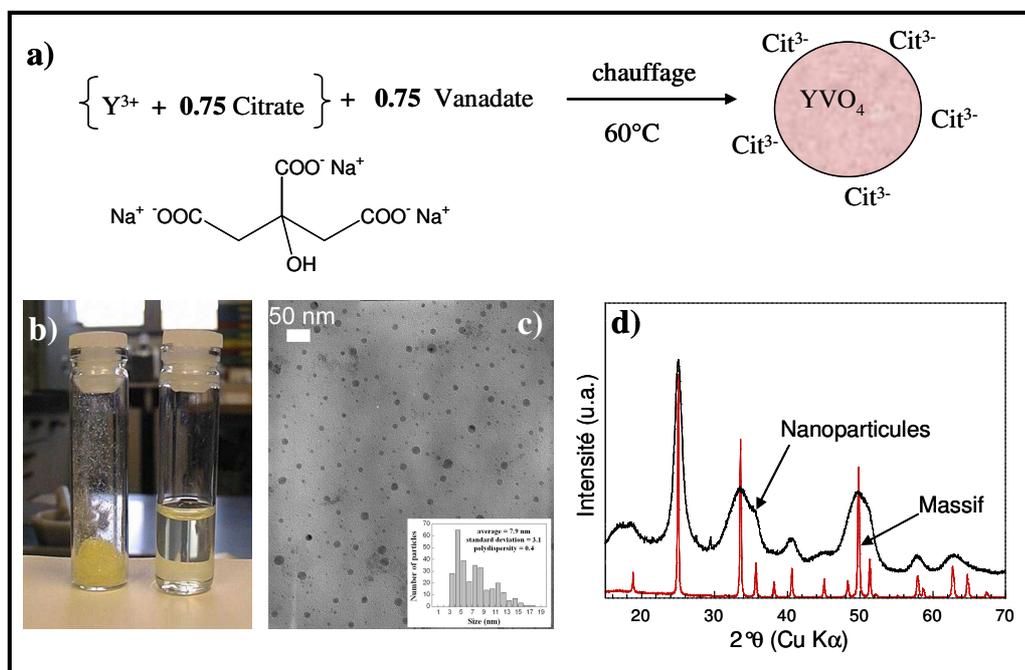


Figure 8 : (a) Principe de la synthèse de nanoparticules de vanadate (b) photo d'une poudre de particule et de sa redispersion dans l'eau (c) cliché de microscopie électronique en transmission (d) diagramme de diffraction des rayons X d'une poudre de particule et du même composé massif.

#### PROPRIÉTÉS DE LUMINESCENCE DES NANOPARTICULES DE $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ .<sup>51</sup>

Nous avons ensuite entrepris l'étude des propriétés optiques des nanoparticules obtenues, en comparaison notamment avec celles des matériaux massifs de même composition. Différents ions terres rares ont pu être incorporés (Nd, Yb, Er),<sup>52</sup> mais nous nous sommes intéressés essentiellement au cas de l'euporium, qui est relativement sensible aux effets structuraux et chimiques susceptibles d'influencer les propriétés des nanoparticules.

Les spectres d'émission des colloïdes sont globalement identiques à ceux des matériaux massifs, avec pour seule différence une largeur des transitions un peu plus importante, signe d'une distribution de champ cristallin associée à des distorsions du réseau. En revanche, on note des différences notables en ce qui concerne les rendements quantiques, puisque les nanoparticules colloïdales ont un rendement maximal de 20% pour un taux optimum d'euporium de 15 à 30%, alors qu'un rendement de 70% est obtenu pour de la poudre classique haute température avec un taux d'euporium optimal de 5%.

<sup>51</sup> **Emission processes in  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  nanoparticles** A. Huignard, V. Buissette, A-C. Franville, T. Gacoin, J-P. Boilot J. Phys. Chem. B 107, 6754 (2003)

<sup>52</sup> **Luminescence properties of  $\text{YVO}_4:\text{Ln}$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Yb}, \text{Yb}:\text{Er}$ ) nanoparticles** V. Buissette, A. Huignard, T. Gacoin, J-P. Boilot, P. Aschehoug, B. Viana Surface Science 444, 532-535 (2003)

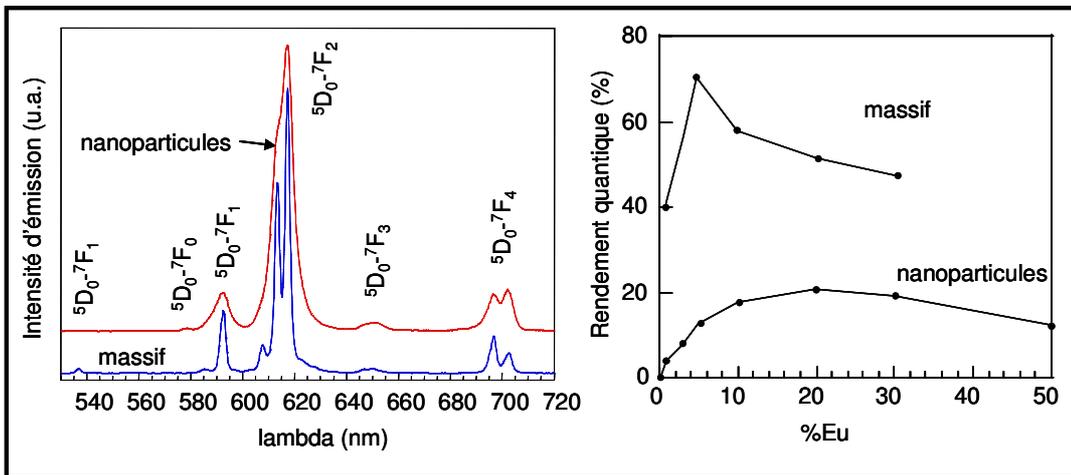


Figure 9 : comparaison des spectres d'émission de nanoparticules de YVO4 :Eu (5%) et du matériau massif de même composition, et courbes de rendement d'émission en fonction de la teneurs en ions europium.

Différentes expériences ont été menées pour comprendre l'origine de l'altération des propriétés des particules :

- le transfert des particules dans l'eau lourde permet d'augmenter les rendements de luminescence de manière significative (figure 10). Cet effet, classique dans les complexes de terres rares, montre qu'une fraction des ions europium des particules est désexcitée de manière non-radiative par l'intermédiaire des niveaux vibrationnels d'hydroxyles de surface. La deutération permet de diminuer la probabilité de transfert énergétique, ce qui conduit à l'augmentation observée de rendement d'émission.

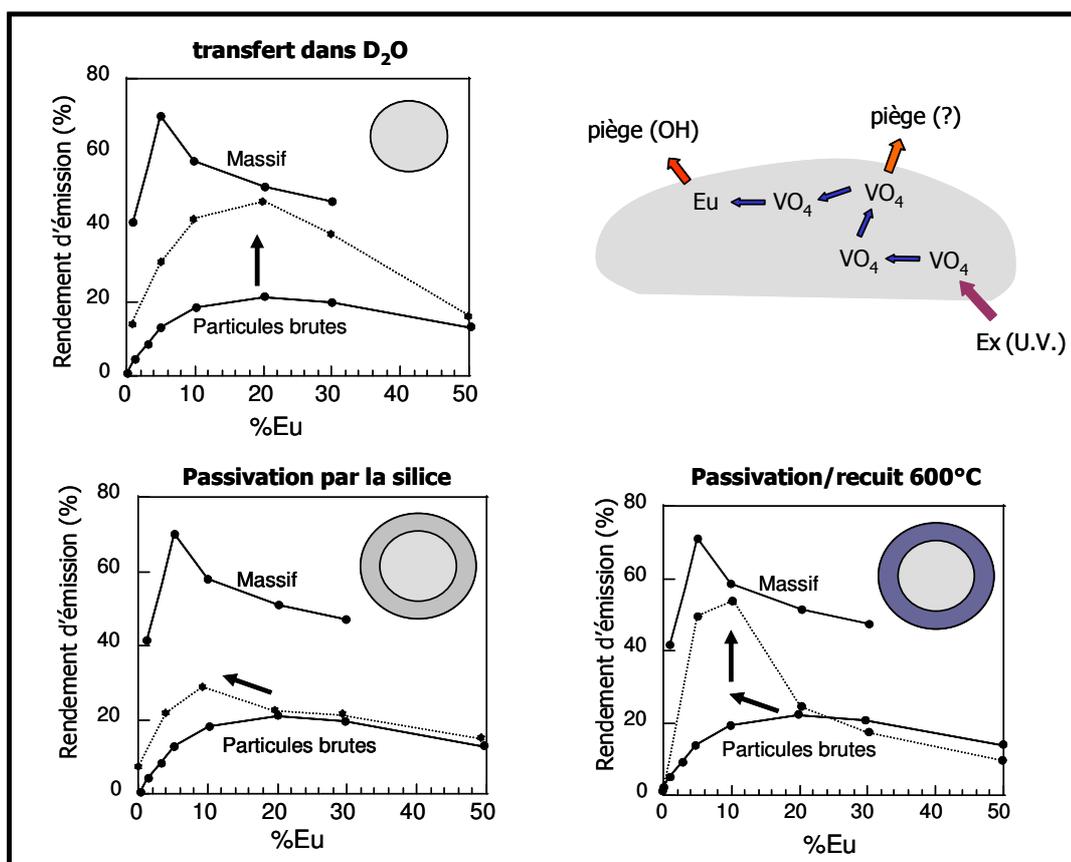


Figure 10 : influence de différents traitements chimiques sur l'allure de courbes de rendement en fonction de la teneur en europium des nanoparticules, description schématique des sources d'extinctions.

- L'optimum de concentration en ions europium reste, même après deutération, considérablement plus élevé que dans le matériau massif. Cela traduit une altération des processus de transferts énergétiques dans le sous réseau des vanadates. Ceux-ci sont responsables de l'allure de la courbe de rendement d'émission du matériau massif en fonction du taux d'europium avec un optimum autour de 5% (la baisse de rendement pour des concentration plus élevées est liée à l'effet d'extinction de concentration, classique pour les terres rares luminescentes). L'enrobage des particules par une coquille de silane a permis d'observer une légère augmentation de rendement, mais surtout une diminution de l'optimum de concentration en ions europium, qui se trouve ainsi plus proche de celui du massif. On en déduit que l'altération des transferts énergétiques entre les vanadates est liée à une désexcitation induite par des espèces de surface. Ces espèces, qui pourraient être des vanadium IV, semblent éliminées lors de l'enrobage des particules par une fine couche de silane.

- le traitement thermique des particules silicatées à 600 °C permet d'obtenir des particules dont les rendements d'émission sont relativement proches du massif. L'enrobage de silice évite la désexcitation des groupements vanadates, alors que la déshydratation thermique élimine les groupements hydroxyles de surface, responsables de l'extinction des ions europium. Effectué sur des poudres, ce type de traitement thermique ne permet pas de redisperser les particules, mais il peut être effectué sur des couches minces sans en altérer la transparence.

Les expériences de recuit ont également été menées dans le but de mieux comprendre l'origine des contraintes responsables de l'élargissement observé des raies d'émission des nanoparticules. Pour séparer les effets liés au recuit de ceux liés à la croissance des nanoparticules, ces expériences ont été faites à la fois sur une poudre de nanoparticules brutes et sur une poudre de nanoparticules enrobées par de la silice. On constate que jusqu'à 600 °C, la longueur de cohérence cristalline des nanoparticules enrobées reste inchangée, alors qu'une croissance est observée pour les particules brutes à partir de 450 °C.

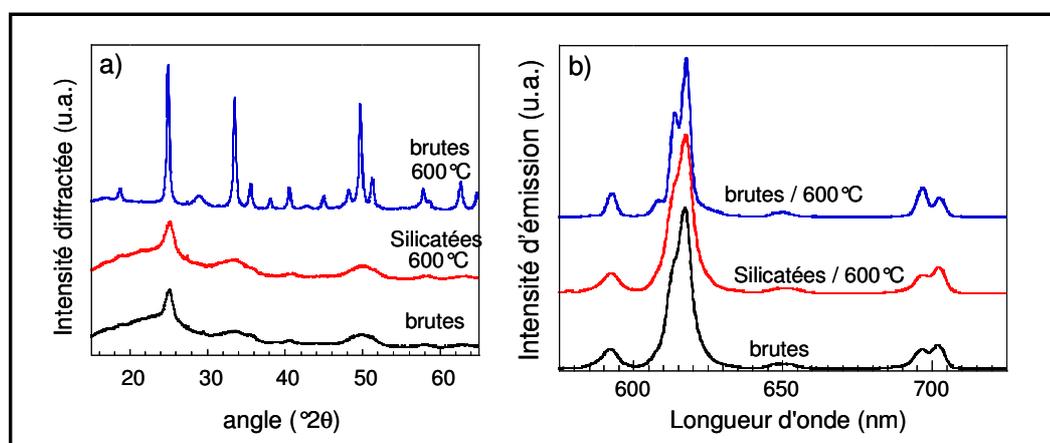


Figure 11 : Diagramme de diffraction des rayons X et évolution du spectre d'émission avant et après traitement à 600 °C de nanoparticules de vanadate brutes ou enrobées de silice.

L'étude des propriétés optiques des deux types de poudres après recuits montrent que les raies d'émission gardent la même largeur pour les particules silicatées jusqu'à 600 °C, alors qu'elles commencent à s'affiner dès 450 °C dans le cas des particules brutes en même temps que leur longueur de cohérence augmente. On en conclut que les contraintes qui limitent les propriétés d'émission des nanoparticules résultent directement de leur petite taille, et non du procédé de synthèse basse température qui a été utilisé pour leur fabrication. Ces contraintes pourraient être engendrées par des distorsions à la surface des cristallites, dont les effets se propagent dans leur volume.

Le phosphate de lanthane est connu pour être un luminophore vert particulièrement efficace lorsqu'il est dopé avec des ions cérium et terbium. Le mécanisme de luminescence est similaire à celui des vanadates, mis à part que ce sont les ions cérium, et non les phosphates de la matrice qui jouent le rôle de sensibilisateurs dans le cas d'une excitation dans l'UV: ils absorbent la lumière, et des transferts énergétiques entre les ions cérium amènent l'excitation jusqu'aux ions terbium qui émettent dans le vert.

La synthèse mise au point par V. Buissette repose sur une réaction de précipitation entre les sels d'ions lanthanides et le tripolyphosphate de sodium. Ce composé joue à la fois le rôle de précurseur des ions phosphates et d'agent complexant de la surface des particules pour contrôler leur croissance et leur état de dispersion. La formation des particules intervient par mûrissement à 90°C du mélange initial. Elle est gouvernée par la cinétique d'hydrolyse du tripolyphosphate. Le suivi de la réaction a été fait par RMN du  $^{31}\text{P}$ , et par spectroscopie des ions lanthanides. En particulier, l'incorporation des ions cérium et terbium dans la matrice de phosphate a pu être suivie en mesurant le spectre d'absorption des ions cérium, qui est sensible à son environnement (transition 4f-5d), et l'intensité d'émission de l'ion terbium qui est excité par transfert énergétique depuis les ions cérium. Dans ce dernier cas, la formation de la phase cristalline conduit à une diminution des distances entre les ions cérium et terbium, et donc une augmentation de la luminescence verte.

La caractérisation structurale des particules a montré qu'elle était bien cristallisées, mais avec une phase hydratée de type rabdophane ( $\text{LaPO}_4, 0,7 \text{ H}_2\text{O}$ ) qui est donc différente de la phase monazite du luminophore massif non hydraté ( $\text{LaPO}_4$ ). Les analyses par diffusion de la lumière, et les observations en microscopie électronique ont permis de montrer que ces particules sont bien dispersées, monocristallines, avec un diamètre de l'ordre de 5 nm.

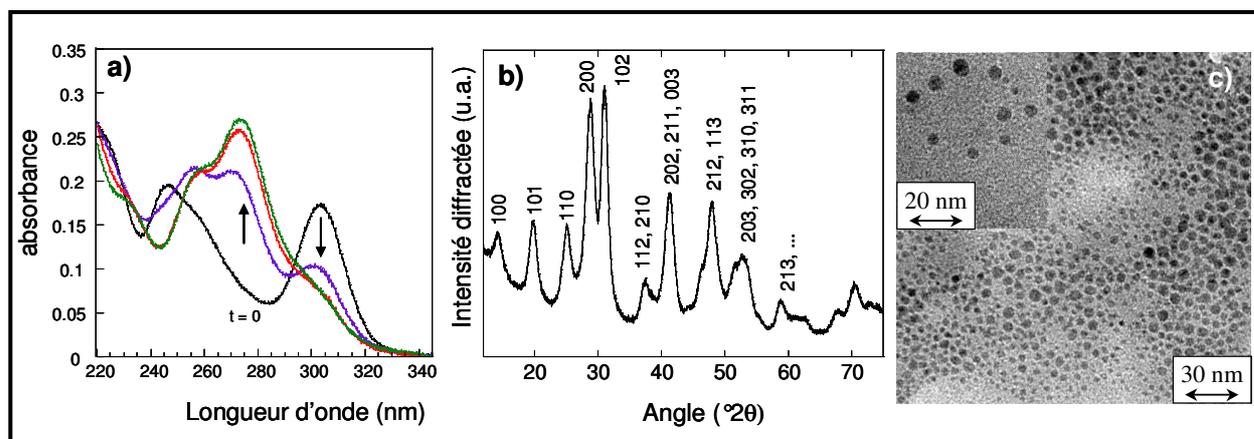


figure 12 : (a) suivi cinétique de la formation des particules de  $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$  par spectroscopie d'absorption des ions cérium. (b) diagramme de diffraction des rayons X d'une poudre de nanoparticules de structure rabdophane. (c) cliché de microscopie en transmission

<sup>53</sup> Dispersion colloïdale d'un phosphate de terres rare, son procédé de préparation et matériaux transparents luminescents obtenus à partir de cette dispersion, V. Buissette, T. Gacoin, J-P. Boilot, J-Y. Chane-Ching, T. Lemerrier, dépôt de brevet Rhodia n° 03 10968 (18/09/2003)

## PROPRIÉTÉS DE LUMINESCENCE

Les propriétés d'émission des nanoparticules obtenues ont été étudiées selon le même principe que pour les particules de vanadate, sachant néanmoins que nous ne disposons pas de matériau massif de référence de même structure. Les comparaisons ont donc été faites avec le luminophore classique de structure monazite.

Le spectre d'émission des nanoparticules présente deux contributions distinctes : l'une dans l'UV est une bande large caractéristique des ions cérium, l'autre se présente sous forme de pics fins caractéristiques de l'émission des ions terbium. Plusieurs différences ont pu être mises en évidence en comparaison avec les propriétés du matériau monazite de référence :

- de même que pour les vanadates, les raies d'émission des ions terbium sont élargies en conséquence de distorsions au sein des particules qui sont liées à leur petite taille,
- la position de la bande d'émission du cérium est fortement décalée dans le visible,
- à teneur égale en cérium et en terbium, les intensités relatives des émissions bleues et vertes sont différentes,
- Il n'y a pas d'extinction de concentration de la luminescence des ions cérium dans les particules, alors qu'elle intervient à relativement basse concentration dans le matériau monazite de référence.

Ce dernier point est particulièrement remarquable, puisqu'il traduit une absence de transferts énergétiques entre les ions cérium. Ceci semble être une conséquence du décalage de Stokes important observé entre l'absorption et l'émission des ions cérium, qui ne permet plus les transferts à entre les ions. L'origine de ce décalage reste à étudier. Il pourrait résulter de la phase cristalline particulière des particules (rabdophane), ou de distorsions liées à la petite taille des particules.

Les rendements dans les nanoparticules sont particulièrement élevés (plus de 50%), avec des optima de concentration en ions dopants en rapport avec l'absence de transferts entre les ions cérium. Comme pour les vanadates, une augmentation significative est notée lors du passage des particules dans l'eau lourde, attestant d'un transfert non radiatif de l'excitation entre les ions terbium et les hydroxyle de surface. Il est néanmoins intéressant de noter que la structure hydratée des particules n'est pas une limitation majeure de leur rendement, qui est du même ordre de grandeur que celui donné pour des particules de phase monazite en solvant protique.<sup>54</sup>

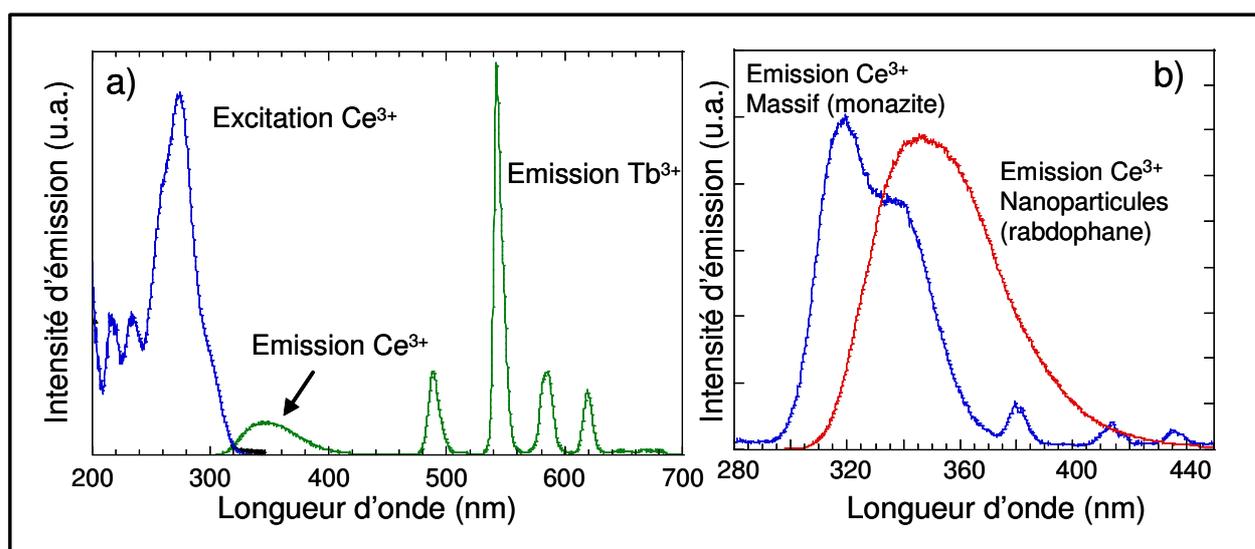


figure 13 : (a) spectres d'émission de nanoparticules de  $La_{0,4}Ce_{0,45}Tb_{0,15}PO_4 \cdot 0,7H_2O$ . (b) comparaison de la contribution de l'ion cérium entre les nanoparticules, et un matériau massif de structure monazite.

<sup>54</sup> K. Riwotzki, H. Meyssamy, H. Schnablegger, A. Kornowski, M. Haase, Angew. Chem. Int. Ed. 40, 3, 573 (2001).



## Thème 2

### FILMS MINCES DE SILICE À MÉSOPOROSITÉ ORGANISÉE

Sophie. Besson, DEA de Sciences des Matériaux et Thèse de l'École Polytechnique, financement Saint-Gobain.

Muriel Matheron, DEA de Sciences des Matériaux et Thèse de l'École Polytechnique (financement Essilor))

Collaborations : C. Ricolleau, laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Universités paris VI et VII

A. Bourgeois (Doctorant), A. Brunet-Bruneau, Laboratoire d'Optique des Solides, Université Paris VII

P. Rocca, Laboratoire PICM, Ecole Polytechnique

O. Lyon, Laboratoire pour l'Utilisation du rayonnement Électromagnétique, Orsay,

C. Jacquiod, Saint-Gobain recherches (Aubervilliers)

J. Biteau, P. Lacan, Essilor International (Saint-Maur)

Les matériaux mésoporeux organisés sont obtenus par polymérisation sol-gel de silicates autour d'arrangements micellaires de tensio-actifs. Depuis leur découverte en 1992, ces matériaux font l'objet d'un grand nombre d'études, motivées par la structure tout à fait originale des matériaux obtenus après élimination des tensio-actifs, par exemple par calcination, puisqu'ils présentent une porosité parfaitement calibrée dans la gamme 3-30 nm, qui est agencée au sein du matériau avec une organisation périodique qui peut être variée.

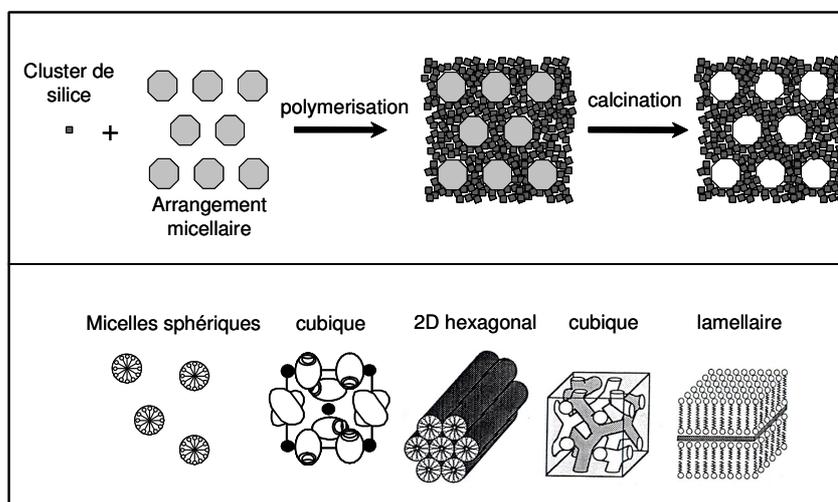


Figure 1 : principe de fabrication des matériaux mésoporeux organisés, représentation de différentes phases micellaire pouvant servir d'empreinte pour la mésoporosité (mise à part la phase lamellaire, qui ne subsiste pas après élimination du tensio-actif).

Notre travail sur ce sujet a débuté fin 1998, sous l'impulsion de Catherine Jacquiod du laboratoire mixte CNRS/Saint-Gobain à Aubervilliers. A cette époque, la grande majorité des travaux sur les matériaux mésoporeux organisés avaient été effectués sur des poudres. L'idée de départ de notre travail a été d'étudier la fabrication de ces matériaux sous forme de couches minces déposées sur du verre. Il s'agissait d'exploiter ensuite la structure poreuse particulière des couches formées pour fonctionnaliser le verre.

Notre démarche a d'abord consisté à reprendre les quelques travaux déjà publiés sur le sujet, en s'attachant à comprendre au mieux les paramètres influençant la structuration des films. Une fois la synthèse optimisée, un travail important de caractérisation a été entrepris, en utilisant notamment la microscopie électronique et la diffusion des rayons X en incidence rasante (GISAXS). Nous avons ainsi montré la possibilité d'élaborer des films parfaitement structurés sur toute leur épaisseur (400 nm) et qui présentent un arrangement original des pores selon une structure hexagonale 3D. Ensuite, nous avons cherché à élaborer d'autres structures, en reprenant les principes utilisés pour notre première étude. Nous avons ainsi déterminé un diagramme des

phases qui peuvent être obtenues avec le CTAB<sup>55</sup> comme surfactant, ainsi qu'avec d'autres tensioactifs, dont des copolymères à blocs. Depuis la fin de la thèse de Sophie Besson (cifre Saint-Gobain), ce travail se poursuit dans le cadre de la thèse de Muriel Matheron (cifre Essilor) et porte plus particulièrement sur la fonctionnalisation organique des films, notamment pour les utiliser comme composants bas indice d'empilements anti-reflets.

### **Films minces de structure hexagonale 3D<sup>56,57</sup>**

Le principe de fabrication des films est relativement simple : un sol de silice est préparé dans des conditions classiques d'hydrolyse d'un précurseur alcoxyde en milieu acide. L'agent tensio-actif est ajouté à la solution, qui est ensuite déposée sur un substrat de verre par centrifugation. Partant d'une composition indiquée dans la littérature pour le système CTAB, agent tensioactif classique)/ tétraéthylorthosilicate/éthanol/eau, nous avons mis en évidence l'influence du temps de condensation des espèces siliciées (donc de la taille des amas de silice) et de la vitesse d'évaporation du solvant sur le degré de structuration des couches. La formation de la structure intervient lors de l'évaporation du solvant, qui a pour effet d'augmenter la concentration en surfactant et conduit à la formation de structures micellaires auto-organisées. Ces structures sont stabilisées lors de la gélification de la silice qui intervient lors de la percolation des amas. En optimisant les conditions expérimentales, Sophie Besson est parvenue à élaborer des couches parfaitement structurées sur toute leur épaisseur (400 nm).

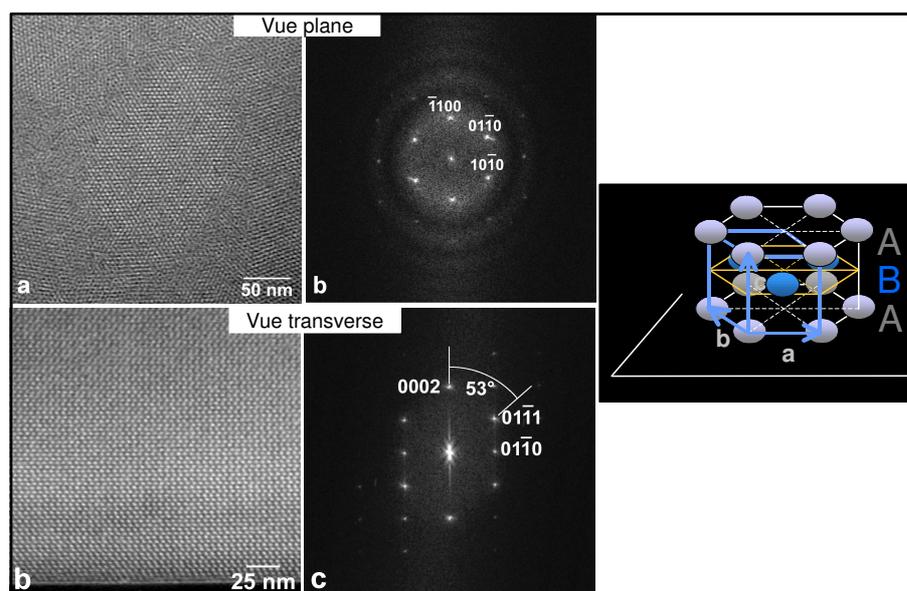


Figure 2 : Vue plane et section transverse d'un film observé au microscope électronique. A côté de chaque image sont montrés les spectres de puissance correspondant. A droite, représentation schématique de l'arrangement des pores

Une étude fine de microscopie électronique (avec Christian Ricolleau du Laboratoire de Minéralogie - Cristallographie de Paris), a permis de montrer que ces couches présentent une structure hexagonale 3D (P63/mmc), qui n'avait jamais été décrite et qui n'existe pas dans le diagramme eau/CTAB.<sup>58</sup> L'obtention de cette structure originale, qui peut être expliquée en

<sup>55</sup> Bromure de cetyltriméthylammonium

<sup>56</sup> **A New 3D Organization of Mesopores in Oriented CTAB Silica Films**, S. Besson, C. Ricolleau, T. Gacoin, C. Jacquiod, J-P. Boilot, J. Phys. Chem B 104, 12095-12097 (2000).

<sup>57</sup> **Structural study of 3D Hexagonal Mesoporous spin-coated sol-gel films**, S. Besson, T. Gacoin, C. Jacquiod, C. Ricolleau, D. Babonneau, J-P. Boilot, J. mat. Chem. 10, 1331-1336 (2000)

<sup>58</sup> Cette structure a été mise en évidence en même temps que nous par D. Grosso et F. Babonneau, du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (Paris VI)

considérant un empilement (non compact) de micelles sphériques, est attribuée aux conditions dynamiques de structuration des couches. Ceci permet, lors de la gélification du réseau de silice, de stabiliser des structures transitoires qui ne sont pas observées dans le diagramme de phase thermodynamique des surfactants.

### Autres phases mésoporeuses

La recherche de nouvelles phases mésoporeuses a été menée dans deux directions :

- la première a consisté à établir un diagramme des différentes phases pouvant être obtenues en utilisant toujours le CTAB comme surfactant, mais en variant les deux paramètres qui se sont avérés les plus importants : le rapport CTAB/Silice et le degré de condensation du sol de silice.<sup>59</sup> Nous avons ainsi pu obtenir un diagramme de phases comportant principalement trois structures distinctes (par ordre de concentration en CTAB croissante) : la structure hexagonale 3D, une structure cubique et la structure tubulaire hexagonale 2D bien connue.

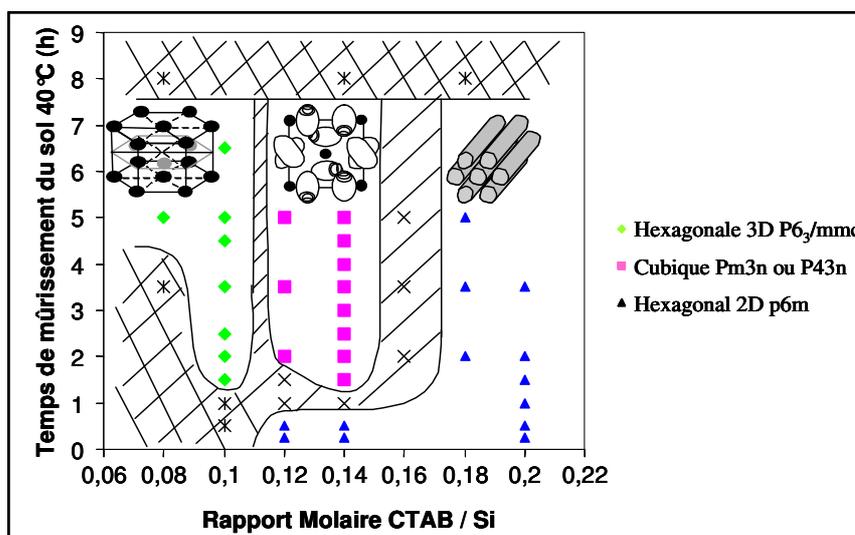


Figure 3 : diagramme des phase obtenues en variant le temps de mûrissement du sol de silice et la fraction molaire de surfactant

- Ensuite, nous avons cherché à appliquer notre technique d'élaboration en utilisant des copolymères tri-blocs dont la littérature montre qu'ils permettent d'obtenir des phases différentes, caractérisées par un diamètre de pore plus important. Parmi les différents surfactants testés, nous avons obtenu des résultats particulièrement intéressants en utilisant un copolymère de type PEO-PPO-PEO, pour lequel la structure est très bien texturée sur toute l'épaisseur des films. L'accent a été mis sur la détermination de la structure cristallographique de ces films et nous avons ainsi montré sans ambiguïté qu'il s'agit d'une structure orthorhombique à faces centrées (groupe d'espace Fmmm), qui dérive d'un arrangement micellaire initial cubique centré (groupe d'espace Im3m) après les déformations dans le plan liées au retrait du film lors du séchage.<sup>60</sup>

<sup>59</sup> Phase diagram for mesoporous CTAB-silica films prepared under dynamic conditions, S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, C. Jacquiod and J-P. Boilot J. Mater. Chem. 13 (2): 404-409 (2003)

<sup>60</sup> Highly ordered orthorhombic mesoporous silica films, S. Besson, C. Ricolleau, T. Gacoin, C. Jacquiod and J-P. Boilot, Microporous and Mesoporous Materials, 60(1-3), 43 (2003)

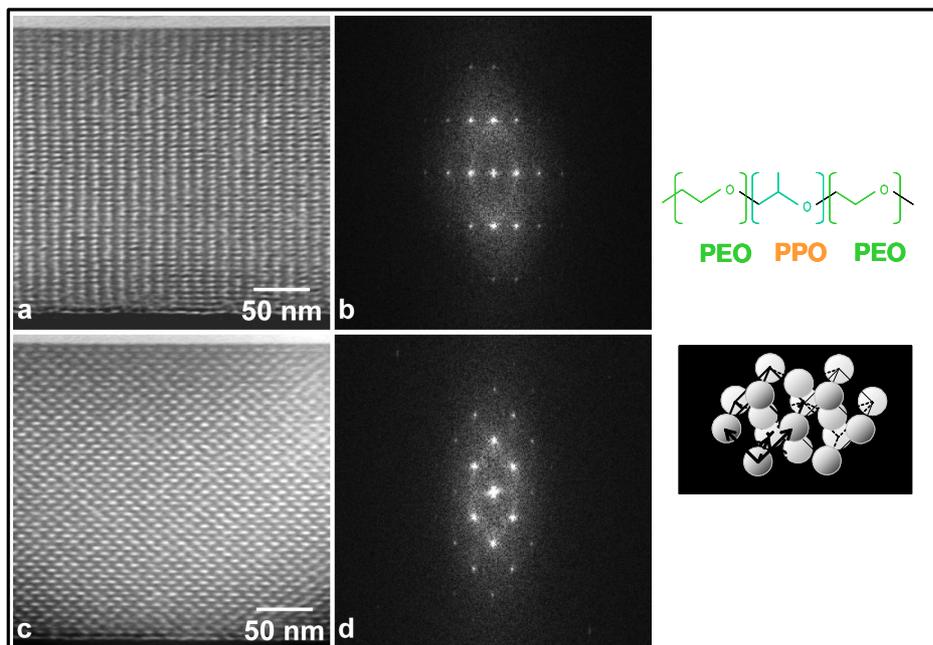


Figure 4 : clichés de microscopie électronique et transformée de Fourier associée d'un film de copolymère calciné, vus sous deux axes de zone différents dans l'épaisseur du film.

### Utilisation des films mésoporeux comme couches bas-indice dans des empilements anti-reflets

La forte porosité des couches mises au point lors de la thèse de Sophie Besson laissait entrevoir la possibilité d'exploiter leur faible indice de réfraction pour la réalisation d'empilements anti-reflets. La mesure par ellipsométrie des indices des couches obtenues en faisant varier la fraction volumique en surfactant est montrée sur la figure 5. On voit nettement que pour les rapports CTAB/Si correspondant aux différentes phases que nous avons étudiées, l'indice des couches obtenues est largement inférieur à 1.3, ce qui les rend particulièrement intéressantes pour ce type d'application. La valeur faible de l'indice est en rapport direct avec la porosité des films, qui peut être augmentée avec la quantité de surfactant utilisée lors de leur synthèse jusqu'à des rapport CTAB/Si de l'ordre de 0.16, au-delà duquel la porosité induite par la forte teneur en surfactant est fortement diminuée par le retrait qui intervient lors de la calcination des films (figure 5). Par la suite, nous nous sommes focalisés essentiellement sur les films de structure H3D, qui peuvent être facilement caractérisés par diffraction des rayons X ce qui assure une bonne reproductibilité des échantillons.

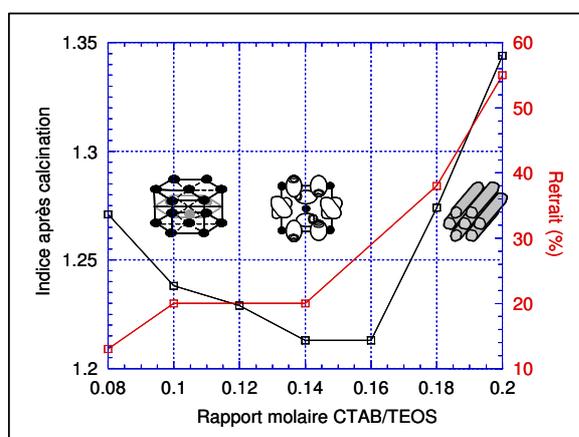


Figure 5 : évolution de l'indice et du retrait normal au plan du substrat de films obtenus avec des teneurs variables en agent tensio-actif (CTAB)

A la fin de son stage de DEA, Muriel Matheron a montré, en collaboration avec John Biteau (Essilor), que les couches pouvaient effectivement être utilisées pour réaliser des empilements anti-reflets dont les caractéristiques optiques étaient supérieures aux couches faites avec des formulations plus classiques. Par ailleurs, la caractérisation des propriétés mécaniques de ces couches étaient prometteuses par rapport aux contraintes d'utilisation en optique ophtalmique.

Cependant, nous nous sommes assez rapidement aperçu que l'indice de ces couches subissait une dérive assez importante liée au remplissage progressif des pores par de l'eau et des pollutions organiques de l'atmosphère ambiante.<sup>61</sup> Une caractérisation de la porosité a été entreprise avec l'aide d'Alexis Bourgeois (doctorant) et Aline Brunet-Bruneau du Laboratoire d'Optiques des Solides (Paris VI). En particulier, leur expérience astucieuse de mesure d'isotherme d'adsorption de vapeurs par ellipsométrie a permis de montrer que ces films présentent, en plus de leur mésoporosité ordonnée, une microporosité importante localisée dans les murs de silice.<sup>62</sup> Les fractions volumiques de méso- et microporosité sont respectivement de 25 et 30%. Ainsi, le remplissage des films par l'eau et divers polluants organiques s'effectue par cette microporosité, qui, en plus d'offrir des chemins de diffusion dans le volume des films, comporte un grand nombre de fonctions silanols qui sont particulièrement polaires et donc facilement solvatés.

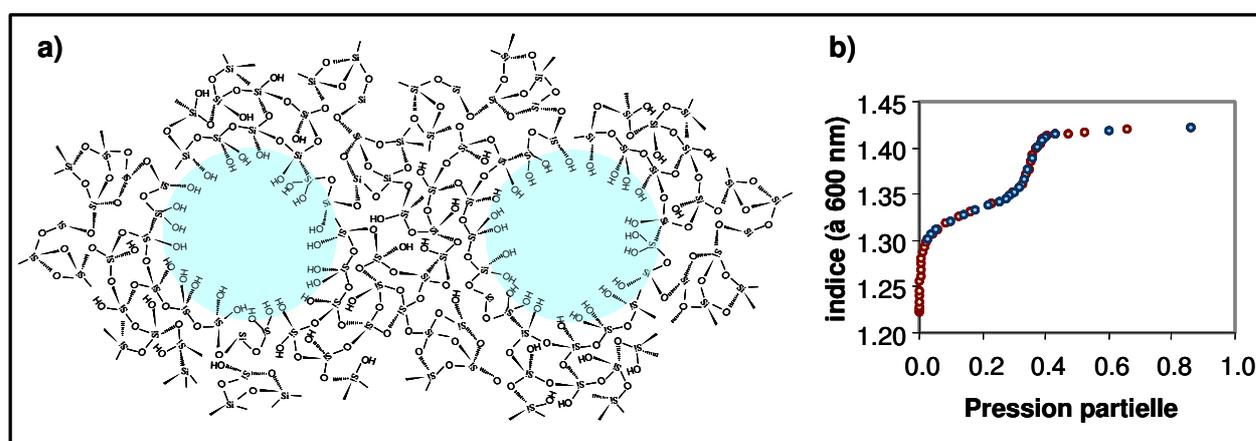


Figure 6 (a) représentation schématique de la structure micro- et mésoporeuse des films; (b) exemple de courbe d'isotherme d'adsorption obtenues par mesure ellipsométrique (expérience d'A. Bourgeois et A. Brunet-Bruneau)

### Couches mésoporeuses hybrides

Une solution pour éviter le remplissage de films consiste à remplacer les silanols des murs microporeux par des fonctions organiques hydrophobes, et à diminuer la fraction volumique des micropores pour limiter la diffusion des polluants. Pour cela, nous avons cherché à élaborer des couches mésoporeuses hybrides comportant une certaine fraction de groupements methylsilyl ( $\text{CH}_3\text{Si}$ -). Deux stratégies ont été étudiées : la première consiste à traiter les films de silice mésoporeuse classiques avec des vapeurs de HMDS (hexaméthylidisilazane), qui permettent le greffage de groupement hydrophobes  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  sur une fraction accessible des silanols du film. La deuxième consiste à essayer d'incorporer directement les fonctions methylsilyl dans le film lors de sa synthèse, en remplaçant une partie du tétraéthoxysilane (TEOS) par du methyltriéthoxysilane (MTEOS). L'essentiel des efforts de M. Matheron s'est porté sur cette deuxième option qui s'est révélée particulièrement délicate à mettre en œuvre. En effet, la simple co-condensation des deux

<sup>61</sup> Reactivity of 3D-Hexagonal mesoporous silica films to environment studied by infra-red ellipsometry, A. Brunet-Bruneau, S. Besson, T. Gacoin, J.-P. Boilot, J. Rivory, Thin Solid Films, 447: 51-55 (2004)

<sup>62</sup> Adsorption and Desorption Isotherms at Ambient Temperature to Probe Microporosity in Ordered Mesoporous Silica Films, A. Bourgeois, M. Matheron, A. Brunet-Bruneau, T. Gacoin, J.-P. Boilot, J. Rivory, Accepté dans Adsorption (2004).

précurseurs ne permet d'obtenir que la structure H2D, qui s'est par ailleurs révélée instable lors de l'élimination du surfactant. Les autres phases ne peuvent être observées qu'avec une structuration médiocre, et pour des teneurs en MTEOS inférieures à 20%. Cette difficulté est attribuée à un changement de la balance hydrophile/hydrophobe des amas de silice, ou à une diminution de leur réactivité qui empêche la gélification du système lors de l'évaporation du solvant au cours du dépôt des couches, c'est à dire au moment de structuration des films en phases H3D ou cubique. Partant de cette hypothèse, une amélioration significative a été obtenue en optimisant l'état d'hydrolyse du MTEOS au moment de son ajout au sol de TEOS. La technique de synthèse originale mise au point a permis à Muriel Matheron de stabiliser toutes les phases du diagramme de la silice pure, avec des teneurs en MTEOS pouvant aller jusqu'à 50%. L'étude de la porosité des couches obtenues a permis de montrer une réduction significative de leur microporosité qui, allée au caractère hydrophobe des groupements méthyles localisés sur le squelette de silice, limite le remplissage des couches par l'eau atmosphérique, et donc la dérive de leur indice de réfraction. Ce procédé, breveté par Essilor,<sup>63</sup> ouvre par ailleurs des perspectives intéressantes pour la fonctionnalisation des couches mésoporeuses en appliquant le procédé à d'autres organosilanes portant des fonctions chimiques particulières.

---

<sup>63</sup> **Procédé de fabrication d'un substrat revêtu d'une couche mésoporeuse et son application en optique ophtalmique**, M. Matheron, J. Biteau, J-P. Cano, J-P. Boilot, T. Gacoin, Brevet CNRS/Essilor (2004)

## Thème 3

### APPLICATIONS DES NANOPARTICULES POUR L'ÉLABORATION DE MATÉRIAUX

#### I- Nanoparticules uniques

##### **Application des nanoparticules luminescentes comme sondes pour la biologie<sup>64</sup> (2003- )**

Domitille Giaume (ENSCP), Doctorat de l'Ecole Polytechnique, bourse Monge

Collaborations : E. Beaufrepaire, A. Alexandrou, M-P. Sauviat, laboratoire d'Optique et BioSciences, École Polytechnique

M. Popoff, Institut Pasteur

M. Dahan, Laboratoire Kastler-Brossel, Ecole Normale supérieure

Les traceurs organiques colorés sont aujourd'hui largement utilisés en biologie pour visualiser différents sites cellulaires. Actuellement, les biologistes cherchent à effectuer des études plus locales, qui mettent en jeu le suivi de l'action individuelle d'espèces actives à l'aide de techniques optiques permettant l'observation de molécules sondes individuelles. Cependant, ces techniques nécessitent de soumettre les molécules sondes à des flux lumineux intenses, ce qui conduit à leur photodégradation rapide qui est très limitante pour les études de suivi dynamique.

A la suite des travaux sur les nanoparticules de CdSe et la mise au point de techniques de passivation de surface efficaces permettant d'atteindre des rendements d'émission importants, il a été suggéré d'utiliser ces particules comme sondes individuelles pour la biologie. Outre une photostabilité beaucoup plus importante que les molécules de colorant, l'utilisation de particules de tailles différentes permet d'envisager d'utiliser pour une même expérience des sondes de couleur d'émission différentes pouvant être excitées à la même longueur d'onde. Les résultats obtenus ces dernières années dans ce domaine sont particulièrement prometteurs, bien qu'un phénomène d'intermittence de l'émission, encore mal compris, complique le suivi dynamique d'espèces actives.<sup>65</sup> L'essentiel du travail concerne la fonctionnalisation des particules, rendu particulièrement délicate par les chaînes hydrophobes présentes en surface des particules à l'issue de leur synthèse.

La thèse de Domitille Giaume vise à étudier la potentialité d'applications dans le même domaine des nanoparticules luminescentes d'oxydes dopés par des terres rares, et notamment de vanadate d'yttrium dopé avec des ions europium. Dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire d'Optique et Biosciences de l'École Polytechnique, nous cherchons à utiliser ces nanoparticules pour étudier la localisation et la dynamique de diffusion des canaux sodiques situés sur la membrane de cellules cardiaques de grenouilles.

Pour atteindre cet objectif, le travail est divisé en quatre grandes étapes :

1- fonctionnalisation des nanoparticules, en greffant à leur surface la toxine que l'on veut étudier.

2- étudier le comportement biologique du système obtenu afin de comparer l'action de la toxine greffée à celle de la toxine libre

3- Montrer la possibilité d'observer la luminescence de nanoparticules uniques par microscopie confocale

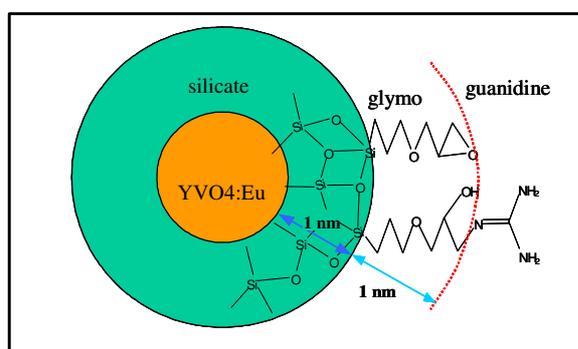
4- Observer la localisation des nanoparticules dans une cellule cardiaque de grenouille.

---

<sup>64</sup> **Functionalized fluorescent oxide nanoparticles : artificial toxins for sodium channel targeting and imaging at the single-molecule level**, E. Beaufrepaire, V. Buissette, M.-P. Sauviat, A. Mercuri, J.-L. Martin, K. Lahlil, D. Giaume, A. Huignard, T. Gacoin, J.-P. Boilot, A. Alexandrou, Nanoletters 4, 11, 2079 (2004)

<sup>65</sup> Diffusion dynamics of glycine receptors revealed by single-quantum dot tracking Dahan M, Levi S, Luccardini C, Rostaing P, Riveau B, Triller A (2003) Science 302 (5644): 442-445

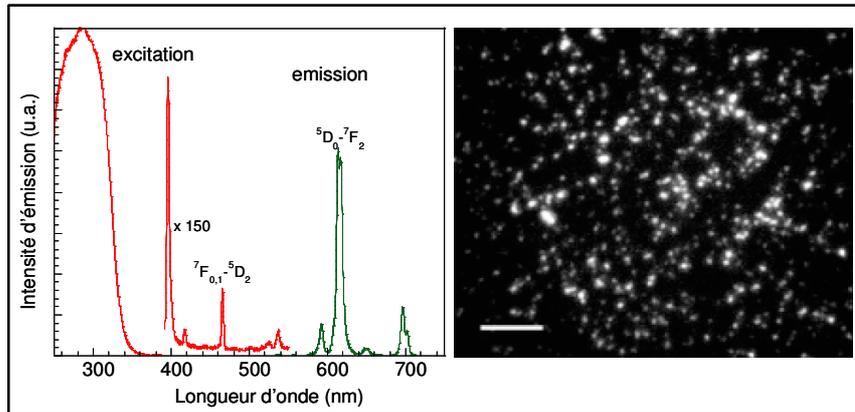
La stratégie adoptée pour étudier les canaux sodiques de cellules cardiaque repose sur le greffage, en surface des particules, d'une toxine connue pour bloquer ces canaux (tétrodotoxine ou saxitoxine). Cet effet de blocage est mis en évidence par des mesures d'électrophysiologie. L'étude de la structure chimique de ces toxines montre que leur partie active est constituée de groupements guanidines ( $\text{NH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{NH}_2$ ). Dans un premier temps, nous avons donc décidé d'étudier la fonctionnalisation des nanoparticules avec cette molécule, plus simple que les toxines et disponible en plus grande quantité pour la mise au point de la méthode de fonctionnalisation. Parmi les différentes méthodes de fonctionnalisation, nous avons retenu celle qui consiste à enrober les particules avec un silane fonctionnalisé, puis à réaliser un greffage covalent de la guanidine sur le silane. L'alcoxyde choisi est le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (glymo), qui porte une fonction époxy permettant ultérieurement le greffage covalent de la guanidine par l'intermédiaire d'une de ses fonctions amine. Une partie importante du travail a consisté à contrôler les paramètres chimiques conditionnant un enrobage optimal des particules. Les différentes caractérisations effectuées, notamment par RMN du  $^{29}\text{Si}$  et  $^{13}\text{C}$ , par analyse thermique et par spectroscopie infra-rouge, permettent de décrire les particules obtenues par le schéma suivant:



*Schéma du traitement de surface réalisé pour fonctionnaliser les nanoparticules.*

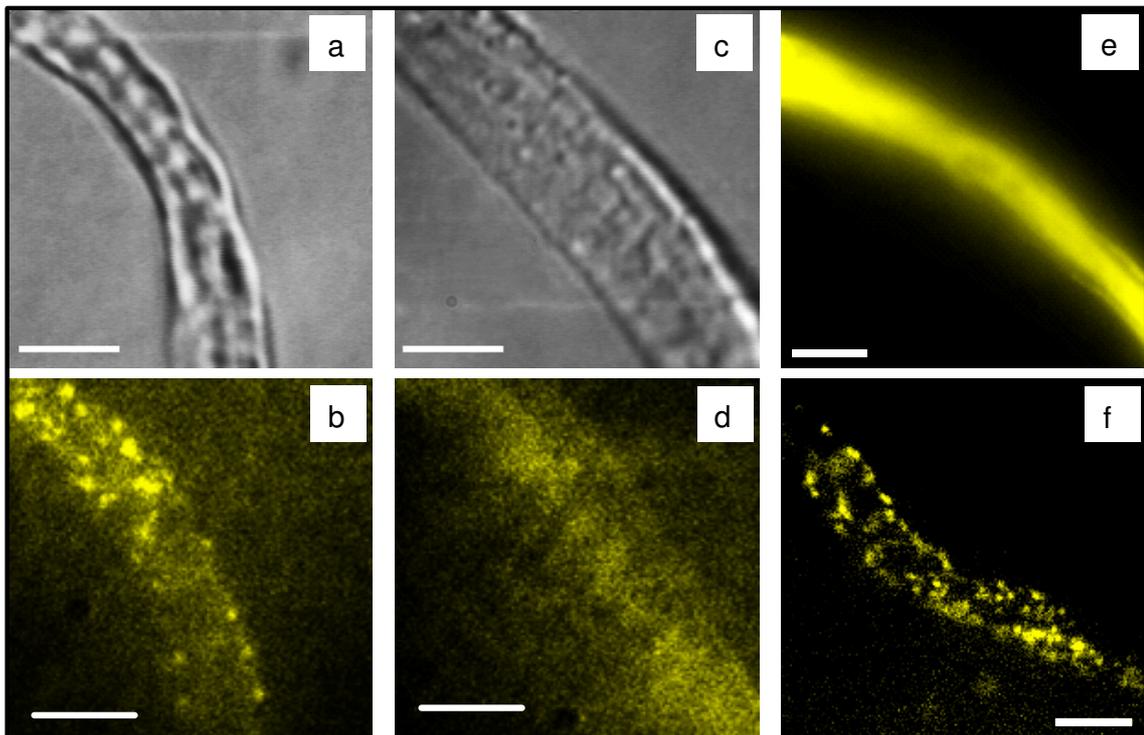
Une étude optique des nanoparticules a ensuite été entreprise au Laboratoire d'Optique et Biosciences afin de montrer la possibilité d'observer le signal de nanoparticules uniques dispersées sur une surface de verre. Bien que la section efficace d'absorption soit faible, nous avons opté pour une excitation directe des ions  $\text{Eu}^{3+}$  à 465,8 nm (laser à argon). Après optimisation de la collecte de la lumière dans le système d'imagerie et élimination de différentes sources de bruit parasite, l'équipe du LOB a réussi à imager individuellement ces nanoparticules déposées sur une lamelle de quartz. Un travail important a été fait pour vérifier que les taches lumineuses observées provenaient de particules unique et non d'agrégats, notamment en comparant les distributions d'intensité des taches et la distribution en taille des particules (le signal émis varie comme le cube de la taille des particules).

L'étude électrophysiologique a montré que, comme les toxines, les nanoparticules fonctionnalisées avec des groupements guanidine inhibent les canaux sodiques du tissu atrial isolé du cœur de la Grenouille. Ce résultat est particulièrement intéressant puisque la guanidine en surface des particules n'est que la partie active de la toxine, dont la structure est par ailleurs relativement complexe. Nous pensons donc que la surface des particules comporte une distribution de configurations large des guanidines, dont celles présentes au sein de la toxine.



Spectres d'émission et d'excitation de nanoparticules de  $YVO_4:Eu^{3+}$ . Image de particules déposées sur une lamelle de quartz visualisées en microscopie en champ large (barre d'échelle :  $5\mu m$ ). puissance d'excitation ( $465,8\text{ nm}$ ) :  $2.4\text{ kW/cm}^2$ , temps d'intégration :  $100\text{ ms}$

Par la suite, nous avons réussi à imager individuellement les nanoparticules fonctionnalisées lorsqu'elles sont fixées sur les canaux sodiques de cellules isolées de l'oreillette de la Grenouille par voie enzymatique. La spécificité de cette fixation a été démontrée par une absence de marquage lorsque les myocytes sont préalablement exposés à une concentration de saxitoxine pour laquelle tous les canaux sodiques sont inhibés. Par ailleurs, une amélioration significative du contraste a pu être mis en évidence en utilisant un système de détection retardée du signal de luminescence, permettant d'attendre le déclin de l'autofluorescence cellulaire en profitant du temps de vie milliseconde du signal des particules.



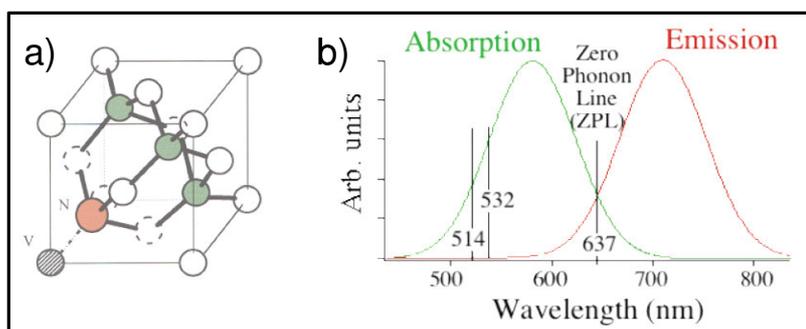
Cellules cardiaques de grenouilles.

- (a) marquées avec des nanoparticules, observée en lumière blanche.
  - (b) marquée avec des nanoparticules et observée en microscopie de fluorescence en champ large
  - (c) saturée en saxitoxine puis mise en présence de nanoparticules, image en lumière blanche
  - (d) saturée en saxitoxine puis mise en présence de nanoparticules, image en microscopie de fluorescence
  - (e) image sans blanchiment de l'autofluorescence (f) même image que e, mais avec détection retardée.
- Intensité d'excitation :  $5\text{ kW/cm}^2$ , temps d'intégration :  $1\text{ s.}$ , barre d'échelle :  $5\mu m$ .

## Nanoparticules de diamant comme source de photons uniques (2001-2003)

Collaboration (maîtres d'œuvres): A. Beveratos (doctorant), J-P. Poizat, R. Tualle-Brouri, P. Grangier, Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique  
F. Treussard, J-F. Roch, ENS Cachan  
S. Esnouf, Laboratoire des Solides Irradiés, Ecole Polytechnique

Fin 2000, nous avons rencontré des collègues de l'Institut d'Optique qui travaillent sur les centres colorés dans le diamant. Ces centres, associés à des impuretés d'azote ont un rendement proche de 100%, un temps de vie nanoseconde et surtout ils sont (seraient ?) indéfiniment stables. Ces propriétés les rendent particulièrement intéressants comme sources de photons uniques pour la cryptographie quantique.



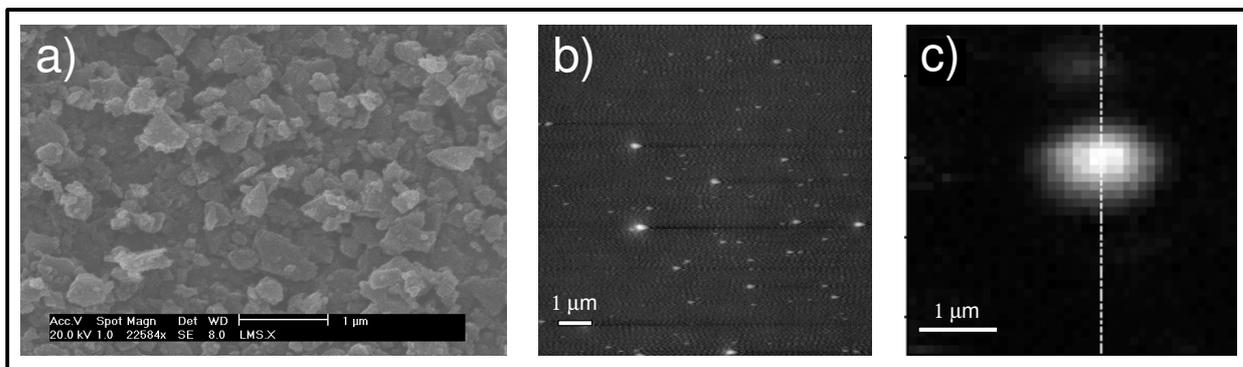
a) schéma du centre N/V dans un cristal de diamant ; (b) spectres d'émission et d'absorption des centres colorés

Lors de notre rencontre, les études avaient été faites sur des monocristaux qui contiennent un grand nombre de centres dans leur volume et ont un rendement externe limité par le fort indice du diamant. L'idée était donc d'isoler ces centres dans des nanocristaux dispersés sur une surface. La seule source possible de ces nanocristaux était une poudre (résidu de découpe), constituée par des cristaux avec une très large distribution en taille centrée autour de la centaine de nanomètre. Il s'agissait donc, à partir de cette poudre, de séparer les particules les plus petites et de les disperser sur un substrat.

La stratégie de séparation des particules les plus petites a consisté d'abord à effectuer un traitement à chaud de la poudre dans un acide fort, afin de casser les liaisons carbone-carbone qui peuvent lier les particules entre elles. Ce traitement avait montré son efficacité lors d'un travail sur la purification de nanotubes de carbone (thèse d'A. Charraya, collaboration Laboratoire des Solides Irradiés). La poudre a ensuite été dispersée dans du propanol contenant une quantité faible de polymère (la polyvinylpyrrolidone). Le tout a été sonifié fortement, le polymère permettant de stabiliser la suspension obtenue. Différentes étapes de centrifugation ont permis de montrer qu'il est possible de séparer, dans la suspension initiale, les particules ou les amas dont la taille est inférieure à 50 nm. La suspension obtenue est alors déposée à la tournette sur un substrat, et le dépôt est observé par microscopie à force atomique ainsi que par microscopie optique confocale. La majorité des objets observés se sont avérés être des nanocristaux isolés ne présentant qu'un centre coloré, donc parfaitement adaptés pour l'étude optique envisagée initialement. Les échantillons obtenus ont permis à A. Beveratos de montrer la faisabilité de l'utilisation des nanocristaux comme source de photons uniques pour la cryptographie lors d'une expérience de transmission d'un signal crypté sur 50 mètres dans un couloir de l'Institut d'Optique (35000 photons/s détectés).<sup>66</sup>

<sup>66</sup> **Single Photon Quantum Cryptography**, A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J-P. Poizat, P. Grangier, Phys. Rev. Let. 89(18) 187901 (2002)

**Room temperature stable single-photon source**, Beveratos, S. Kuhn, R. Brouri, T. Gacoin, J.-P. Poizat, and P. Grangier, Eur. Phys. J D 18, 191-196 (2002)



a) cliché de microscopie électronique à balayage de la poudre de diamant brute utilisée (b) image AFM du dépôt de nanoparticules (J. Peretti) ; (c) image en microscopie confocale du signal d'émission d'un centre N/V unique dans une particule.

## 2. Matériaux transparents à base de nanoparticules

L'exploitation des propriétés des nanoparticules nécessite, pour beaucoup d'applications, de les stabiliser au sein de structures solides et donc d'élaborer des matériaux. En ce qui concerne les applications dans le domaine de l'optique, ces matériaux doivent conserver une bonne transparence, ce qui signifie que l'état de dispersion des particules, ou plus généralement leur agencement doit être parfaitement contrôlé car la diffusion de la lumière est de ce point de vue impitoyable. Le principe d'élaboration repose donc toujours sur la fonctionnalisation de la surface des particules, qui consiste à greffer à leur surface une molécule portant une double fonction : un groupe complexant pour ancrer la molécule à la surface des particules, et une fonction assurant le contrôle de l'état de dispersion des particules dans leur milieu hôte.

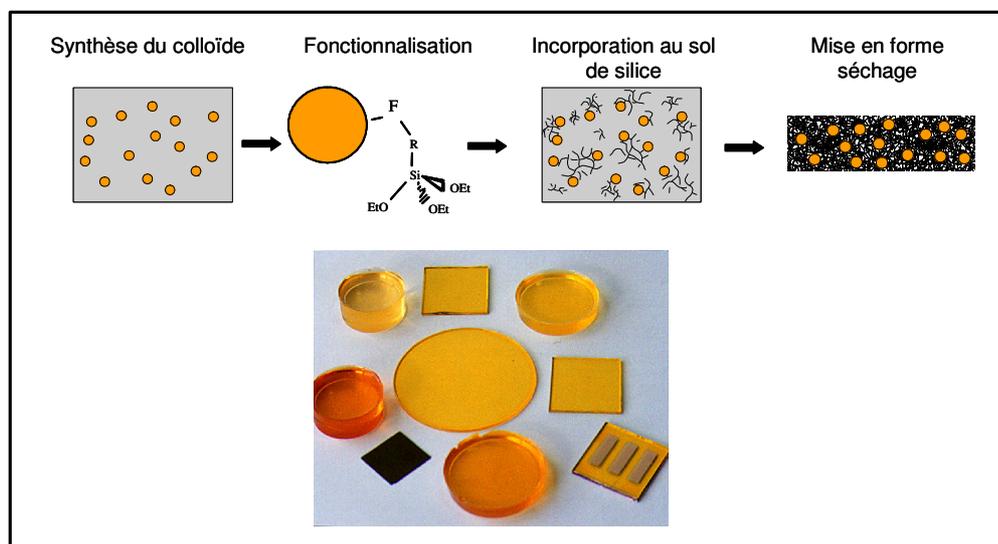
La thématique de l'élaboration de matériaux transparents à base de nanoparticules a été abordée sous deux aspects au cours de mon travail : le premier a concerné l'élaboration de composites dans des matrices diélectriques transparentes, notamment à base de silice sol-gel. Le deuxième, plus original, a consisté à étudier l'agrégation contrôlée des particules, afin d'élaborer des gels et des xérogels purement constitués de nanoparticules, selon le principe de base du procédé sol-gel tel qu'il est appliqué couramment pour la fabrication de matrices de silice transparentes.

### **Matériaux composites nanoparticules/silice (1990-1993;1998-1999)**

Lors de mon arrivée au laboratoire en octobre 1990, le groupe de Jean-Pierre Boilot possède une solide expérience de la synthèse de matériaux par des techniques de chimie douce. Après l'étude de la fabrication de conducteurs ioniques et de céramiques ferroélectriques, J-P. Boilot étudie la formation de gels de silice et d'aluminosilicates par polymérisation de précurseurs alcoxydes. Une application de ces systèmes est la synthèse, à basse température, de matrices vitreuses possédant des propriétés mécaniques et une transparence suffisante pour pouvoir envisager l'application dans le domaine de l'optique. Le principe même de fabrication de ces matrices, qui met en jeu la polymérisation de précurseurs en solution, la rend compatible avec la dispersion de nanoparticules colloïdales.

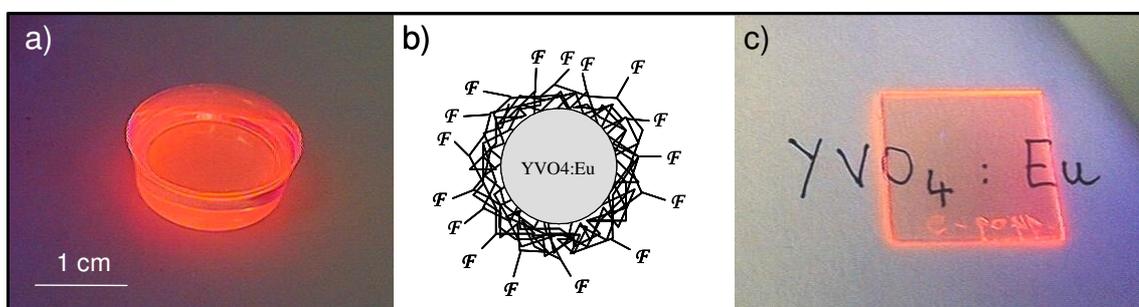
Une fois obtenues, l'incorporation des particules dans les sols précurseurs des matrices de silice nécessite d'effectuer un travail de fonctionnalisation de surface pour assurer la stabilisation de la suspension colloïdale dans le milieu. Le meilleur des cas est celui où la molécule utilisée va permettre de créer une interaction forte entre les particules et le réseau polymérique du sol. Ceci peut être fait en utilisant des alcoxydes fonctionnalisés par des fonctions complexantes de la surface des particules. Le greffage de ce type de molécules peut se faire soit au cours de la synthèse (Ag, Au, PbS), soit après la synthèse (cas des nanoparticules de CdS élaborées en microémulsions). Les colloïdes de nanoparticules stabilisées par des alcoxydes fonctionnalisés

sont, dans tous les cas, stables dans les solutions d'alcoxydes hydrolysés qui fourniront la matrice polymérique finale. Un travail important a été fait dans le groupe (notamment par F. Chaput) pour améliorer la qualité des matériaux obtenus, notamment pour éviter les problèmes de fissuration lié au séchage. Ainsi, les xérogels obtenus au début de ces recherches, purement inorganiques à base de silicate ou d'aluminosilicate ne permettaient d'obtenir que des petits échantillons de qualité médiocre. Un procédé original a été mis au point, en utilisant notamment des précurseurs alcoxydes contenant des fonctions organiques non hydrolysables, qui nous a permis d'élaborer des échantillons d'excellente qualité avec des dimensions de quelques centimètres cubes.<sup>67</sup>



Principe de l'incorporation des nanoparticules pour l'élaboration d'un composite, méthode de greffage d'un alcoxy silane en surface des particules par une fonction complexante. Image de matériaux composites silice/nanoparticules de CdS.

Le procédé que nous avons utilisé dans le cas des nanoparticules dopées par des terres rares est sensiblement différent du précédent. Dans ce cas, la fonctionnalisation des particules a été effectuée par recouvrement de leur surface avec une fine couche de silane fonctionnalisé, selon un procédé inspiré par des travaux antérieurs sur des nanoparticules de silice (thèse de J. Douce) et similaire au procédé utilisé pour la fonctionnalisation des nanoparticules pour la biologie. Cette technique présente l'avantage de pouvoir obtenir des taux de couverture très importants et de profiter de la grande richesse de la chimie des alcoxy silanes. En particulier, l'utilisation du méthacrylate de triméthoxysilylpropyle ou du glycydoxypropyltriméthoxysilane (Glymo) nous a permis de réaliser des matériaux sol-gel (films minces ou monolithes) dans lesquels les nanoparticules de vanadates sont dispersées dans une matrice de silice à base de méthyltriéthoxysilane. Ces matériaux sont parfaitement transparents et fortement luminescents.



Représentation schématique de la fonctionnalisation (b), clichés de monolithe (a) et film minces (c)

<sup>67</sup> Procédé de préparation de verres denses à basse température, F. Chaput, T. Gacoïn, J.P. Boilot, Brevet CNRS-Essilor N° 93 05 301, extension internationale WO 94125406

## Le procédé sol-gel appliqué aux nanoparticules de CdS<sup>68</sup> (1995-1999)

P. Larregaray (ENSCP), DEA de Sciences des Matériaux.

Collaboration : L. Malier, Laboratoire PMC, Ecole Polytechnique

L'idée de considérer les particules comme des briques élémentaires pour l'élaboration de la matrice est à la base de la chimie par voie sol-gel.<sup>69</sup> Le principe repose sur une agrégation lente et contrôlée des particules en solution, de manière à former des amas lacunaires très peu denses ("sols"). La croissance de ces amas puis leur percolation correspond à la transition sol-gel.

La fabrication des nanoparticules de CdS en milieu micellaire nécessite de les séparer de leur milieu de synthèse si l'on veut ensuite les manipuler et, par exemple, les incorporer dans des matrices sol-gel. Pour cela, un moyen efficace consiste à greffer une fonction organique à leur surface qui va en modifier la polarité et provoquer leur floculation tout en empêchant leur coalescence. Dans le cas du CdS, le phénylthiol est une molécule bien adaptée puisque la poudre de particules qui est récupérée après floculation, lavage et séchage peut ensuite être redispersée en grande concentration dans de la pyridine. J'ai, au cours de ma thèse, utilisé bien des fois cette aptitude du thiophénol à permettre l'obtention de colloïdes de CdS très concentrés. Il semblait alors intéressant de comprendre les raisons pour lesquels ce pouvoir de dispersion était si remarquable. Il paraissait naturel de rechercher les causes de ce comportement particulier dans la structure de surface du complexe thiolate. Afin d'avoir un signal spécifique de ce complexe, j'ai décidé d'étudier par RMN le complexe obtenu en substituant un atome de fluor à la molécule de thiophénol.

Le passage du phénylthiol au 4-fluorophénylthiol a eu des conséquences extraordinaires sur la dispersion des particules. En effet, les particules complexées par du 4-fluorophénylthiol peuvent être redispersées dans des solvants classiques tels l'acétone, le THF ou la DMF avec des concentrations telles que je n'ai pas pu en déterminer la limite. Cette propriété remarquable, outre son intérêt fondamental pour la compréhension des mécanismes de stabilisation de colloïdes, laissait entrevoir une application originale pour la fabrication de matériaux transparents. En effet, les thiols sont bien connus pour pouvoir être oxydés assez facilement en donnant des dithiols qui sont relativement peu complexants. L'oxydation progressive des thiolates conduit donc à une déstabilisation des particules, qui s'agrègent en amas selon un processus à la base de la synthèse de matrices transparentes par le procédé sol-gel.

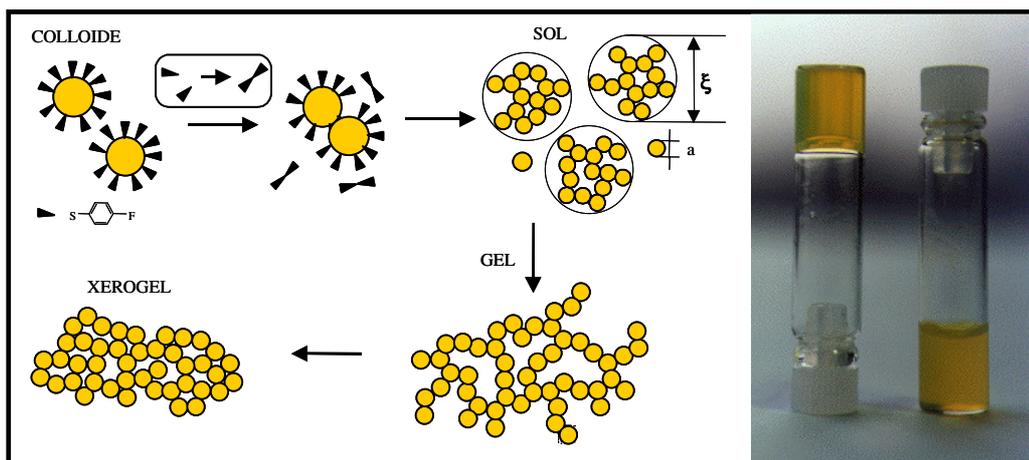


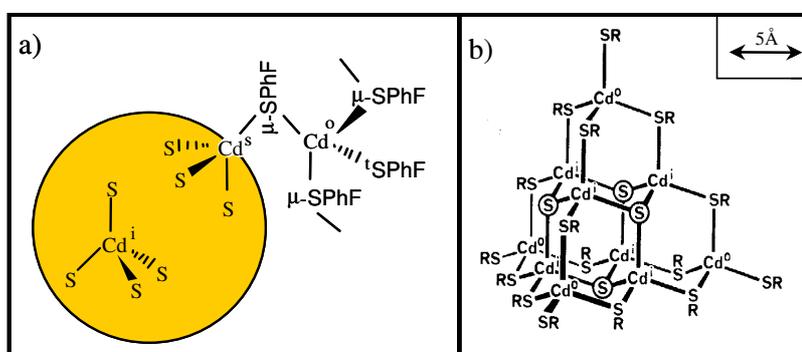
Schéma de principe du procédé, et photo de deux échantillons gélifiés.

<sup>68</sup> Transformation of CdS colloids : sols, gels and precipitates, T. Gacoin, K. Lahlil, P. Larregaray, J-P. Boilot, J. Phys. Chem B, 105(42) 10228-10235 (2001)

New transparent Chalcogenide Materials using a sol-gel Process, T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, Chemistry of Materials 9(7) 1502-1504 (1997)

<sup>69</sup> Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing (1990) CJ Brinker, GW Scherrer, Academic Press, New York.

Dans un premier temps, nous avons suivi l'agrégation des particules par diffusion des rayons X aux petits angles. Les amas présentent une structure fractale avec une dimension de 1.9, caractéristique d'une croissance amas-amas. Nous avons ensuite cherché à comprendre le mécanisme microscopique de l'agrégation. Pour cela, nous avons étudié la complexation de surface des particules par le 4-fluorophénylthiol par RMN du  $^{19}\text{F}$ . Nous avons pu conclure que les complexes de surface mettaient en jeu à la fois des thiolates terminaux et pontants. Or, il existe des clusters de structure très bien déterminée, qui présentent ce type de complexe en surface (clusters de Dance  $\text{Cd}_{10}\text{S}_4\text{SPh}_{16}$ ). Nous avons fabriqué et isolé ce cluster en utilisant le fluorophénylthiol à la place du phénylthiol et avons montré que la présence du fluor ne change pas sa structure. Nous avons également montré qu'il était possible de faire gélifier ces clusters et avons suivi la cinétique par RMN. Ceci nous a permis de montrer que l'agrégation met en jeu la formation de thiolates pontants entre les particules. Par ailleurs, nous avons mis en évidence une influence importante de l'eau dans le processus d'agrégation. En effet, l'oxydation des thiols conduit en majorité à la formation de dithiol, mais également de sulfonates. L'interaction entre les sulfonates formés et la surface des particules est d'autant plus petite que la quantité d'eau en solution est importante. Ceci explique nos résultats, montrant des cinétiques d'agrégation beaucoup plus rapides en présence d'eau.



Structure des complexes de surfaces des nanoparticules de CdS complexées par le 4-fluorophénylthiol et structure du cluster de Dance.

### 3. Couches minces nanostructurées

Jusque récemment, la majorité des synthèses de matériaux à base de nanoparticules ne visaient qu'à exploiter les propriétés des nanoparticules individuelles au sein de matrices solides. Depuis quelques années, un certain nombre de recherches ont pour but d'étudier l'influence de l'agencement des particules sur les propriétés du matériau.<sup>70</sup> L'expérience que nous avons acquise sur l'élaboration de nanoparticules d'une part, et sur la synthèse de matériaux de porosité ordonnée d'autre part, est à la base de notre contribution à cette thématique. Trois sujets ont été abordés : l'utilisation des matrices de silice mésoporeuse comme "moule" pour la synthèse de réseaux tridimensionnels de nanoparticules, l'utilisation des mêmes films pour la réalisation, à leur surface, de réseaux bidimensionnels de particules, et enfin l'utilisation de la silice mésoporeuse comme liant pour la réalisation de films à base de nanoparticules d'oxyde de titane possédant des propriétés photocatalytiques.

<sup>70</sup> DNA-linked metal nanosphere materials: Structural basis for the optical properties Lazarides AA, Schatz GC (2000) J. Phys. Chem. B 104 (3): 460-467 JAN 27 2000

From pure superparamagnetic regime to glass collective state of magnetic moments in gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle assemblies Dormann JL, Cherkaoui R, Spinu L, Nogues M, Lucari F, D'Orazio F, Fiorani D, Garcia A, Tronc E, Jolivet JP (1998) J. Magnetism and Magnetic Mat. 187 (2): L139-L144

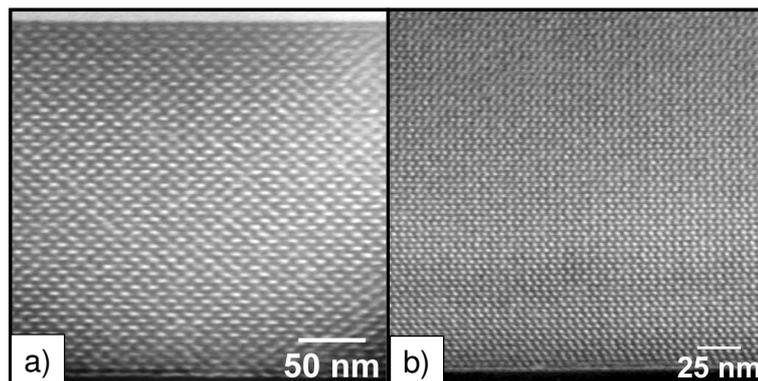
## **Utilisation des films mésoporeux comme matrices hôtes pour la croissance de réseaux tridimensionnels de nanoparticules (2000-2002)**

S. Besson, thèse de doctorat de l'École Polytechnique,

D. Baudet (ESPCI), DEA de Sciences des Matériaux

Collaboration : C. Ricolleau, E. Fort, laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Universités Paris VI et VII

La fabrication de structures organisées de nanoparticules est un sujet en vogue, lié à la thématique plus générale d'« auto-assemblage » de nano-objets. Outre l'aspect esthétique de ce type de sujet, qui est indéniablement une raison de son succès, il vise, pour les nanoparticules de taille nanométrique, à étudier les éventuels effets collectifs liés à la proximité des particules et leur assemblage périodique.



*Image de microscopie de films mésoporeux (vue transverse). a) film élaboré avec un copolymère de structure orthorhombique faces centrées b) film élaboré avec le CTAB de structure hexagonale 3D*

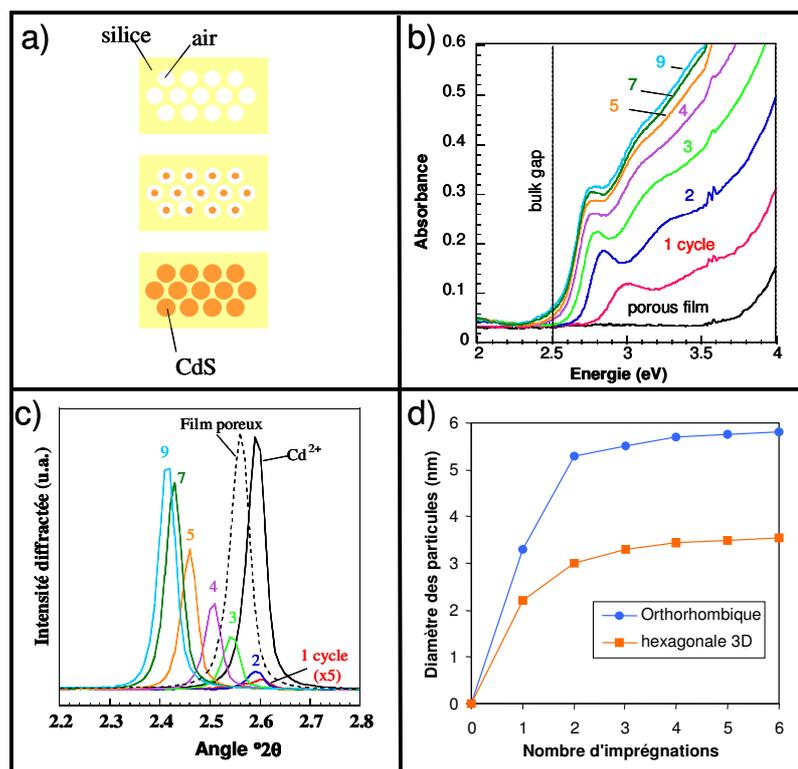
Dans le cadre de la thèse de Sophie Besson, nous avons mis au point un procédé de fabrication de films de silice dont la mésoporosité est très bien organisée selon un réseau bi- ou tridimensionnel qui peut être varié en fonction des conditions de synthèse. Partant de ce type de structures, nous avons cherché à remplir les pores de manière contrôlée avec différents matériaux, de manière à obtenir des réseaux de particules qui sont la réplique la plus fidèle possible du réseau de mésopores initial. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés au cas du CdS et de l'argent, dont nous connaissons bien les propriétés de par nos travaux antérieurs, propriétés qui sont relativement sensibles aux effets de taille (CdS) et de forme (Ag) des particules.

Dans tous les cas, la stratégie que nous avons développée consiste à imprégner les films par des précurseurs des matériaux que l'on voulait précipiter. Cependant, les études préliminaires ont montré clairement qu'il n'est possible d'obtenir des films bien homogènes que si les conditions suivantes sont respectées : 1) le remplissage des pores doit se faire en plusieurs étapes successives 2) il est indispensable qu'il y ait une interaction entre au moins un précurseur et les parois de silice afin de pouvoir rincer les films après imprégnation et éviter ainsi la précipitation incontrôlée en surface des films et 3) la précipitation doit se faire le plus rapidement possible.

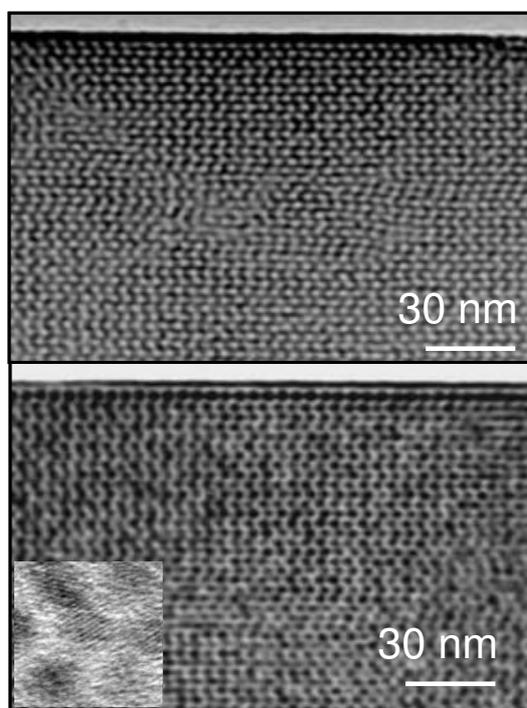
Dans le cas du CdS, la première solution d'imprégnation est une solution aqueuse d'ions cadmium. Cependant, cette solution doit être suffisamment basique pour que les ions puissent être complexés en surface des pores par les fonctions silanols, mais pas trop pour éviter la dégradation du réseau de silice. Nous avons ainsi été amenés à optimiser la solution d'imprégnation en complexant les ions cadmium par de l'ammoniaque et des ions citrates.

Après imprégnation et lavage du film, les particules de CdS sont précipitées sous atmosphère de sulfure d'hydrogène. L'opération est répétée jusqu'à ce que les mesures de densité optique montre une saturation du film. Un point intéressant est l'inversion de contraste observé en diffraction des rayons X, qui correspond au remplacement progressif de l'air contenu dans les pores par le CdS. Par ailleurs, l'évolution du spectre d'absorption de l'échantillon après chaque cycle montre la croissance des particules par l'effet de confinement quantique (décalage du seuil

d'absorption vers les basses énergies, qui peut être quantifiée par les corrélations connues entre la taille et l'énergie du gap.<sup>71</sup>



(a) schéma de la croissance des nanoparticules de CdS ; évolution du spectre d'absorption (b), de l'intensité diffractée (c) et de la taille (d) au cours des cycles successifs d'imprégnation et de précipitation.

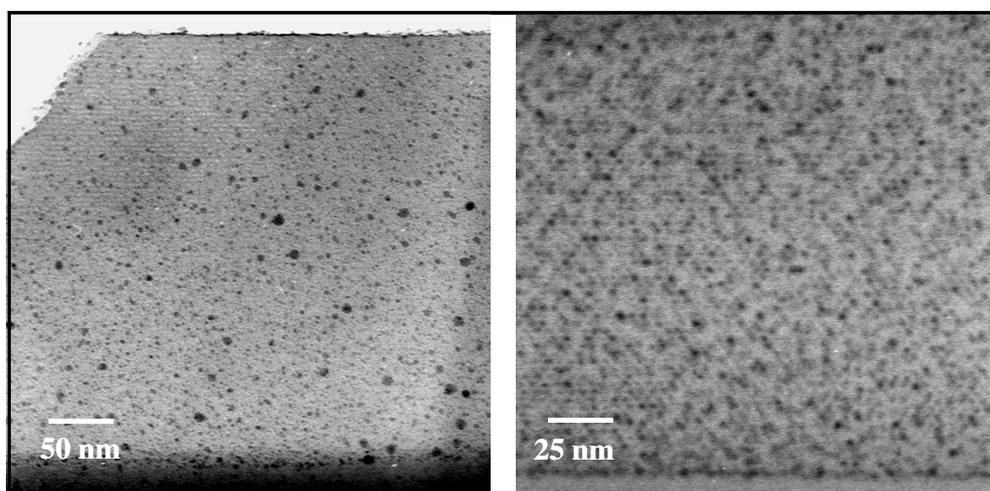


Clichés de microscopie électronique d'un film vide (a), et rempli de CdS (b). en insert : image haute résolution de nanoparticules de CdS. Images : S. Besson, C. Ricolleau

<sup>71</sup> **3D quantum dot lattice inside mesoporous silica films**, S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, C. Jacquiod, J-P. Boilot, Nanoletters 2(4) 409 (2002)

En ce qui concerne les particules métalliques, notre attention s'est portée essentiellement sur le cas de l'argent et de l'or. D'une part parce que les propriétés optiques de ces matériaux sous forme de nanoparticules sont sensibles à la taille et surtout à la forme des particules, mais aussi bien sûr parce que les sels précurseurs de ces métaux sont particulièrement faciles à réduire.

Nous avons repris le principe général utilisé pour la synthèse des nanoparticules de CdS. Cependant, les matériaux obtenus ne comportaient qu'un petit nombre de particules de taille beaucoup plus élevée que la taille des pores. Il est donc clair que la croissance est favorisée par rapport à la nucléation d'une particule par pore, ce qui peut s'expliquer par deux raisons principale : d'une part, les ions argent peuvent diffuser rapidement dans le film, et d'autre part, le potentiel de réduction des ions argent sur une surface d'argent métallique ( $E^{\circ}[\text{Ag}^+/\text{Ag}^0]=+0.8$  V/NHE) est nettement plus favorable que la réduction d'un ion argent isolé ( $E^{\circ}[\text{Ag}^+/\text{Ag}^0]=-1.8$  V/NHE). C'est le principe de base de la photographie. Une amélioration significative a été obtenue en limitant la diffusion des ions argent par le greffage sur les fonctions silanols, de groupements hydrophobes triméthylsilyl à partir de vapeurs de HMDS (hexaméthylidisilazane). Les matériaux obtenus présentent une distribution beaucoup plus étroite de la taille des particules d'argent, qui sont localisées dans le réseau mésoporeux du film. Il reste néanmoins à améliorer le taux de remplissage des films, qui reste relativement faible (de l'ordre de 1% volumique).<sup>72</sup>



*images de microscopie électronique de deux films dans lesquels ont été précipitées des nanoparticules d'argent avec (à droite) et sans (à gauche) traitement au HMDS.*

### **Utilisation des films mésoporeux comme substrats pour la croissance de réseaux bidimensionnels de nanoparticules (2000-2002)**

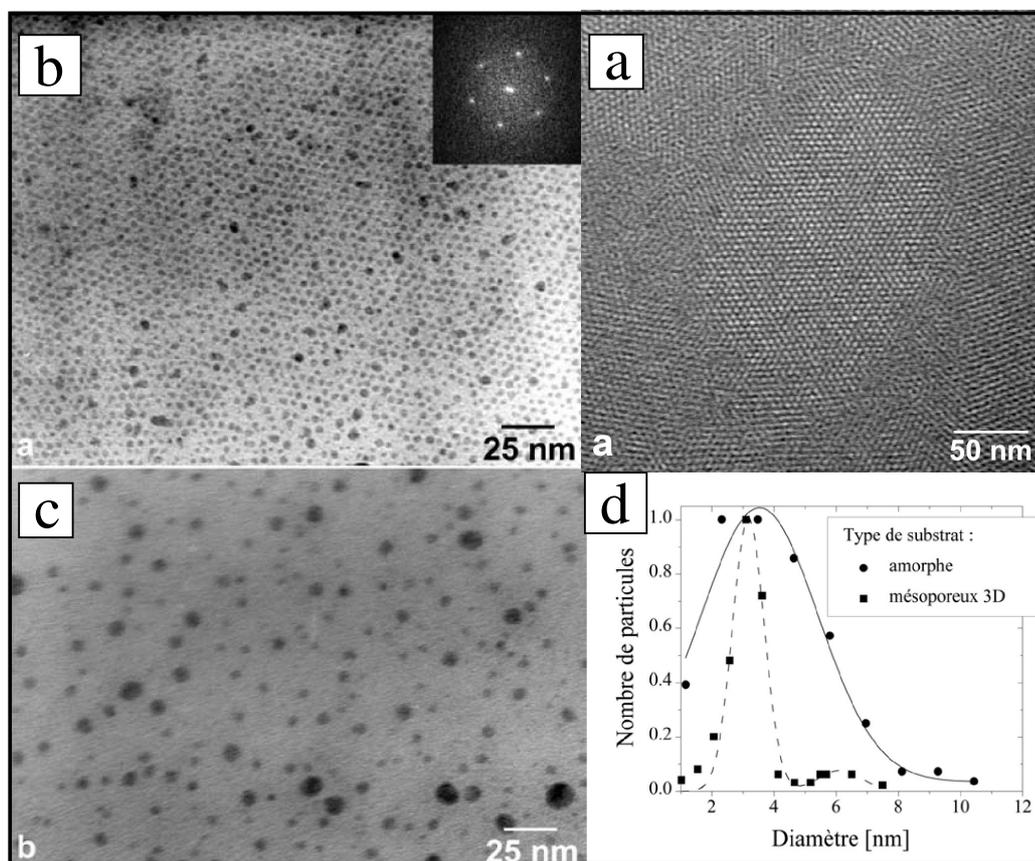
Collaboration : C. Ricolleau et E. Fort, laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Universités Paris VI et VII

L'élaboration de réseaux de nanoparticules sur une surface est une problématique intéressante en vue d'étudier des effets collectifs, notamment de transport, par des techniques de microscopies à sondes locales (effet tunnel, champ proche optique). Christian Ricolleau (LMCP, Paris) s'est intéressé à ce problème en étudiant d'abord le dépôt, par ablation laser, de nanoparticules sur des surfaces facettées d'alumine. A l'issue de notre collaboration sur les films mésoporeux, nous avons étudié la possibilité d'utiliser la surface des films pour gouverner la nucléation, la croissance et l'agencement de nanoparticules déposées par ablation laser.

Le dépôt d'argent est effectué par la technique d'ablation laser, qui consiste à vaporiser une cible d'argent sous l'effet d'impulsion laser fortement énergétiques. Après un travail minutieux de

<sup>72</sup> **Growth of silver nanoparticles in 3D-Hexagonal mesoporous silica films** S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, C. Jacquiod, J.-P. Boilot Chem. Comm. (3): 360-361 (2003)

réglage des conditions expérimentales et d'observation des échantillons au microscope, il a pu être montré que la structure de surface des films mésoporeux pouvait effectivement gouverner la nucléation des particules d'argent formées. Ainsi, des réseaux hexagonaux et cubiques ont été obtenus, avec une distribution en taille étroite, alors que le dépôt dans les mêmes conditions sur un film classique de silice sol-gel ne conduit qu'à une répartition aléatoire de particules dont la distribution en taille est très large.<sup>73</sup> Ce résultat, obtenu pour l'instant uniquement sur les films de structure hexagonale 3D, ouvre des perspectives intéressantes pour l'utilisation de films mésoporeux de structures différentes, présentant une forme de pore éventuellement anisotrope.



Cliché de microscopie en vue plane d'un film mésoporeux brut (a), du même film après dépôt d'argent (b), et d'un dépôt réalisé dans les mêmes conditions sur un film de silice non structuré (c) distributions en taille des particules déposées sur les deux films (d)

### Films minces à propriétés photocatalytiques exacerbées (2001 ; 2002- )

Emmanuelle Allain, thèse cifre Saint-Gobain,

Clarisse Durand, stage de fin d'étude, Sophie Besson (thèse cifre Saint-Gobain)

Collaborations : Léthicia Guéneau, Sophie Besson, Saint-Gobain Recherches

Un thème de recherche développé par Saint-Gobain concerne la fonctionnalisation des vitrages avec des couches à base de  $\text{TiO}_2$ , qui ont la propriété de catalyser la dégradation de polluants organiques par l'action de la partie Ultra-Violette du spectre solaire. Cet effet spectaculaire est à la base d'applications intéressantes, comme par exemple la réalisation de vitrages auto-nettoyants. Plusieurs voies de dépôt du  $\text{TiO}_2$  ont été explorées, dont le dépôt par voie liquide de solutions colloïdales de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  associées à un liant à base de silice pour assurer une certaine tenue mécanique aux couches.

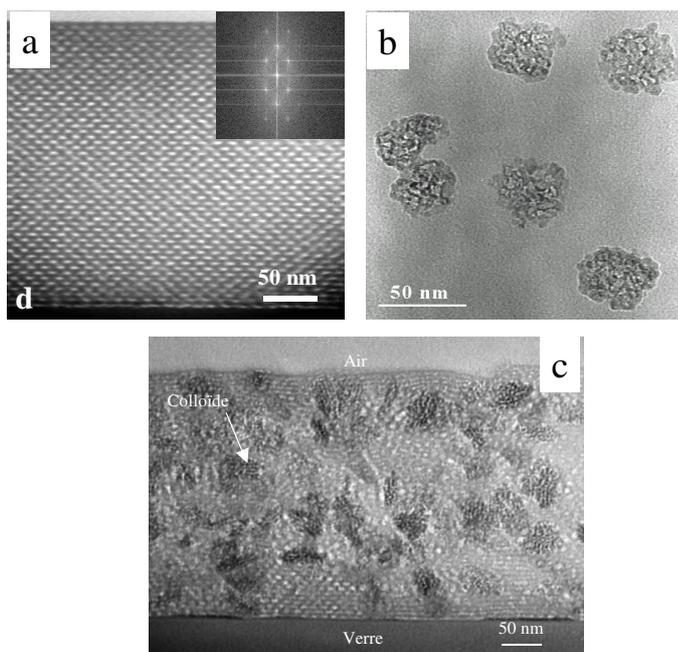
<sup>73</sup> Coupled technique to produce 2D organization of nanoparticles C. Renard, C. Ricolleau, E. Fort, S. Besson, T. Gacoin, J-P. Boilot Applied Physics Letters 80(2) 300 (2002)

Au cours de la thèse de Sophie Besson, nous avons montré la possibilité d'utiliser les films mésoporeux comme matrices hôtes pour la synthèse de réseaux tridimensionnels de nanoparticules. Un avantage de ce procédé, outre le fait d'obtenir des réseaux organisés de nanoparticules, est que ces films contiennent une fraction volumique importante en nanoparticules dont la taille est par ailleurs très bien calibrée. Ces films présentent également des propriétés mécaniques très intéressantes, ce qui est un atout majeur pour bon nombre d'applications.

L'idée de départ de notre travail était donc d'étudier l'élaboration de couches mésoporeuses de silice contenant des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ , et de comparer les propriétés photocatalytiques et mécaniques des films obtenus avec celles des couches classiques développées chez Saint-Gobain Recherches.

Deux voies de synthèse totalement différentes ont été étudiées pour l'élaboration des couches: La première a consisté à faire précipiter  $\text{TiO}_2$  dans les pores de couches minces de silice mésoporeuse, en imprégnant celle-ci avec une solution diluée d'alcoxyde de titane. La deuxième a consisté simplement à ajouter des colloïdes commerciaux de  $\text{TiO}_2$  dans le sol de silice avant dépôt. Dans les deux cas, les couches ont été caractérisées, notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la dispersion des particules d'oxyde dans l'épaisseur des couches, la cristallinité des particules et le taux maximum de titane pouvant être incorporé.

L'analyse des propriétés photocatalytiques a montré des différences très importantes entre les deux types de couches. En particulier, les couches élaborées à partir de colloïdes de  $\text{TiO}_2$  préformés se sont révélés nettement plus actives que les autres, cette activité étant même supérieure d'un facteur 10 aux compositions précédentes mises au point chez Saint-Gobain avec d'autres liants sol-gel plus classiques.<sup>74</sup>



Images de microscopie électronique d'une couche de silice mésoporeuse vide (a), des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  utilisées pour cette étude (b) et d'un film obtenu par addition du colloïde dans le sol avant dépôt (c)

L'importance des activités mesurées, associée aux bonnes propriétés mécaniques des couches, permet d'envisager leur application sur des vitrages intérieurs, soumis à un faible flux de rayonnement ultra-violet ou au simple éclairage artificiel. La thèse d'Emmanuelle Allain (cifre Saint-Gobain) s'inscrit dans cette problématique, et vise d'une part à comprendre l'influence de la microstructure poreuse sur l'exaltation des propriétés photocatalytiques, et d'autre part à développer des systèmes permettant de sensibiliser les couches au rayonnement visible.

<sup>74</sup> **Films minces à propriétés photocatalytiques exacerbées** S. Besson, T. Gacoin, C. Durand, J-P. Boilot, M. Rondet, L. Guénaud, Brevet Saint-Gobain N°FR 0204775, extension WO 03087002



# **Bilan et Perspectives**



## **Bilan**

### **« Synthèse et étude des propriétés optiques de nanoparticules et de couches minces nanostructurées »**

Mes recherches depuis dix ans s'inscrivent dans la thématique générale d'élaboration de **nanomatériaux** pour des applications dans le domaine de l'**optique**. La démarche adoptée consiste à élaborer des solides nanostructurés à partir de **systèmes colloïdaux**. Ceci m'a conduit à m'intéresser en particulier aux **nanoparticules**, utilisées ensuite comme composantes pour la fabrication de nanomatériaux transparents, et aux **matériaux mésoporeux organisés** à base de silice. Cette approche permet, dans son principe, un très bon contrôle des paramètres physico-chimiques gouvernant les propriétés des matériaux : nature de la phase solide minérale (composition chimique, morphologie, structure cristalline), état de surface, fonctionnalisation chimique des interfaces, agencement des différentes phases au sein du matériau final.

L'expertise que j'ai développée repose en particulier sur la maîtrise de **techniques d'élaboration par chimie douce**, notamment **la chimie des colloïdes et la chimie par voie sol-gel**, ainsi que **la fonctionnalisation chimique de surfaces**. Les compétences acquises ont permis de mettre au point la synthèse d'un certain nombre de matériaux, en relation avec une propriété physique particulière associée à des applications concrètes. Nous nous sommes en particulier focalisés sur des systèmes possédant des propriétés particulières dans le domaine de l'optique et plus particulièrement sur les systèmes luminescents. Les raisons de ce choix sont multiples :

- La transparence des échantillons, indispensable pour des applications en optique, est une contrainte très rigoureuse sur l'état de dispersions des solutions colloïdales. Elle constitue une mesure draconienne de la maîtrise que l'on a de la synthèse de particules parfaitement individualisées dont la taille doit être typiquement dans la gamme 2 à 30 nm.
- les systèmes étudiés ont une forte dépendance de leurs propriétés vis à vis des effets de taille. La luminescence est particulièrement sensible aux effets de surface, et fournit donc des informations relativement précises sur l'efficacité de traitements chimiques de surface.
- Nous avons une certaine autonomie dans les mesures optiques à mettre en œuvre pour étudier nos matériaux. Cela assure l'aller-retour rapide indispensable pour progresser dans la synthèse et l'optimisation des systèmes que nous étudions.
- Les propriétés optiques étudiées présentent un intérêt pour des applications concrètes, et leur optimisation présente donc un intérêt pour certaines collaborations industrielles.

J'ai regroupé ici mes activités de recherches en trois thématiques :

#### **- la première concerne les nanoparticules en tant que nano-objets « isolés » : leur synthèses et l'étude de leurs propriétés optiques**

Au cours de ma thèse, et l'année suivant mon entrée au CNRS, je me suis intéressé au cas des métaux (Ag, Au) et des semi-conducteurs (CdS, PbS), dans le but d'étudier l'effet de la taille des particules sur leurs propriétés physiques. J'ai ainsi mis au point différents protocoles de synthèse, permettant un contrôle de taille sur une gamme allant typiquement de 1 à 6 nm avec des distributions relativement étroites. J'ai ensuite étudié la fonctionnalisation de surface de ces nanoparticules afin de pouvoir contrôler leur milieu de dispersion. Pour cela, des molécules ont été greffées, notamment des thiols organiques et des alcoxydes fonctionnalisés. Des dispersions très concentrées ont ainsi pu être obtenues permettant l'élaboration de nanomatériaux, et en particulier des composites gels/nanoparticules.

A la suite de ces travaux, je me suis intéressé à l'étude des **propriétés de luminescence** des nanoparticules de semi-conducteurs. La nécessité de court-circuiter les processus de piégeage

des porteurs à la surface des nanocristaux a orienté mes recherches selon deux stratégies : la première a consisté à élaborer des **hétérostructures coeur/coquilles** en faisant croître en épitaxie une coquille de ZnS à la surface de nanoparticules de CdS. La deuxième consiste à **doper les particules avec des ions manganèse**. Cette deuxième approche, qui a fait l'objet de la thèse de Guillaume Counio (1996-1998), nous a permis d'obtenir des rendements de luminescence suffisants pour envisager l'application des nanoparticules obtenues dans des dispositifs électro-luminescents (brevet Saint-Gobain). Par ailleurs, l'étude des propriétés magnéto-optiques des nanoparticules de CdS:Mn a fait l'objet d'une collaboration avec l'équipe du Professeur Meyer (Giessen, Allemagne), permettant de mettre en évidence une exaltation des propriétés de dichroïsme circulaire (effet faraday) induite par la petite taille des nanoparticules.

L'expérience acquise sur ces systèmes et les résultats prometteurs qui ont été obtenus m'ont encouragé à continuer le travail sur les nanoparticules luminescentes en étudiant le cas de **nanoparticules d'oxydes dopés par des ions lanthanides**. Dans le cadre de la thèse d'Arnaud Huignard (1999-2001), nous avons mis au point la synthèse de **nanoparticules de vanadate d'yttrium**, dopées notamment par des ions europium. Des expériences originales, basées sur le recouvrement des particules par une coquille de silice fonctionnalisée, ont permis de mettre en évidence des effets de désexcitation et de distorsions cristallines induites par la surface. Initialement menées dans le cadre d'une recherche purement académique, les résultats obtenus permettent d'envisager des applications, par exemple pour la fabrication de luminophores transparents ou comme sondes pour la biologie. Ce travail s'est donc poursuivi dans le cadre de la thèse de Valérie Buissette (2001-2004, financement Rhodia), qui visait à élaborer d'autres systèmes émettant dans le visible dans le but d'élaborer des **couches minces transparentes luminescentes** dans le blanc. Une synthèse originale de nanoparticules de **phosphates de lanthane** a été mise au point, dopées notamment par des ions cérium et terbium (brevet CNRS/Rhodia). Les propriétés de ces particules ont été étudiées en détail, et optimisées par l'élaboration de structures coeur/coquilles de type  $\text{LaPO}_4 : \text{Ce, Tb} / \text{LaPO}_4$ .

**- La deuxième thématique concerne l'élaboration de films minces de silice présentant une mésoporosité organisée :**

Notre travail sur les films minces mésoporeux a débuté fin 1998 par une collaboration avec le laboratoire mixte CNRS/Saint-Gobain d'Aubervilliers. L'idée de départ était d'explorer les applications de ces couches pour la fonctionnalisation du verre (thèse de Sophie Besson, cifre Saint-Gobain 1998-2001). Le principe de base, déjà beaucoup étudié à l'époque mais presque exclusivement sur des poudres, repose sur la polymérisation de silicates en conservant l'empreinte d'associations micellaires. Après une étape de calcination des tensioactifs structurants, ces matériaux présentent une porosité très monodisperse de quelques nanomètres, arrangée au sein de la matrice de silice selon un arrangement remarquablement périodique.

Notre démarche a été d'essayer de comprendre au mieux les paramètres influençant la structuration des films. Une fois les conditions de synthèse optimisées, un travail important de caractérisation a été entrepris en utilisant notamment la microscopie électronique et la diffusion des rayons X en incidence rasante (GISAXS). Nous avons ainsi montré la possibilité d'élaborer des **films parfaitement structurés** sur toute leur épaisseur (400 nm), qui présentent un **arrangement original des pores sphériques selon une structure hexagonale 3D**.

Dans un deuxième temps, nous avons cherché à élaborer d'autres structures en reprenant les principes utilisés pour notre première étude et en changeant certains paramètres de la synthèse. Une première étude a consisté à déterminer un **diagramme des phases** pouvant être obtenues en variant deux paramètres importants pour la synthèse : le mûrissement du sol de silice, qui détermine la taille des amas et donc la fraction volumique de la silice dans le films, et la fraction molaire de surfactant. Outre la structure hexagonale 3D, nous avons ainsi pu déterminer les conditions d'obtention de deux autres phases connues (cubique et hexagonale 2D). En parallèle, nous avons étudié l'utilisation d'autres agents structurants, et notamment des copolymères blocs,

ce qui nous a permis d'élaborer des films d'excellente qualité, dont la structure du réseau de pores peut être, par exemple, orthorhombique à faces centrées.

La poursuite de ce travail s'inscrit dans le cadre de la thèse de Muriel Matheron (2002-2005, cifre Essilor) qui a pour objectif de réaliser des **films mésoporeux hybrides** pour des applications dans le domaine de l'optique. Un procédé original a été mis au point, qui permet d'obtenir des couches parfaitement structurées en utilisant comme précurseurs des alcoxydes de silicium portant des groupements organiques fonctionnels (brevet CNRS/Essilor).

**La troisième thématique**, liée aux deux précédentes, concerne **l'élaboration de matériaux à base de nanoparticules**. Ce travail vise notamment à contrôler l'agencement de nanoparticules par rapport à d'autres espèces (molécules, systèmes biologiques, autres nanoparticules), par rapport à une surface, ou au sein d'un milieu hôte. Trois types de systèmes ont été étudiés : les nanoparticules uniques, les matériaux transparents à base de nanoparticules, et les couches minces nanostructurées constituées par la dispersion de nanoparticules dans une matrice de silice mésoporeuse.

L'étude de **nanoparticules uniques** en tant que nano-objet « isolé » a été abordé dans le cadre de deux projets :

- le premier concerne une application originale des **nanoparticules d'oxydes dopés par des terres rares comme sondes pour la biologie**. Dans le cadre de la thèse de Domitille Giaume (2003-2006, Bourse Monge de l'École Polytechnique), et en collaboration avec le Laboratoire d'Optique et Biosciences de l'X, nous étudions en particulier la localisation des canaux sodiques de cellules cardiaques en observant le signal optique de particules uniques greffées sur ces canaux. Le travail consiste: i) à fonctionnaliser les particules en greffant des groupements actifs à leur surface (fragments de toxines se fixant sur les canaux), ii) à vérifier l'activité biologique du système obtenu, iii) à étudier la détection optique de particules uniques, et finalement à étudier la localisation des particules dans le milieu cellulaire.

- le deuxième concerne l'étude de **nanocristaux de diamant comme source de photons uniques** pour la cryptographie quantique (collaboration avec P. Grangier, Institut d'Optique). Le but était de séparer des nanocristaux de poudres de diamants (résidu de découpe ou produite par détonation) et de les déposer sur un substrat de silice. Ces nanocristaux, dopés naturellement avec de l'azote, présentent des propriétés d'émission de lumière particulièrement remarquable (rendements élevés et très stable). Les matériaux que nous avons obtenus ont été utilisés dans une expérience originale montrant la faisabilité du transfert d'information cryptée par la polarisation des photons uniques émis par un seul nanocristal (thèse d'Alexios Beveratos à l'Institut d'Optique).

La réalisation de **matériaux transparents à base de nanoparticules** a été abordée dans un premier temps dans le cadre de la synthèse de matériaux composite gels/nanoparticules. Ces matériaux ont été élaborés par la dispersion de nanoparticules dans des matrices sol-gel après greffage préalable à leur surface d'alcoxydes fonctionnalisés. Une autre approche a consisté à partir de solutions très concentrées de nanoparticules de CdS fonctionnalisées avec le fluorophénylthiol. Nous avons pu montrer la possibilité d'obtenir des gels en maîtrisant l'agrégation progressive des particules par oxydation lente des thiols de surface. Le mécanisme d'agrégation a été étudié en détail, notamment par RMN et par diffusion des rayons X aux petits angles. Nous avons ainsi pu montrer que ce procédé ouvrait une voie vers **l'application du procédé sol-gel aux chalcogénures**.

Enfin, nous avons étudié **l'élaboration de couches minces nanostructurées**, constituées par la dispersion de nanoparticules dans une matrice de silice mésoporeuse.

Une première approche a consisté à utiliser le réseau de pores comme structure hôte pour la croissance de nanoparticules de métaux et de semi-conducteurs. Un procédé original a été mis au point, basé sur des étapes successives d'imprégnation et de précipitation permettant **l'élaboration de réseaux périodiques tridimensionnels de nanoparticules** d'argent et de CdS (brevet Saint-Gobain). Simultanément, nous avons entrepris avec C. Ricolleau (LMCP, Paris) de mettre en évidence et d'exploiter les modulations chimiques et structurales de la surface des films

mésoporeux induites par le réseau de pores, pour contrôler la nucléation de nanoparticules métalliques déposées par ablation laser. Des **réseaux bidimensionnels de nanoparticules d'argent** ont ainsi été obtenus, ouvrant des perspectives intéressantes pour des études futures, du fait de la grande richesse des structures poreuses dont nous disposons et qui devraient permettre de contrôler l'agencement, la taille et la forme des particules.

Enfin, un sujet un peu différent concerne l'élaboration de **couches minces associant une matrice mésoporeuse avec des nanoparticules d'oxyde de titane pour des applications en photocatalyse** (vitrages auto-nettoyants). Au cours de la thèse de Sophie Besson, une étude préliminaire a montré que les couches élaborées simplement en ajoutant un colloïde de  $\text{TiO}_2$  dans un sol utilisé pour la préparation de couches mésoporeuse présentent une activité photocatalytique augmentée de plus d'un ordre de grandeur par rapport aux mêmes particules déposées avec un liant sol-gel classique, non mésoporeux. Cette augmentation d'activité, liée à la microstructure des films, est suffisante pour envisager l'application de ce type de couche en intérieur, où le flux de rayonnement UV absorbé par  $\text{TiO}_2$  est très faible (brevet Saint-Gobain). La thèse d'Emmanuelle Allain (cifre Saint-Gobain) a pour but d'élucider le rôle de la porosité dans le mécanisme de la photocatalyse, et d'optimiser les performances des couches dans le cas où elles sont soumises à une irradiation par lumière artificielle visible.

## **Projets de Recherches**

Les résultats que nous avons obtenus à ce jour, les évolutions récentes de la chimie des matériaux et les diverses collaborations que nous menons avec des partenaires académiques ou industriels témoignent de l'intérêt et de la contribution originale que nous pouvons apporter dans les domaines de la chimie des nanoparticules, de l'étude de leurs propriétés optiques et de l'élaboration de matériaux nanostructurés. Mes projets de recherche pour les quelques années à venir devraient donc logiquement s'articuler autour de ces thématiques. Au-delà de travaux sur des sujets précis, en général liés à des applications particulières (nanoparticules luminescentes, sondes biologiques, couches mésoporeuses pour l'optique), les problématiques générales de chimie des matériaux que nous devrions approfondir sont :

- la mise au point de nouvelles techniques de fabrication de dispersions colloïdales,
- l'étude de procédés de fonctionnalisation de nanoparticules minérales,
- l'élaboration de systèmes complexes nanoparticules/molécules actives et d'hétérostructures cœur/coquilles polyfonctionnelles,
- l'élaboration de couches minces nanostructurées et l'optimisation de leurs propriétés optiques.

### ***1] Nouvelles techniques d'élaboration de nanoparticules***

Nos travaux ont porté jusqu'à présent sur la synthèse colloïdale de nanoparticules dans des conditions relativement classiques où le mélange de deux précurseurs en solution conduit à la formation de particules minérales à basse température (typiquement inférieure à 100°C). Bien que la synthèse d'un grand nombre de composés ait été décrite dans la littérature, bon nombre de solides possédant des propriétés intéressantes ne peuvent encore être élaborés selon des protocoles connus de chimie des colloïdes. En général, il s'agit de composés qui sont synthétisés à l'état massif par des traitements à hautes températures, et pour lesquels il n'existe pas de précurseurs connus dont la réaction en solution puisse conduire à un solide cristallisé à basse température.

Un premier axe de mes recherches concerne la mise au point de nouvelles voies de synthèse de dispersions colloïdales de composés possédant des propriétés intéressantes dans le domaine de l'optique. Les matériaux luminescents resteront dans ce contexte un axe majeur de recherche compte tenu du grand nombre d'applications qu'ils laissent entrevoir.

#### **a) Réactions en milieu solvant à haut point d'ébullition**

Depuis une dizaine d'années, la chimie des colloïdes est une discipline en pleine évolution de par le développement de synthèses colloïdales en milieu non aqueux à relativement haute température (200 à 300°C).<sup>75</sup> Cette technique est basée sur la formation des particules par décomposition de précurseurs organométalliques dans des solvants complexants à haut point d'ébullition (oxyde de trialkylphosphine, alkylamines, acide oléique). Un grand nombre de synthèses ont été décrites ces dernières années, permettant d'élaborer des nanoparticules de

---

<sup>75</sup> par exemple :

(a) Synthesis and Characterization of nearly monodisperse CdE (E=S, Se, Te) Semiconductor nanocrystallites, Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G., J. Am. Chem. Soc. 115 (19): 8706-8715 (1993)

(b) Organometallic approach to nanoparticles synthesis and self-organization, B. Chaudret C. R. Physique 6 (2005) 117-131

(c) Colloidal synthesis and self-assembly of COPt3 nanocrystals, Shevchenko EV, Talapin DV, Rogach AL, Kornowski A, Haase M, Weller H, J. Am. Chem. Soc. 124 (38): 11480-11485 (2002)

(d) Multigrain scale synthesis and characterization of monodisperse tetragonal zirconia nanocrystals, Joo J, Yu T, Kim YW, Park HM, Wu FX, Zhang JZ, Hyeon T, J. Am. Chem. Soc. 125 (21): 6553-6557 (2003)

composés jusqu'alors non accessibles par des voies classiques ( $\text{BaTiO}_3$ ,<sup>76</sup>  $\text{CoPt}_3$ <sup>75c</sup> ...) ou avec un meilleur état de cristallinité et une distribution en taille plus étroite ( $\text{TiO}_2$ ,<sup>77</sup>  $\text{CdSe}$ ,<sup>75a</sup>  $\text{ZnO}$ <sup>75b</sup> ...). Le succès de ces synthèses repose en grande partie sur les températures élevées qui sont utilisées. Elles permettent d'élargir la gamme des réactions chimiques susceptibles de donner lieu à la précipitation du solide cristallisé, mais également de mieux gérer les équilibres chimiques et les cinétiques des réactions qui déterminent les phénomènes de nucléation/croissance des particules (cinétiques de décomposition des précurseurs, constantes de complexation, solubilité, mécanismes de mûrissement d'Ostwald).

Ce type de synthèse n'a été que peu abordé au laboratoire, si ce n'est pour reproduire les synthèses connues de  $\text{CdSe}$  et de  $\text{ZrO}_2$ .<sup>75</sup> Or il paraît intéressant d'étudier cette approche pour la synthèse de composés luminescents particulièrement efficaces tels que des aluminates ( $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$  :Eu,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  :Eu,Dy), des silicates ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  :Mn,  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  :Eu), ou des borates ( $\text{YBO}_3$  :Eu). Cette étude fait l'objet de la thèse de Caroline Berthail-Huré (Cifre Rhodia) et s'inscrit dans la thématique de synthèse de nanoparticules pour la réalisation de dispositifs d'éclairage transparents.

#### b) Redispersion de poudres nanométriques

Bien que prometteuse, la stratégie d'élaboration de particules par la méthode précédente (milieu solvant à haut point d'ébullition) n'est probablement pas applicable à tous les composés qui nous intéressent. Dans ce cas, la seule solution envisageable est à priori la redispersion de particules à partir de poudres ayant subies les traitements de calcination nécessaires à leur bonne cristallisation. Cette approche nécessite d'une part de limiter la croissance des grains lors de la calcination, et d'autre part de désagglomérer mécaniquement ou chimiquement les particules obtenues avec un rendement acceptable.

Un certain nombre de travaux ont permis de montrer que les poudres élaborées par calcination de précurseurs complexés par des agents organiques (polymères complexants, agents tensio-actifs) peuvent conserver des grains de taille nanométrique même après des traitements thermiques à des températures relativement élevées (800-1000 °C).<sup>78</sup> Ceci est expliqué en partie par la forte porosité résultant de la calcination des composés organiques, qui limite la croissance des cristallites, mais aussi leur surface de contact. La redispersion des grains contenus dans ces poudres est envisageable en utilisant des techniques de sonification ou de broyage. Il est possible d'en augmenter l'efficacité en effectuant une attaque chimique préalable des joints de grains liant les particules primaires. Après dispersion, des centrifugations sélectives permettent de sélectionner les particules les plus petites.

A notre connaissance, peu de travaux ont porté sur la détermination des conditions nécessaires pour contrôler la taille des particules obtenues et le rendement de la redispersion. Il faut néanmoins noter que beaucoup d'études intéressantes peuvent être menées, même si la quantité de particules produites est faible et leur taille relativement importante (quelques dizaines de nanomètres). A ce sujet, nos travaux sur les nanoparticules de diamant se sont révélés particulièrement riches d'enseignement : à partir d'une poudre de diamant synthétique agglomérée et fortement polydisperse, nous avons extrait des nanoparticules dont la taille est de l'ordre de 30 nm, en quantité suffisante pour étudier leurs propriétés optiques.<sup>79</sup> Ce type d'approche ouvre donc des perspectives intéressantes, notamment comme méthode alternative dans le cas où les autres voies de synthèse colloïdale s'avèreraient peu concluantes.

---

<sup>76</sup> Synthesis of monodisperse nanoparticles of barium titanate: Toward a generalized strategy of oxide nanoparticle synthesis, O'Brien S, Brus L, Murray CB, J. Am. Chem. Soc. 123 (48): 12085-12086 DEC 5 2001

<sup>77</sup> An organometallic synthesis of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, Tang J, Redl F, Zhu YM, Siegrist T, Brus LE, Steigerwald ML, Nano Lett. 5 (3): 543-548 (2005)

<sup>78</sup> Par exemple : Synthesis of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :Eu,Dy phosphor nanometer powders by sol-gel processes and its optical properties, T. Peng, L. Huajun, H. Yang, C. Yan, Materials Chemistry and Physics, 85, 2004, 68-72

<sup>79</sup> Single Photon Quantum Cryptography, A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J-P. Poizat, P. Grangier, Phys. Rev. Let. 89(18) 187901 (2002)

## II] Fonctionnalisation de nanoparticules

La principale difficulté pour les applications des nanoparticules est sans doute leur fonctionnalisation de surface. Le problème consiste à greffer en surface des particules, des groupements organiques fonctionnels qui vont permettre de contrôler leurs interactions avec d'autres systèmes en solution ou sur divers substrats.

En règle générale, les protocoles de fonctionnalisation des particules sont assez largement dépendants de leur nature chimique et de leur état de surface. Nous nous focaliserons sur deux problématiques différentes : la fonctionnalisation de clusters et le procédé de fonctionnalisation de nanoparticules par enrobage avec des silanes.

### a) des clusters comme systèmes modèles pour la fonctionnalisation de nanoparticules

Nos travaux sur la fonctionnalisation de nanoparticules de CdS par le 4-fluorophenylthiol ont porté en particulier sur l'étude par RMN de la structure des complexes thiolates de surface. Nous avons alors mis en évidence que ces complexes avaient une structure similaire aux thiolates de surface de clusters  $[\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SPhF}_{16})]^{4-}$  (clusters de Dance) dont la structure est parfaitement déterminée.

Il nous semble maintenant intéressant d'élargir ce type d'approche en étudiant la fonctionnalisation de clusters qui peuvent trouver des applications en eux même, mais qui pourraient aussi être considérés comme des composés modèles de la structure de surface de nanoparticules. L'idée est donc d'exploiter la structure parfaitement caractérisée de ces clusters pour pouvoir bien caractériser leur fonctionnalisation par des techniques classiques de chimie organométalliques, en particulier par RMN. Ceci permet d'éviter les difficultés de la caractérisation des nanoparticules, liées à leur taille importante et aux fortes distributions d'environnement sur leur surface.

Cette thématique fait partie du projet de recherche de Sandrine Péruchas, qui devrait rejoindre notre groupe dans quelques mois, et qui apportera son expertise dans la synthèse et la fonctionnalisation de clusters moléculaire.

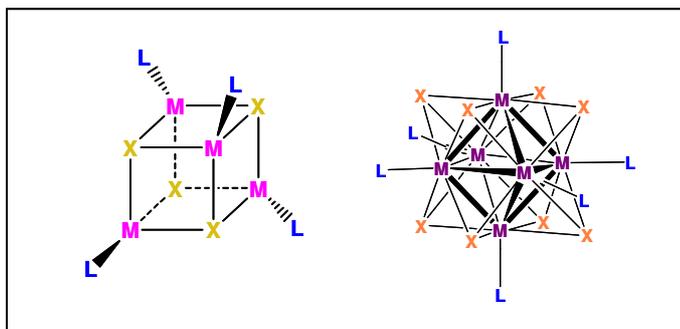


Figure 1 : exemple de structures de clusters cubique ( $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{Py}_4$ ) ou octaédrique  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{Pyridine})_6]^{2+}$ . L est le ligand auquel pourront se substituer des molécules de fonctionnalisation.

### b) fonctionnalisation « séquentielle » de nanoparticules

La fonctionnalisation des nanoparticules se fait en général directement par complexation des atomes de surface avec des molécules fonctionnelles. L'un des inconvénients de cette méthode est la forte dépendance de la nature chimique de la molécule sur le taux de greffage, et la relative labilité des complexes de surface. L'analyse de la littérature montre que les recherches actuelles, notamment pour les applications en biologie, s'orientent vers l'utilisation d'agents complexants de

nature polymérique qui comportent plusieurs fonctions complexantes et/ou plusieurs groupements fonctionnels par molécule.<sup>80</sup>

Nous travaillons depuis quelques années avec une démarche similaire, en utilisant une stratégie de fonctionnalisation qui est basée sur l'enrobage des particules avec des polymères de silanes qui portent des groupements organiques réactifs (en particulier époxy). La fonctionnalité voulue est greffée de manière covalente dans une deuxième étape par des réactions classiques de synthèse organique.

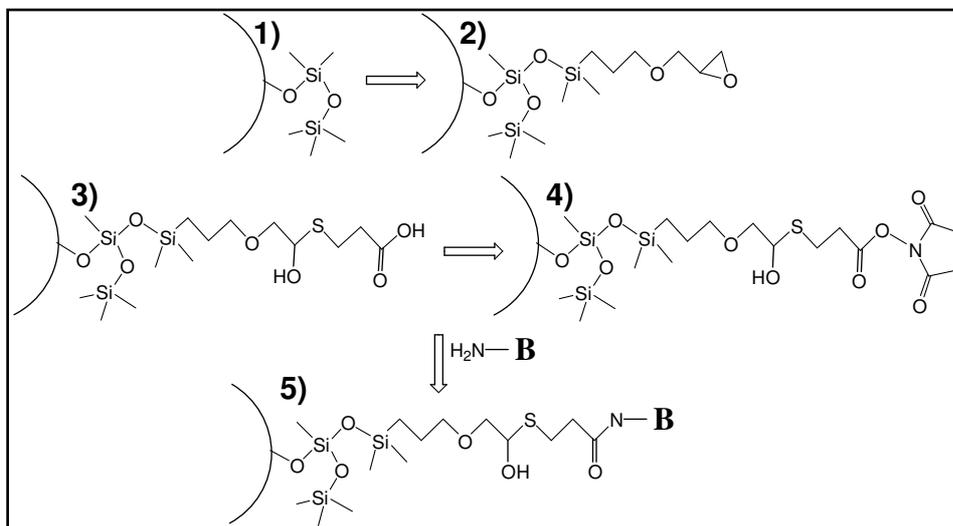


Figure 2 : exemple de fonctionnalisation de particules. B est l'espèce biologiquement active qui doit être greffée en final sur la particule (voir texte)

Cette stratégie présente l'avantage de séparer le problème du greffage de fonctions sur la surface des particules, qui met en jeu des phénomènes de complexation de surface, de la fonctionnalisation en elle-même qui peut se faire par accrochage covalent dans une deuxième étape. Cette approche « séquentielle » peut s'avérer relativement versatile et simple à mettre en œuvre une fois que l'enrobage des particules par le silane fonctionnalisé a été effectué et bien caractérisé (figure 2, étapes 1 et 2). Les difficultés de cette méthode ne doivent cependant pas être négligées, notamment l'augmentation de la taille des particules liée à la couche de silane, et la présence possible d'amas ou de particules de silice en solution qui peuvent s'avérer néfastes pour certaines applications.

Le travail accompli jusqu'ici, dans le cadre de la thèse de D. Giaume, s'inscrit dans la problématique d'application des nanoparticules luminescentes en biologie. Des particules ont été fonctionnalisées avec des fonctions guanidine qui ont pu être utilisées pour la détection de canaux sodiques sur des membranes cellulaires. Nous continuerons ce travail en introduisant une fonctionnalisation intermédiaire en faisant réagir la fonction thiol de l'acide mercaptoacétique sur les groupement epoxy portés par le silane (étape 3). La fonction acide est ensuite activée par une fonction n-succinimide (étape 4), qui permet une réaction efficace avec les fonctions amines d'un grand nombre de molécules biologiques (étape 5). L'étude de l'application en biologie des particules obtenues fera l'objet d'une collaboration avec l'Institut Pasteur (équipe de M. Popoff) et le Laboratoire d'Optique et Biosciences concernant le suivi de l'action individuelle de toxines en milieu cellulaire.

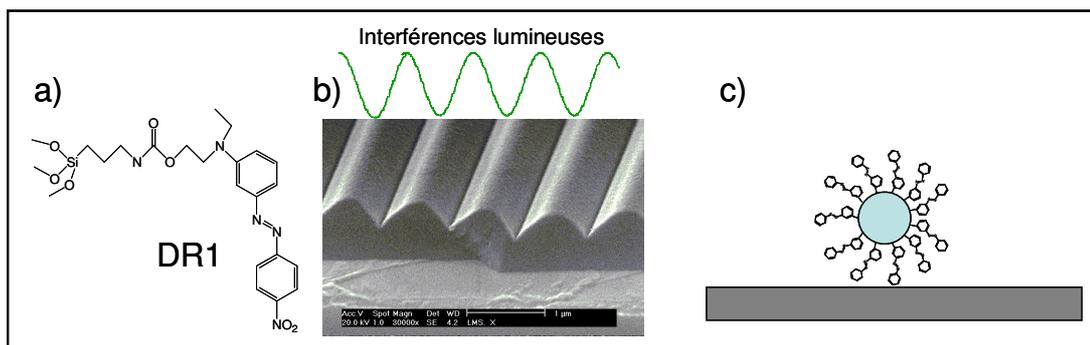
<sup>80</sup> Oligomeric Ligands for luminescent and stable nanocrystals quantum dots, Kim, S. and Bawendi, M.G. (2003) J. Am. Chem. Soc. 125(47) 14652-14653.

### III] Nanoparticules polyfonctionnelles, hétérostructures

Un axe de recherche intéressant sur l'application des nanoparticules concerne l'exploitation de systèmes alliant les propriétés des nanoparticules elles-mêmes et celles d'une autre espèce localisée en surface qui possède des propriétés optiques, électroniques ou magnétiques particulières. Sur ce thème, nous travaillerons sur deux systèmes particuliers :

#### Système nanoparticule/molécule

la chimie de fonctionnalisation des particules, selon les procédés mentionnés précédemment, peut trouver des applications intéressantes pour le greffage, en surface des particules, de molécules possédant des propriétés optiques particulières. Les cas de molécules luminescentes ont été abordés par d'autres équipes pour faire des systèmes dans lesquels la particule ne sert que de support (billes de silice<sup>81</sup>) ou possède elle-même des propriétés physiques particulières (oxydes dopés terre rares, oxydes magnétiques).



*Schéma de la molécule de DR1 greffée sur un réseau de silice (a) réseau topographique photo-induit dans une couche mince sol-gel et schéma (idéal) d'une particule fonctionnalisée avec des molécules de DR1 telle que nous souhaitons l'étudier.*

Nous avons le projet d'étudier le cas du greffage de molécules de DR1 (disperse Red 1) en surface de nanoparticules d'or ou d'oxyde dopés terre rares. Cette molécule a la propriété particulièrement originale de se mouvoir sous l'effet d'une excitation lumineuse, en emportant avec elle une partie de la matrice de silice sur laquelle elle est greffée. Ceci permet de contrôler, par la modulation spatiale de l'intensité d'excitation, la formation de structures au sein d'une couche mince sol-gel contenant ce colorant.<sup>82</sup> L'origine de la mobilité des molécules, et des forces importantes qui sont mises en œuvre lors de la déformation de la matrice, fait l'objet d'une étude en collaboration étroite avec le groupe Electron-Photon-Surface du laboratoire (J. Peretti, thèse de D. Garrot).

Nous souhaitons maintenant étudier l'éventuel déplacement photo-induit de nanoparticules fonctionnalisées avec des molécules de DR1. Le suivi du déplacement des particules pourrait se faire avec une expérience de SNOM (microscopie en champ proche optique), qui outre la détection topographique de la position des particules, pourrait détecter le signal de luminescence ou de diffusion de la lumière provenant de chaque particule. Dans un premier temps, il s'agit de montrer que les particules peuvent effectivement migrer sur la surface du substrat sur lequel elles sont déposées. Si cette expérience est concluante, elle ouvrira de nouvelles perspectives pour le contrôle de l'agencement de nanoparticules dans le but de réaliser des hétérostructures dont les

<sup>81</sup> Bright and Stable Core-Shell Fluorescent Silica Nanoparticles, H. Ow, D. R. Larson, M. Srivastava, B. A. Baird, Watt W. Webb, Ulrich Wiesner, Nano Lett. 2005 Vol. 5, No. 1 113-117

<sup>82</sup> Near-field optical patterning on azo-hybrid sol-gel films, N. Landraud, J. Peretti, F. Chaput, G. Lampel, J. P. Boilot, K. Lahlil, and V. I. Safarov, Applied Physics Letters 79, 4562, (2001).

propriétés pourront être étudiées (chaînes ou réseaux 2D de particules d'or, expériences de transfert d'énergie entre particules luminescentes ...).

### Systèmes cœur/coquille

Le travail accompli jusqu'à présent nous a permis de développer une certaine expérience dans l'élaboration d'hétérostructures cœur-coquille. Elles sont élaborées par dépôt d'une fine couche d'un matériau à la surface de particules cœur. En particulier, nous avons étudié la fabrication d'hétérostructures CdS/ZnS, CdSe/ZnS, YVO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, LaPO<sub>4</sub>:Ce,Tb/LaPO<sub>4</sub> dans le but de passiver la surface de nanoparticules luminescentes et d'éliminer les processus de désexcitation non-radiative de surface.

Nous souhaitons maintenant étudier le cas où la particule cœur et le matériau formant la coquille ont des propriétés différentes : combinaison de différentes couleurs d'émission, association d'un cœur magnétique avec une coquille luminescente, association d'un cœur métallique (Ag, Au) avec une coquille luminescente etc ... Le but est d'une part de profiter de deux propriétés physiques présentes sur un même nano-objet, et d'autre part d'étudier comment l'une des propriétés peut influencer l'autre. Un certain nombre de résultats commencent à être décrits dans la littérature sur cette thématique, et un exemple particulièrement remarquable a été décrit très récemment par une équipe de Los-Alamos sur le système Co/CdSe.<sup>83</sup>

Dans un premier temps, nous souhaitons étudier des systèmes dont l'une des composantes est à base de phosphate de lanthane, composé sur lequel nous avons déjà acquis une certaine expérience. En particulier, nous nous intéresserons au recouvrement par ce matériau de nanoparticules d'or, d'oxyde de fer, et d'autres particules de phosphates ou de vanadates contenant différents ions terres rares. Cette étude, qui nécessite des techniques de caractérisation pointues, se fera en étroite collaboration avec G. Rizza, microscopiste au laboratoire des Solides Irradiés à l'Ecole Polytechnique.

### ***IV] Propriétés optiques de Couches minces composites***

L'élaboration de couches minces nanostructurées est une thématique importante d'élaboration de matériaux à partir de systèmes colloïdaux. Nos travaux ont porté jusqu'à présent sur la synthèse de couches minces mésoporeuses à bas indice de réfraction, ou sur l'incorporation de nanoparticules dans des liants sol-gel pour obtenir soit des couches minces luminescentes (nanoparticules d'oxydes dopés terres rares), soit des couches à propriétés photocatalytiques (nanoparticules de TiO<sub>2</sub>).

Ce thème de recherche devrait se poursuivre dans 3 directions principales :

- la première concerne l'élaboration de couches hybrides, dans la continuité du travail de thèse de M. Matheron (cifre Essilor). Nous avons mis au point un procédé original d'élaboration de couches parfaitement ordonnées contenant une fraction importante de groupements organiques. Ces matériaux semblent bien adaptés pour la fonctionnalisation de surface avec divers groupements fonctionnels, notamment des colorants et des groupements hydrophobes. D'une étude essentiellement structurale, ce sujet sur les couches hybrides devrait donc s'orienter vers une problématique de fonctionnalisation organique de matériaux poreux.

- le deuxième axe de recherche sera mené dans le cadre d'une collaboration avec EADS. Elle a pour but le remplissage des pores des films mésoporeux avec des nanoparticules métalliques pour des applications en furtivité. Ceci nous permettra notamment de poursuivre le travail entrepris dans le cas de nanoparticules d'argent, pour lesquels nous n'étions pas parvenus, contrairement aux particules de CdS, à remplir complètement la mésoporosité des films. Les progrès accomplis

---

<sup>83</sup> Synthesis and Characterization of Co/CdSe Core/Shell Nanocomposites: Bifunctional Magnetic-Optical Nanocrystals, H. Kim, M. Achermann, L. P. Balet, J. A. Hollingsworth, and V. I. Klimov., publié dans le J. Am. Chem. Soc. ASAP articles, décembre 2004.

sur la fonctionnalisation organique du squelette de silice devraient nous permettre d'avoir un meilleur contrôle de la nucléation des particules pour des fractions volumiques plus importantes en métal dans les films.

- enfin, le troisième axe de recherche s'inscrit dans une problématique d'optimisation de la structure de couches minces contenant des entités photo-actives. Il s'agit notamment de comprendre comment contrôler la propagation de la lumière d'excitation ou d'émission dans des couches minces en jouant sur la taille et la nature de particules en inclusions, qui déterminent les phénomènes de diffusion, et sur la réalisation d'empilement de couches d'indices différents, avec notamment des couches bas indices mésoporeuses.



# **Informations Générales**



# CURRICULUM VITÆ

## ETAT CIVIL

---

### Thierry GACOIN

Né le 13 août 1968

Marié, 2 enfants

Adresse Professionnelle : Groupe de Chimie du Solide,  
Laboratoire de Physique de la Matière Condensée,  
École Polytechnique 91128 Palaiseau cedex  
Tel : 01.69.33.46.56 ; Fax : 01.69.33.30.04  
e-Mail : thierry.gacoin@polytechnique.fr  
Site Web du laboratoire: <http://pmc.polytechnique.fr>

## FORMATION ET EXPÉRIENCE PROFESSIONNELLE

---

- Depuis 1998 : Chargé de Recherches 1<sup>ère</sup> Classe au CNRS (section 15)
- 1994-1998: Chargé de Recherche 2<sup>ème</sup> classe au C.N.R.S (section 15), affecté au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'École Polytechnique (UMR 7643, dirigé par François Ozanam).
- 1990-1994 : Thèse de doctorat de l'Université Paris VI. Sujet : "synthèse et caractérisation de matrices inorganiques transparentes dopées avec des nanoagrégats de métaux et de semi-conducteurs".
- 1990 : Diplôme d'Étude Approfondie en Sciences des Matériaux (Université Paris VI). Stage effectué au Laboratoire de Chimie Appliquée de l'État Solide dirigé par Robert Collongues.
- 1988-1990 : Diplôme d'Ingénieur Chimiste de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris.
- 1989 : Stage ingénieur dans la société Corning Europe (centre de recherche d'Avon). Réalisation de guides d'onde dans du verre par échange ionique.
- 1988 : Stage ingénieur dans la société Kodak Limited (Harrow, Grande-Bretagne). Optimisation de films photosensibles

## RESPONSABILITÉS

---

- Depuis 1996 : Membre élu du conseil de laboratoire
- Depuis 2003 : Membre du bureau (trésorier) du Groupe d'Étude des Matériaux Inorganiques Luminescents (GEMIL, associé à la SFC)
- Depuis 1999 : Responsable sécurité (ACMO) du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée
- 2002 - 2003 : Membre nommé de la commission de spécialiste de la 28<sup>ème</sup> section à Paris VII

## EXPERIENCE D'ENSEIGNEMENT

---

- Co-encadrement (avec J-P. Boilot) de 8 thèses (dont 4 en cours) et 8 stages de DEA
- Participation à 6 jurys de thèse
- Depuis 1996 : Préceptorat de Chimie du Solide, ESPCI
- Depuis 2002 : Travaux Pratiques de chimie du solide (matériaux pour l'optique), Ecole Polytechnique
- 1994 - 2003 : Examineur titulaire au concours d'entrée, École Polytechnique
- 1998 - 2001 : Travaux Pratiques de chimie du solide (colloïdes), École Polytechnique
- 1993 - 1994 : Travaux Pratiques de chimie du solide (ferroélectricité), École Polytechnique
- 1991 : Travaux Dirigés de thermodynamique, Paris XI

## PRODUCTION SCIENTIFIQUE

---

- 6 brevets
- 49 articles dans des journaux internationaux avec comité de lecture
- 24 articles dans des actes de colloques internationaux avec comité de lecture
- 4 contributions à des ouvrages
- 56 (14) communications dans des conférences internationales, dont 9 (6) invitées
- 45 (18) communications dans des colloques nationaux, dont 12 (6) invitées

*Entre parenthèses est indiqué le nombre de communications que j'ai effectuées personnellement*

## **Encadrement d'étudiants (avec J-P. Boilot)**

### **Lorraine Raboin : Fonctionnalisation de couches minces mésoporeuses**

Master de Sciences des Matériaux et Nano-Objets (2005)

### **Auréli Lamasson : Nanoparticules de structure cœur/coquille**

Master Sciences des Matériaux Nano-Objets (2005)

### **Caroline Bertail-Huré : Nanoparticules Luminescentes**

Thèse de Doctorat de l'Ecole Polytechnique, financement Cifre Rhodia (2004-2007)

### **Domitille Giaume : Sondes pour la biologie**

Thèse de Doctorat de l'Ecole Polytechnique, financement bourse Monge de l'X (2003-2006)

### **Emmanuelle Allain : Films minces photocatalytiques**

Thèse de Doctorat de l'Ecole Polytechnique, financement Cifre Saint-Gobain (2002-2005)

### **Muriel Matheron : Films minces mésoporeux fonctionnalisés**

stage de DEA Sciences de matériaux (2002) puis

Thèse de Doctorat de l'Ecole Polytechnique, financement Cifre Essilor (2002-2005)

### **Valérie Buissette : Nanoparticules luminescentes d'oxydes dopés par des terres rares**

DEA Sciences des Matériaux (2001) puis

Thèse de Doctorat de l'Ecole Polytechnique, financement Cifre Rhodia (2001-2004)

Poste actuel : Ingénieur Rhodia (Aubervilliers)

### **Damien Baudet : Incorporation de particules métalliques dans des films mésoporeux**

stage de DEA Sciences des matériaux (2002)

### **Clarisse Durand : Propriétés photocatalytiques de films poreux à base d'oxyde de titane**

Stage de 3<sup>ème</sup> année de l'ENSC Montpellier (2001)

### **A. Huignard : Nanoparticules luminescentes de vanadate d'yttrium**

Thèse de Doctorat, financement DGA, (1997-2001)

Poste actuel : Ingénieur Saint-Gobain Recherche (Aubervilliers)

### **S. Besson : Films minces mésoporeux**

DEA Sciences des matériaux Paris VI (1998) (en collaboration avec C. Jacquiod Saint-Gobain Recherche)

puis Thèse de Doctorat de l'Ecole Polytechnique, financement Cifre Saint-Gobain (1999-2002)

Poste actuel : Ingénieur Saint-Gobain Recherche (Aubervilliers)

### **G. Laguette : Nanoparticules de silice**

Stage Ingénieur (1997)

### **P. Larregaray : Elaboration de clusters de thiolates**

DEA chimie et organisation Paris VI (1997-1998)

### **G. Counio : Optimisation de la luminescence de nanoparticules de semi-conducteurs**

DEA Science des matériaux Paris VI (1995) puis

Thèse de doctorat de l'École Polytechnique, financement DGA (1995-1997)

Poste actuel : Ingénieur DGA

### **C. Favre-Nicolin : Nanoparticules de CdS dopés avec des ions manganèse**

DEA Science des matériaux Paris VI (1994)

### **C. Train : Nanoparticules de semi-conducteurs II-VI**

DEA science des matériaux Paris VI (1993)

# **Production Scientifique**



# PRODUCTION SCIENTIFIQUE

## BREVETS

### **1- Procédé de préparation de verres denses à basse température**

F. Chaput, T. Gacoin, J.P. Boilot

Brevet CNRS-Essilor N° 93 05 301, extension internationale WO 94125406

### **2- Matériaux hybrides électro-luminescents**

J.P. Boilot, F. Chaput, T. Dantas de Morais, T. Gacoin, K. Lahlil

Brevet CNRS/ Saint-Gobain N° 97 13 553

### **3- Substrat revêtu d'un film composite, procédé de fabrication et application**

S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, J-P. Boilot, C. Jacquiod

Brevet Saint/Gobain N° 01/09901, extension internationale n° PCT/FR 02/02673

### **4- Films minces à propriétés photocatalytiques exacerbées**

S. Besson, T. Gacoin, C. Durand, J-P. Boilot, M. Rondet, L. Guénaud

Brevet Saint-Gobain N°FR 0204775, extension WO 03087002

### **5- Dispersion colloïdale d'un phosphate de terres rare, son procédé de préparation et matériaux transparents luminescents obtenus à partir de cette dispersion**

V. Buissette, T. Gacoin, J-P. Boilot, J-Y. Chane-Ching, T. Lemerrier

Brevet CNRS/Rhodia n° 03 10968 (18/09/2003)

### **6- Procédé de fabrication d'un substrat revêtu d'une couche mésoporeuse et son application en optique ophtalmique**

M. Matheron, J. Biteau, J-P. Cano, J-P. Boilot, T. Gacoin

Brevet CNRS/Essilor (2004)

## PUBLICATIONS DANS DES REVUES À COMITÉ DE LECTURE

### **49. J-Aggregated Dye-MnPS3 Hybrid Nanoparticles with Giant Quadratic Optical Nonlinearity**

T. Yi, R. Clément, C. Haut, L. Catala, T. Gacoin, N. Tancrez, I. Ledoux, J. Zyss

Adv. Mat. 17(3) 335 (2005)

### **48. Photomagnetic nanorods of the Mo(CN)<sub>8</sub>Cu<sub>2</sub> coordination network,**

L. Catala, C. Mathoniere, A. Gloter, O. Stephan, T. Gacoin, J-P. Boilot, T. Mallah,

Chem. Comm. (6): 746-748 2005

### **47. Functionalized fluorescent oxide nanoparticles : artificial toxins for sodium channel targeting and imaging at the single-molecule level**

E. Beaurepaire, V. Buissette, M.-P. Sauviat, A. Mercuri, J.-L. Martin, K. Lahlil, D. Giaume, A. Huignard, T.

Gacoin, J.-P. Boilot, A. Alexandrou

Nanoletters 4, 11, 2079 (2004)

### **46. Adsorption and Desorption Isotherms at Ambient Temperature to Probe Microporosity in Ordered Mesoporous Silica Films**

A. Bourgeois, M. Matheron, A. Brunet-Bruneau, T. Gacoin, J-P. Boilot, J. Rivory

Accepté dans Adsorption (2004).

### **45. Colloidal synthesis of luminescent rhabdophane LaPO<sub>4</sub> : Ln<sup>3+</sup>: xH<sub>2</sub>O (Ln = Ce, Tb, Eu; x = 0.7) nanocrystals**

Buissette, V; Moreau, M; Gacoin, T; Boilot, JP; Chane-Ching, JY; Le Mercier, T

Chemistry of materials, 16 (19): 3767-3773

### **44. Photo-induced creation of nitrogen-related color centers in diamond nanocrystals under femtosecond illumination**

Y. Dumeige, F. Treussard, R. Alléaume, T. Gacoin, J-F. Roch, P. Grangier

J. of Luminescence 109 (2): 61-67 2004

**43. Reactivity of 3D-Hexagonal mesoporous silica films to environment studied by infra-red ellipsometry**

A. Brunet-Bruneau, S. Besson, T. Gacoin, J-P. Boilot, J. Rivory  
Thin Solid Films, 447: 51-55 (2004)

**42. How can nanoparticles change the mechanical resistance of ordered mesoporous thin films?**

E. Craven, S. Besson, M. Klotz, T. Gacoin, J-P. Boilot and E. Barthel  
Studies in Surface Science and Catalysis 146, (2003), 535-538

**41 - Highly ordered orthorhombic mesoporous silica films**

S. Besson, C. Ricolleau, T. Gacoin, C. Jacquiod and J-P. Boilot  
Microporous and Mesoporous Materials, 60(1-3), 43 (2003)

**40 Cyannide -bridged Cr<sup>III</sup>-Ni<sup>II</sup> superparamagnetic nanoparticles**

L. Cattala, T. Gacoin, J-P. Boilot, E. Rivière, C. Paulsen, E. Lhotel, T. Mallah  
Adv. Mat. 15(10) 826 (2003)

**39 - Emission processes in YVO<sub>4</sub>:Eu nanoparticles**

A. Huignard, V. Buissette, A-C. Franville, T. Gacoin, J-P. Boilot  
J. Phys. Chem. B 107, 6754 (2003)

**38 - Growth of silver nanoparticles in 3D-Hexagonal mesoporous silica films**

S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, C. Jacquiod, J-P. Boilot  
Chem. Comm. (3): 360-361 (2003)

**37 - Photocatalytic decomposition of fatty stains by TiO<sub>2</sub> thin films,**

J.P. Vicente, T. Gacoin, P. Barboux, J-P. Boilot, M. Rondet, and L. Guéneau  
Int. J. of Photoenergy (2003), accepté et publié sur le Web

**36 - Luminescence properties of YVO<sub>4</sub>:Ln (Ln=Nd, Yb, Yb:Er) nanoparticles**

V. Buissette, A. Huignard, T. Gacoin, J-P. Boilot, P. Aschehoug, B. Viana  
Surface Science 444, 532-535 (2003)

**35 - Single Photon Quantum Cryptography**

A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J-P. Poizat, P. Grangier  
Phys. Rev. Let. 89(18) 187901 (2002)

**34 - Phase diagram for mesoporous CTAB-silica films prepared under dynamic conditions**

Sophie Besson , Thierry Gacoin , Christian Ricolleau , Catherine Jacquiod and Jean-Pierre Boilot  
J. Mater. Chem. 13 (2): 404-409 (2003)

**33 - Synthesis and characterization of YVO<sub>4</sub>:Eu colloids**

Huignard, V. Buissette, G. Laurent, T. Gacoin, J-P. Boilot  
Chem. Mat. 14, 2264 (2002)

**32 - Room temperature stable single-photon source**

Beveratos , S. Kuhn, R. Brouri, T. Gacoin, J.-P. Poizat, and P. Grangier  
Eur. Phys. J D 18, 191-196 (2002)

**31 - 3D quantum dot lattice inside mesoporous silica films.**

S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, C. jacquiod, J-P. Boilot  
Nanoletters 2(4) 409 (2002)

**30 - Coupled technique to produce 2D organization of nanoparticles**

C. Renard, C. Ricolleau, E. Fort, S. Besson, T. Gacoin, J-P. Boilot  
Applied Physics Letters 80(2) 300 (2002)

**29 - Nonclassical radiation from diamond nanocrystals**

A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, J-P. Poizat, P. Grangier  
Phys. Rev. A 64, 061802(R) (2001)

**28 - Transformation of CdS colloids : sols, gels and precipitates**

T. Gacoin, K. Lahlil, P. Larregaray, J-P. Boilot  
J. Phys. Chem B, 105(42) 10228-10235 (2001)

**27 - Spectroscopic investigations of CdS nanoparticles in Sol-Gel derived polymeric thin films and bulk silica matrices**

B; Capoen, T. Gacoin, J-M. Nedelec, S. Turell, M. Bouazaoui  
J. Mater. Sc. 36 (10) 2565-2570 (2001)

- 26 - A New 3D Organization of Mesopores in Oriented CTAB Silica Films**  
S. Besson, C. Ricolleau, T. Gacoin, C. Jacquiod, J-P. Boilot  
J. Phys. Chem B 104, 12095-12097 (2000).
- 25 - Giant internal magnetic field in Mn doped nanocrystal quantum dots**  
D.M. Hoffman, B.K. Meyer, A.I. Ekimov, I.A. Merkulov, Al.L. Efros, M. Rosen, G. Counio, T. Gacoin, J-P. Boilot  
Solid State Communication 114, 547-550 (2000).
- 24 - Structural study of 3D Hexagonal Mesoporous spin-coated sol-gel films**  
S. Besson, T. Gacoin, C. Jacquiod, C. Ricolleau, D. babonneau, J-P. Boilot  
J. mat. Chem. 10, 1331-1336 (2000)
- 23 - Synthesis and luminescent properties of colloidal YVO<sub>4</sub>:Eu phosphors**  
A. Huignard, T. Gacoin, J-P. Boilot  
Chem. Mat. 12(4) 1090-1094 (2000).
- 22 - Structural transformation in II-VI semiconductor nanocrystals**  
C. Ricolleau, L. Audinet, M. Gandais, T. Gacoin  
Eur. Phys. J. D 9, 1-6 (1999).
- 21 - Structural properties of coated nanoparticles : the CdS/ZnS nanostructure**  
L. Audinet, C. Ricolleau, M. Gandais, T. Gacoin, J-P. Boilot, P.A. Buffat  
Phil. Mag. A, 79(10) 2379-2396 (1999).
- 20 -3D morphology of II-VI semiconductor nanocrystals grown in inverted micelles**  
C. Ricolleau, L. Audinet, M. Gandais, T. Gacoin, J.P. Boilot  
J. Crystal growth 203(4) 486-499 (1999).
- 19 - Optical Properties of dye molecules as a function of the surrounding dielectric medium**  
G. Lamouche, P. Lavallard, T. Gacoin  
Phys. Rev. A 59(6) 4668 (1999).
- 18 - Excitonic recombination and relaxation in CdS quantum dots**  
Dib, M.; Chamarro, M.; Voliotis, V.; Fave, J. L.; Guenaud, C.; Roussignol, P.; Gacoin, T. ; Boilot, J. P.; Delerue, C.; Allan, G.; Lannoo, M.  
Phys. Status Solidi B (1999), 212(2), 293-305
- 17 - Epitaxial growth of ZnS on CdS in CdS/ZnS nanostructures**  
Ricolleau, C.; Audinet, L.; Gandais, M.; Gacoin, T.  
Thin Solid Films (1998), 336(1,2), 213-217
- 16 - Synthesis and photoluminescence of Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S nanocrystals**  
G. Counio, T. Gacoin, J.P. Boilot  
J. Phys. Chem. B (1998), 102(27), 5257-5260
- 15 - Mixing of Coulomb and spin-orbit effects in small semiconductor quantum dots**  
M. Chamarro, M. Dib, V. Voliotis, A. Filoramo, C. Guenaud, P. Roussignol, T. Gacoin, J.P. Boilot, C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo  
Phys. Rev. B 57 (7) 3729-3732 (1998)
- 14 - Organic-inorganic solids by sol-gel process and optical applications**  
J.P. Boilot, J. Biteau, F. Chaput, T. Gacoin, A. Brun, B. Darracq, P. Georges, Y. Levy  
Pure and applied Optics 7, 169-177 (1998)
- 13 - Sulfide gels and films : Product of non-oxide gelation**  
L. Malier, J.P. Boilot, T. Gacoin  
J. Sol-Gel Sci. Technol. (1998), 13(1/2/3), 61-64
- 12 - Sol-gel transition in CdS colloids**  
T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot  
J. Mater. Chem. 1997, 7(6), 859-860
- 11 - New transparent Chalcogenide Materials using a sol-gel Process**  
T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot  
Chemistry of Materials 9(7) 1502-1504 (1997)
- 10 - Spontaneous emission of dye molecules as a function of the surrounding dielectric medium**  
G. Lamouche, P. Lavallard, T. Gacoin  
J. Lumin. (1998), 76&77, 662-665

### **9 - Solides organo-minéraux par sol-gel et application à l'optique**

J.P. Boilot, F. Chaput, T. Gacoin, L. Malier, M. Canva, A. Brun, Y. Levy, J.P. Galaup  
C. R. Acad. Sci. Paris, t. 322, série II b, 27-43 (1996)

### **8 - Optical Properties of Mn-doped CdS nanocrystals**

M.A. Chamarro, V. Voliotis, R. Grousson, P. Lavallard, T. Gacoin, G. Counio, J.P. Boilot, R. Cases  
J. Cryst. Growth 159, 853-856 (1996)

### **7 - Influence of Growth conditions on the structural properties of CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> (x=0.4 and x=1) nanocrystals**

C. Ricolleau, L. Audinet, M. Gandais, T. Gacoin, J.P. Boilot, M. Chamarro  
J. Cryst. Growth 159, 861-866 (1996)

### **6 - Influence of surrounding dielectrics on the spontaneous emission of sulforhodamine B molecules**

P. Lavallard, M. Rosenbauer, T. Gacoin  
Phys. Rev. A, 54 (1996) 54050-54054

### **5 - CdS:Mn nanocrystals in transparent xerogel matrices: synthesis and luminescent properties**

G. Counio, S. Esnouf, T. Gacoin, J.P. Boilot  
J. Phys. Chem. 100(51), 1996, 20021-20026

### **4 - Correlation between structural and optical properties of PbS nanocrystals**

C. Ricolleau, M. Gandais, T. Gacoin, J.P. Boilot  
J. Cryst. Growth. 166, 769-773 (1996)

### **3 - Metal, Semiconductor and magnetic inclusions in gels**

T. Gacoin, F. Chaput, J.P. Boilot  
J. Sol-gel Sc. Techn., 2, 679-683 (1994)

### **2 - Complexed metal clusters in Organically Modified oxide matrices**

T. Gacoin, F. Chaput, J.P. Boilot, G. Jaskierowicz  
Chem. Mat. 5, 8, 1150-1156 (1993)

### **1 - Dielectric relaxation (1MHz-10GHz) in tungsten trioxyde hydrates synthesized by the sol-gel process**

T. Gacoin, J.C. Badot, N. Baffier, A. Fourrier-Lamer  
Solid States Ionics 46, 147-150 (1991)

## **PUBLICATIONS DANS DES ACTES DE CONFÉRENCES À COMITÉ DE LECTURE**

### **24. Functionalized luminescent oxide nanoparticles for sodium channel imaging at the single molecule level**

E. Beaurepaire, D. Giaume, V. Buissette, M.-P. Sauviat, D. Casanova, E. Aukorius, J.-L. Martin, K. Lahlil, T. Gacoin, J. P. Boilot, A. Alexandrou  
SPIE Proceedings (2005)

### **23. Functionalized fluorescent oxide nanoparticles : artificial toxins for sodium channel targeting and imaging at the single-molecule level**

D. Giaume, D. Casanova, E. Beaurepaire, V. Buissette, M.-P. Sauviat, A. Mercuri, J.-L. Martin, K. Lahlil, D. Giaume, T. Gacoin, J.-P. Boilot, A. Alexandrou  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (2005)

### **22. . Highly luminescent composite films from core/shell nanocrystals**

V. Buissette, M. Moreau, T. Gacoin, J-P. Boilot  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (2005)

### **21. - Functionalized luminescent YVO<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> nanoparticles**

V. Buissette, A. Huignard, K. Lahlil, T. Gacoin, J-P. Boilot, A-C. Franville, R. Mahiou  
Proc. SPIE, vol 5222, 140-149 (2003)

### **20 - Active hybrid materials by nanoscale chemistry**

J-P. Boilot , S. Besson , V. Buissette, T. Gacoin, A. Huignard , C. Ricolleau  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 704, 41(2002)

### **19 - 3D periodic arrays of nanoparticles inside mesoporous silica films**

S. Besson, T. Gacoin, C. Jacquiod, C. Ricolleau, J.-P. Boilot

Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 704, 41(2002).

**18 - Synthesis and Luminescent properties of colloidal lanthanide doped YVO<sub>4</sub>**

Huignard, T. Gacoin, F. Chaput, J-P. Boilot  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol. (2001)

**17 - New structure of CTAB templated silica films as revealed by GISAXS coupled to HRTEM**

S. Besson, C. Jacquiod, T. Gacoin, A. Naudon, C. Ricolleau, J-P. Boilot  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 628 (2000).

**16 - Chemical Design of nanostructured Luminescent Materials**

T. Gacoin, A. Huignard, G. Counio, J-P. Boilot  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 628 (2000).

**15 - Optical properties of CdS quantum dots : the key role of the spin-orbit and coulomb interactions**

M. Chamarro, V. Voliotis, M. Dib, T. Gacoin, C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 571 (1999)

**14 - Electron-Hole pair relaxation and electronic structure of CdS small quantum dots**

M. Dib, M. Chamarro, V. Voliotis, P. Roussignol, T. Gacoin, C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo  
Proc. Int. Conf. Phys. Semicond., 24th, 771-774 (1999).

**13 - Hybrid gels and nanoscale chemistry for optical applications**

Boilot, J-P.; Biteau, J.; Brun, A.; Chaput, F.; De Morais, T. Dantas; Darracq, B.; Gacoin, T. ; Lahlil, K.; Lehn, J-M.; Levy, Y.; Malier, L.; Tsivgoulis, G-M.  
Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 519, 227-238 (1998)

**12 - CdS nanoparticles and sol-gel process**

T. Gacoin, G. Counio, L. Malier, J.P. Boilot  
SPIE vol. 3136, Sol-gel Optics IV 358-365 (1997)

**11 - Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub> nanoparticles (x <= 5%) in sol-gel silica matrices**

G. Counio, T. Gacoin, J.P. Boilot  
Electrochem. Soc. Proc. 97(11) 35-44 (1997).

**10 - Synthesis of Mn<sup>2+</sup> doped nanocrystals embedded in a sol-gel silica matrix: characterization of the luminescence activator**

G. Counio, S. Esnouf, T. Gacoin, P. Barboux, A. Hofstaetter, J.P. Boilot  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 452 (1996)

**9 - Growth of CdS/ZnS core/shell-like nanocrystals in colloidal solutions**

L. Audinet, C. Ricolleau, M. Gandais, T. Gacoin, J.P. Boilot  
Proceedings of the 13<sup>th</sup> Symposium on Industrial Crystallisation, 391-394 (1996)

**8 - New systems related to CdS nanoparticles in sol-gel matrices**

T. Gacoin, L. Malier, G. Counio, S. Esnouf, J.P. Boilot, L. Audinet, C. Ricolleau, M. Gandais  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 435, 643-648 (1996)

**7 - Photorefractive sol-gel materials**

F. Chaput, B. Darracq, D. Riehl, J.P. Boilot, T. Gacoin, M. Canva, Y. Levy, A. Brun  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 435, 583-588 (1996)

**6 - Transparent sol-gel Matrices doped with quantum sized PbS particles**

T. Gacoin, J.P. Boilot, M. Gandais, C. Ricolleau, M. Chamarro  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 358, 247-252 (1995)

**5 - Optical Properties of semiconductor quantum crystals : between molecular and bulk properties**

M. Chamarro, T. Gacoin, M. Gandais  
Proc. 1st Int. Autumn Sch. Conf. "Solid State Phys: Fundam. Appl." L144-L155 (1994)  
Ed. Gumenjuk-Sichevskaya J.V., Kolezhuk A.K.; Publish. NASU Institute of Semiconductor Physics, Kiev, Ukraine.

**4 - Surface aspects of colloidal CdS nanocrystals : High resolution transmission electron microscopy**

C. Ricolleau, M. Gandais, T. Gacoin, J.P. Boilot  
Electron Microsc. 1994, Proc. 13<sup>th</sup> Int. Cong. Electron Microsc., Vol. 2B, 1017-1018 (1994).  
Ed. Jouffrey B., Colliex C.; Publish. Editions de Physique, Les Ulis, Fr.

**3 - Optical properties and structural characteristics of semiconductor doped oxide gels**

T. Gacoin, C. Train, F. Chaput, J.P. Boilot, P. Aubert, M. Gandais, Y. Wang  
SPIE vol. 1758, Sol Gel Optics II, 565-576 (1992)

## **2 - Preparation of quantum size semiconductor sulfide doped gels**

T. Gacoin, J.P. Boilot, F. Chaput, A. Lecomte  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 272, 21-26 (1992)

## **1 - Preparation of nanoaggregate-doped xerogels**

T. Gacoin, F. Chaput, J.P. Boilot, M. Mostafavi, M.O. Delcourt  
Eurogel'91, Progress in Research and development of Processes and Products from Sols and Gels, 159-166 (1992). Ed S. Vilminot, R. Nass, H. Schmidt; Pub. Elsevier Science Publishers B.V.

## **ARTICLES GÉNÉRAUX OU DE VULGARISATION**

### **1 - Physique et Chimie du sol-gel**

J.P. Boilot, F. Chaput, F. Devreux, O. Renoult, T. Gacoin, L. Malier  
Revue Scientifique et Technique de la défense, 45-52 (1993)

### **2 - Agrégats de métaux ou de semiconducteurs dans des matrices sol-gel**

T. Gacoin  
Thèse de doctorat de l'université Paris VI, 22 mars 1994

### **3 - Synthèse et propriétés optiques des nanoparticules**

T. Gacoin  
Cours "Galerie", CNRS et Société Française de Chimie (1998)

### **4 - Films sol-gel pour fonctionnaliser le verre**

J-P. Boilot, F. Chaput, T. Gacoin  
Le Verre 6(5) 22 (2000)

### **5 - Des matériaux hybrides qui " brillent de mille feux "**

J-P. Boilot, F. Chaput, T. Gacoin  
CNRS info, 391 (2001) 13

### **6. Nanoparticules pour l'Optique : synthèse, fonctionnalisation et matériaux**

J-P. Boilot, T. Gacoin, K. Lahlil, V. Buissette, M. Matheron, D. Giaume  
Actualité Chimique (à paraître, 2005)

## **CONTRIBUTION À DES OUVRAGES**

### **1 - Gel Molecules and Gels -aggregate composites**

J.P. Boilot, F. Chaput, T. Gacoin  
Advances in Science and Technology 11. Advanced Materials in Optics, Electro-Optics and Communication Technologies, 133 (1995)  
Ed. P. Vincenzini, Techna Srl 1995

### **2 - Optical Properties of semiconductor quantum crystals : between molecular and bulk properties**

M. Chamarro, T. Gacoin, M. Gandais  
"Solid State Phys: Fundam. Appl. L144-L155 (1994)  
Ed. Gumenjuk-Sichevskaya J.V., Kolezhuk A.K.; Publish. NASU Institute of Semiconductor Physics, Kiev, Ukraine.

### **3 - Surface aspects of colloidal CdS nanocrystals : High resolution transmission electron microscopy**

C. Ricolleau, M. Gandais, T. Gacoin, J.P. Boilot  
Electron Microsc. 1994, Vol. 2B, 1017-1018 (1994).  
Ed. Jouffrey B., Colliex C.; Publish. Editions de Physique, Les Ulis, Fr.

### **4. Luminescent nanoparticles : colloidal synthesis and emission properties**

T. Gacoin  
NATO advanced Studies Institute Series, "Nanostructured And Advanced Materials For Optoelectronic, Photovoltaic And Sensor Applications", sous presse.

### **4. Nanoparticles : fonctionnalization and materials processing**

T. Gacoin

NATO advanced Studies Institute Series, "Nanostructured And Advanced Materials For Optoelectronic, Photovoltaic And Sensor Applications", sous presse.

#### **4. Organized Mesoporous thin films**

T. Gacoin

NATO advanced Studies Institute Series, "Nanostructured And Advanced Materials For Optoelectronic, Photovoltaic And Sensor Applications", sous presse.



# Communications

Conférences internationales : 56, dont 9 invitées, dont 6 comme orateur

Conférences ou colloques nationaux : 43, dont 11 invitées, dont 5 comme orateur

## Conférences Internationales

A : affiche

O : communications orales (# présentée moi-même)

I : conférence invitée (## présentée moi-même, \*\* présentée par un collègue)

S : séminaire

### 57.O Functionalized luminescent oxide nanoparticles for sodium channel imaging at the single molecule level

E. Beaurepaire, V. Buissette, M.-P. Sauviat, D. Casanova, E. Auksorius, J.-L. Martin, K. Lahlil, D. Giaume, T. Gacoin, J. P. Boilot, A. Alexandrou  
Photonics West 2005, San Jose, California, USA (22-27 janvier 2005)

### 56.O. Cyanide Based Nanoparticles : another approach to superparamagnetic and Photomagnetic nanosystems

Laure Catala, Eric Rivière, Talal Mallah, Thierry Gacoin, Jean-Pierre Boilot  
E-MRS Spring Meeting 2003, SYMPOSIUM K, Design, characterisation and modelling of molecule-based magnetic materials, June 10 - 13, 2003

### 55. O.Functionalized fluorescent oxide nanoparticles : artificial toxins for sodium channel targeting and imaging at the single-molecule level

D. Giaume, D. Casanova, E. Beaurepaire, V. Buissette, M.-P. Sauviat, A. Mercuri, J.-L. Martin, K. Lahlil, D. Giaume, T. Gacoin, J.-P. Boilot, A. Alexandrou  
MRS Fall meeting, boston, décembre 2004

### 54. O. Highly luminescent composite films from core/shell nanocrystals

V. Buissette, M. Moreau, T. Gacoin, J-P. Boilot  
MRS Fall meeting, boston, décembre 2004

### ##53. I. Luminescent nanoparticles : colloidal synthesis and emission properties- Nanoparticles : fonctionnalization and materials processing - Organized Mesoporous thin films

T. Gacoin  
"Nanostructured And Advanced Materials For Optoelectronic, Photovoltaic And Sensor Applications" in Sozopol, Bulgarie, 6-17 septembre 2004

### 52. A. Sol-gel synthesis and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles

E. Allain, T. Gacoin, J.P. Boilot, L. Guéneau  
IPS 15, Paris, juillet 2004

### 51.P. adsorption and desorption isotherms at ambient temperature to probe microporosity in ordered mesoporous silica films

A. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau, S. Fisson, J. Rivory, M. Matheron, T. Gacoin, J.P. Boilot  
Fundamentals of adsorption 8, 23-28 mai 2004.

### 50.O. Luminescence properties of YVO<sub>4</sub>:Ln (Ln=Nd, Yb, Yb:Er) nanoparticles

V. Buissette, A. Huignard, T. Gacoin, J-P. Boilot, P. Aschehoug, B. Viana  
Suède

### ##49.I. Transparent Fonctionnal Materials from nanoparticles

T. Gacoin, J-P. Boilot, V. Buissette, S. Besson, A. Huignard  
Materials Processing for Nanostructured Devices 2003 (MPND 2003), Orléans, avril 2003.

### ##48.I.Keynote. Template synthesis of 2D and 3D arrays of nanoparticles

T. Gacoin, S. Besson, M. Matheron, J-P. Boilot, C. Ricolleau, E. Fort  
Euromat 2003, septembre 2003, Lausanne.

### 47.O Functionalized luminescent YVO<sub>4</sub>:Eu nanoparticles

V. Buissette, A. Huignard, K. Lahlil, T. Gacoin, J-P. Boilot  
SPIE Symposium Organic and Hybrid Materials for Nanophotonics  
3-8 août 2003, San-Diego (USA)

#### **46.O How can Nanoparticles change the Mechanical Resistance of Ordered Mesoporous Thin Films ?**

Edward Craven, Sophie Besson, Michaela Klotz, Thierry Gacoin, Jean-Pierre Boilot and Etienne Barthel  
Materials 2002, Tours, du 21 au 25 Octobre 2002.

#### **45.A. How can Nanoparticles change the Mechanical Resistance of Ordered Mesoporous Thin Films ?**

Edward Craven, Sophie Besson, Michaela Klotz, Thierry Gacoin, Jean-Pierre Boilot, Etienne Barthel  
IMMS 2002, du 8 au 11 Juillet 2002, Jeju, Corée

#### **\*\*44.I Active hybrid materials by nanoscale chemistry**

Jean-Pierre Boilot, Sophie Besson, Valerie Buissette, Thierry Gacoin, Arnaud Huignard, Christian Ricolleau  
MRS spring meeting, San-Francisco 1-5 avril 2002

#### **43.O 3D periodic arrays of nanoparticles inside mesoporous silica films**

S. Besson, T. Gacoin, C. Jacquioid, C. Ricolleau, J-P. Boilot  
MRS Fall meeting, 26-30 novembre 2001, Boston

#### **42.O Photocatalytic decomposition of fatty stains by TiO<sub>2</sub> thin films**

J.P. Vincente, C. Durand, T. Gacoin, P. Barboux, J-P. Boilot  
MRS Fall meeting, 26-30 novembre 2001, Boston

#### **41.P Spectroscopic investigations of CdS nanoparticles.**

XIVth International School-Seminar, " Spectroscopy of molecules and crystals ",  
B. Capoen, T. Gacoin, J.M. Nédelec, S. Turrell, M. Bouazaoui  
Odessa, (1999).

#### **40.O Synthesis and Luminescent properties of colloidal lanthanide doped YVO<sub>4</sub>**

Huignard, T. Gacoin, F. Chaput, J-P. Boilot  
MRS Spring meeting, San-Francisco (2001)

#### **39.O Giant internal magnetic field in Mn-Doped CdS nanocrystal quantum dots**

A.I. Ekimov, M. Rosen, I.A. Merkulov, D.M. Hofmann, B.K.D Meyer, G. Counio, T. Gacoin, J-P. Boilot  
APS March meeting 2000, 20-24 mars 2000, Minnéapolis USA.

#### **38.P Mesoporous thin films**

S. Besson, T. Gacoin, J-P. Boilot  
Access in Nanoporous Materials II, Banff, Canada, 25-28 mai 2000.

#### **37.O Synthesis of highly ordered mesoporous silica thin films on glass substrates**

S. Besson, T. Gacoin, C. Jacquioid, C. Ricolleau, A. Naudon, J-P. Boilot  
Organic-Inorganic Hybrids Science, Technology and Applications  
12-14 juin 2000, University of Surrey, Guildford, G.B.

#### **36.A Formation of GaAs nanocrystals by laser ablation**

E. Million, J. Perrière, M. Morcrette, M. Chamarro, C. Andreazza, T. Gacoin  
Symposium E. Current trends in nanotechnologies  
E-MRS 2000 Strasbourg 30 mai-2 juin 2000

#### **35.O New structure of CTAB templated silica films as revealed by GISAXS coupled to HRTEM**

S. Besson, C. Jacquioid, T. Gacoin, A. Naudon, C. Ricolleau, J-P. Boilot  
MRS San-Francisco, 22-29 avril 2000

#### **##34.I Chemical Design of nanostructured Luminescent Materials**

T. Gacoin, A. Huignard, G. Counio, J-P. Boilot  
MRS San-Francisco, 22-29 avril 2000.

#### **33.O Electron-Hole pair relaxation and electronic structure of CdS small quantum dots**

M. Dib, M. Chamarro, V. Voliotis, P. Roussignol, T. Gacoin, C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo  
24th Int. Conf. Phys. Semicond. 1998

#### **\*\*32.I Optical properties of CdS quantum dots : the key role of the spin-orbit and coulomb interactions**

M. Chamarro, V. Voliotis, M. Dib, T. Gacoin, C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo  
MRS Spring Meeting, San-Francisco avril 99.

#### **31.O Optical and magnetic resonance investigation of Mn-doped CdS nanocrystals**

D.M. Hoffmann, A. Hoefetter, F. Hennecker, B.K. Meyer, N.G. Romanov, A.I. Ekimov, T. Gacoin, G. Counio, J.P. Boilot  
7th international symposium on nanostructures : physics and technology, St Petersburg 14-18 juin 1999

**30. Giant splitting of exciton spin sublevels in Mn-doped CdS quantum dots**

D.M. Hoffmann, B.K. Meyer, G. Counio, T. Gacoin, J.P. Boilot, A.I. Ekimov, Al. Efros, M. Rosen MRS, Boston (1998).

**#29. S. Optical properties of nanoparticles**

T. Gacoin

Séminaire à l'Institut für Neue Materialien, Saarbrücken (Allemagne), 20 octobre 1998.

**28.O Epitaxial growth of ZnS on CdS in CdS/ZnS nanostructures**

C. Ricolleau, L. Audinet, M. Gandais, T. Gacoin

E-MRS'98 Strasbourg

**27.O P. Lavallard, T. Gacoin**

Colloque franco-Israélien, 1997

**\*\* 26.I Hybrid gels and nanoscale chemistry for optical applications**

Boilot, J.-P.; Biteau, J.; Brun, A.; Chaput, F.; De Morais, T. Dantas;

Darracq, B.; Gacoin, T.; Lahliil, K.; Lehn, J.-M.; Levy, Y.; Malier, L.; Tsivgoulis, G.-M.

Mater. Res. Soc. Symp. (Organic/Inorganic Hybrid Materials), San-Francisco, avril 1998.

**## 25. I CdS nanoparticles and sol-gel process**

T. Gacoin, G. Counio, L. Malier, J.P. Boilot

SPIE, sol-gel Optics. San diego, 30 juillet-1 août 1997

**#24. A CdS nanoparticles and sol-gel process**

T. Gacoin, G. Counio, L. Malier, J.P. Boilot

3rd international conference on Materials Chemistry. University of Exeter, 21-25 juillet 97

**23. O Size selective optical Spectroscopy of CdS and CdSe nanocrystals**

M. Chamarro, M. Dib, V. Voliotis, A. Filoramo, C. Guenaud, P. Roussignol, T. Gacoin, J.P. Boilot, C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo

Workshop on Recent Advances in the Physics of Single Quantum Dots, Naval Research Laboratory, Washington DC, 21-22 juillet 97

**22. O Sulfide gels and films : Product of non-oxide gelation**

L. Malier, J.P. Boilot, T. Gacoin

International conference on products from sols and gels, Sheffield (G.B.), sept. 97

**21. O Spontaneous emission of dye molecules in inverted micelles as a function of the surrounding dielectric medium**

Guy Lamouche, P. Lavallard, T. Gacoin

11th international conference on dynamical processes in excited states of solids

Mittleberg, Autriche, 20-24 juillet 1997

**20. O Cd<sub>1-x</sub>Mnx nanoparticles (x<=5%) in sol-gel silica matrices**

G. Counio, T. Gacoin, J.P. Boilot

Proceeding of the 4th symposium on quantum confinement,

191th meeting of the Electrochemical Society, Montréal dec. 1997

**19. A Synthesis of Mn<sup>2+</sup> doped nanocrystals embedded in a sol-gel silica matrix: characterization of the luminescence activator**

G. Counio, S. Esnouf, T. Gacoin, P. Barboux, A. Hofstaetter, J.P. Boilot

MRS 96 fall meeting, Boston, novembre 1996

**18. O Growth of CdS/ZnS core/shell-like nanocrystals in colloidal solutions**

L. Audinet, C. Ricolleau, M. Gandais, T. Gacoin, J.P. Boilot

13<sup>th</sup> Symposium on Industrial Crystallisation, Toulouse, 16-19 sept. 1996

**#17. O New systems related to CdS nanoparticles in sol-gel matrices**

T. Gacoin, L. Malier, G. Counio, S. Esnouf, J.P. Boilot, L. Audinet, C. Ricolleau, M. Gandais

MRS 1996 spring meeting, San Francisco, 8-12 avril 1996

**#16. O Photorefractive sol-gel materials**

F. Chaput, B. Darracq, D. Riehl, J.P. Boilot, T. Gacoin, M. Canva, Y. Levy, A. Brun

MRS 1996 spring meeting, San Francisco, 8-12 avril 1996

**15. O Structure and surfaces of CdS nanocrystals. High resolution transmission electron microscopy**

M. Gandais, L. Audinet, C. Ricolleau, T. Gacoin, J.P. Boilot

ICCG XI (International Conference on Crystal Growth)

La Haye (Pays Bas) 18-23 juin 1995

**14. O Correlation between structural and optical properties of PbS nanocrystals**

C. Ricolleau, M. Gandais, T. Gacoin, J.P. Boilot  
ICCG XI (International Conference on Crystal Growth)  
La Haye (Pays Bas) 18-23 juin 1995

**13. O CdS:Mn nanocrystallites in sol-gel silica matrices**

T. Gacoin, C. Favre-Nicollin, G. Counio, J.P. Boilot, M. Chamarro  
188th meeting of the electrochemical society. International symposium on advanced luminescent materials,  
Chicago, 8-13 octobre 1995

**12. O Optical Properties of semiconductor quantum crystals : between molecular and bulk properties**

M. Chamarro, T. Gacoin, M. Gandais  
Solid state Physics : Fundamentals and applications. 1st International Autumn School for Young Scientists.  
Ukraine, 26 sept.-6 oct. 1994

**#11. A Transparent sol-gel Matrices doped with quantum sized PbS particles**

T. Gacoin, J.P. Boilot, M. Gandais, C. Ricolleau, M. Chamarro  
MRS 1994 Fall Meeting. Boston, dec. 1994

**10. O Surface aspects of colloidal CdS nanocrystals : High resolution transmission electron microscopy**

C. Ricolleau, M. Gandais, T. Gacoin, J.P. Boilot  
ICEM 13. International Conference on Electron Microscopy. Paris, 17-22 juillet 1994

**9. A Structure and surface of CdS nanocrystals : High resolution transmission electron microscopy**

C. Ricolleau, M. Gandais, T. Gacoin, J.P. Boilot  
European research conferences "Reactivity in Organized nanostructures : New Materials"  
Mont-saint-Odile, 6-11 juil. 1994

**8. O Gel Molecules and Gels -aggregate composites**

J.P. Boilot, F. Chaput, T. Gacoin  
Eighth CIMTEC, Advanced Materials in Optics, Electro-Optics and Communication Technologies,  
Florence (Italie) 28 juin-4 juillet 1994

**##7. I Sol-gel matrices doped with metal or semiconductor nanocrystallites**

T. Gacoin, F. Chaput, J.P. Boilot  
Soft Chemistry Routes to new Materials - International symposium. Nantes, 6-10 sept. 1993

**#6. O Metal, Semiconductor and magnetic inclusions in gels**

T. Gacoin, F. Chaput, J.P. Boilot  
7<sup>th</sup> International Workshop on glasses and ceramics from gels  
Paris, 19 juil.-23 juil. 1993

**5. P Nanoclusters in oxide gels**

C. Favre-Nicollin, T. Gacoin, F. Chaput, J-P. Boilot  
European Sol-Gel Summer School, Bierville, 25-29 juillet 1993

**#4. A Semiconductor nanoclusters doped oxide gels**

T. Gacoin, F. Chaput, J.P. Boilot, P. Aubert, M. Gandais, Y. Wang  
US-France workshop on the chemistry of Optical Materials. Maubuisson, 28 sept.-2 oct. 1992

**3. O Optical properties and structural characteristics of semiconductor doped oxide gels**

T. Gacoin, C. Train, F. Chaput, J.P. Boilot, P. Aubert, M. Gandais, Y. Wang  
Sol Gel Optics II. San Diego, USA 20-22 juillet 1992

**2. O Preparation of quantum size semiconductor sulfide doped gels**

T. Gacoin, J.P. Boilot, F. Chaput, A. Lecomte  
MRS 1992 Spring meeting, Chemical Processes in inorganic materials: metals and semiconductor clusters  
and colloid. San Francisco 25 avril-1 mai 1992

**1. O Preparation of nanoaggregate-doped xerogels**

T. Gacoin, F. Chaput, J.P. Boilot, M. Mostafavi, M.O. Delcourt  
Eurogel'91, Progress in Research and development of Processes and Products from Sols,  
Saarbrucken, juin 1991

## COMMUNICATIONS LORS DE RÉUNIONS NATIONALES

**A** : affiche

**O** : communications orales

**I** : conférence invitée (\*\* présentée moi-même, \* présentée par un collègue)

**S** : séminaires

### **45.A. Fonctionnalisation de colloïdes de $YVO_4$ :Eu**

V. Buissette, M. Moreau, K. Lahlil, T. Gacoin, J-P. Boilot  
Ecole Galerne (2003)

### **44.O. Nanoluminophores à base d'oxydes dopés par des terres rares**

V. Buissette, M. Moreau, T. Gacoin, J-P. Boilot  
Journée des thésards Rhodia, Aubervilliers (octobre 2004)

### **43.O. Application en Biologie de nanoparticules d'oxydes luminescentes**

D. Giaume, V. Buissette, K. Lahlil, T. Gacoin, J-P. Boilot, E. Beaurepaire, A. Alexandrou, M-P. Sauviat  
2<sup>ème</sup> réunion du Groupe d'Etude des Matériaux Inorganiques Luminescents, Paris, 29 octobre 2004.

### **42.O. Nanoparticules d'oxyde fluorescentes fonctionnalisées : des toxines artificielles pour le suivi individuel de canaux sodiques**

E. Beaurepaire, V. Buissette, M.-P. Sauviat, A. Mercuri, J.-L. Martin, K. Lahlil, D. Giaume, A. Huignard, T. Gacoin, J.-P. Boilot, A. Alexandrou<sup>1</sup>  
Optdiag2004, Paris (2004)

### **41.O. Photons uniques à la demande à partir de nanocristaux de diamant**

A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, J. P. Poizat, and P. Grangier,  
Congrès de la Société Française de Physique,  
Strasbourg, 9-13 juillet 2001 (2001).

### **\*\* 40.I. Réalisation d'une source de photon unique**

Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, J. P. Poizat, and P. Grangier,  
Colloque de la Société Française d'Optique, OPTIX 2001,  
Marseille, 26-28 novembre 2001 (2001).

### **#39.S. Matériaux à base de nanoparticules colloïdales**

T. Gacoin  
Laboratoire des Verres, Rennes, 8 juillet 2004

### **##38.I. nanoparticules : synthèse, propriétés optiques et matériaux**

T. Gacoin  
GdR "Couleur" Réunion de l'atelier 3 "Production des Couleurs et Visualisation" du GDR "Couleur et Matériaux à Effets Visuels" à Nantes, le 28 novembre 2003.

### **37.O. Luminescence et fonctionnalisation de nanoparticules de $YVO_4$ :Eu**

V. Buissette, A. Huignard, K. Lahlil, A-C. Franville, T. Gacoin, J-P. Boilot  
1<sup>ère</sup> réunion du GEMIL, Angers, 2003.

### **\*\* 36.O. matériaux sol-gel hybrides pour l'Optique**

J-P. Boilot, T. Gacoin  
Cary le Rouet juin 2003

### **#35.S Nanoparticules Luminescentes à base d'oxydes de terres-rares**

T. Gacoin  
Laboratoire de physico-Chimie des Matériaux Luminescents, Université Claude Bernard, Lyon (avril 2002)

### **34.O Photons uniques à la demande à partir de nanocristaux de diamant**

Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, J.-P. Poizat, P. Grangier  
Congrès SFP Strasbourg 9-13 juillet 2001

### **#33.O Synthèse et propriétés optiques de nanoparticules de vanadate d'yttrium**

T. Gacoin, J-P. Boilot, A. Huignard, V. Buissette  
19èmes journées du Groupe Français des Luminophores  
Clermont-ferrand, octobre 2001

### **#32.S Synthèse et caractérisation de nanoparticules luminescentes**

T. Gacoin  
Séminaire au Service de physique des matériaux et microstructures, CEA Grenoble, Mai 2000

**31.O Couches minces de silice mésoporeuse**

S. Besson  
5<sup>èmes</sup> Journées des Jeunes Physico-Chimistes, Palaiseau, 10-12 Mai

**30.O. Nanoparticules de YVO<sub>4</sub> :Eu**

Journée des jeunes physico-chimistes  
A. Huignard

**29.A. Couches minces de silice mésoporeuse**

Réunion de l'université Paris VII  
S. Besson

**28. O. Synthèse et caractérisation de nanoparticules de YVO<sub>4</sub>:Eu,Nd**

A. Huignard, T. Gacoin, J-P. Boilot  
5<sup>èmes</sup> Journées des Jeunes Physico-Chimistes, Palaiseau, 10-12 Mai

**27. O Synthèse et caractérisation de nanoparticules de YVO<sub>4</sub>:Eu,Nd**

A. Huignard, T. Gacoin, J-P. Boilot  
18<sup>ème</sup> journées du Groupe Français des Luminophores, Lyon, mars 2000.

**#26. S Synthèse et propriétés optiques des nanoparticules**

T. Gacoin  
Séminaire au Groupe d'Étude des semi-conducteurs, 07/01/2000; Montpellier.

**#25. S Synthèse et propriétés optiques des nanoparticules**

T. Gacoin  
Séminaire au CECM, Vitry 10 octobre 1998.

**##24. I Synthèse et Propriétés optiques des nanoparticules**

T. Gacoin  
Galerie 1998 "de la molécule au solide"

**#23. S Quelques aspects de l'utilisation des nanoparticules en Science des Matériaux**

T. Gacoin  
Séminaire général du Groupe de Physique du solide, 2 avril 98.

**#22. A Nanoparticules : dépôt de films, inclusion dans des gels et propriétés optiques**

T. Gacoin, G. Counio, L. Malier, J.P. Boilot  
Réunion du GdR Optique non-linéaire, Bordeaux, sept.97

**##21. I Procédé sol-gel de fabrication de matériaux pour l'optique**

T. Gacoin  
Journée Sol-Gel de la section Rhône-Alpe du club nanotechnologie  
Université Claude Bernard, Lyon, 6 juin 1997

**20. O Nanostructures semi-conductrices de type coeur/coquille: CdS/ZnS**

L. Audinet, C. Ricolleau, M. Gandais, T. Gacoin, J.P. Boilot  
Premier colloque de la Société Française des Microscopies, Rennes, 25-30 juin 1996

**19.O. Synthèse et caractérisation de matériaux composites gel de silice/agrégats de CdS dopés au manganèse**

G. Counio, T. Gacoin, S. Esnouf, J.P. Boilot  
Société Française de Chimie. division chimie du solide, Paris, 4-6 sept. 1996

**\*\* 18.A. Nanoparticules: dépôt de films, inclusion dans des gels et propriétés optiques**

T. Gacoin, G. Counio, J.P. Boilot  
Réunion interne Rhône-Poulenc sur les nanoparticules, Chantilly, 20 nov. 1996

**#17.A. Nanoparticules: dépôt de films, inclusion dans des gels et propriétés optiques**

T. Gacoin, G. Counio, J.P. Boilot  
7<sup>ème</sup> journée Nanotechnologie, Paris, 20 nov. 1996

**16. A Synthèse et caractérisation de Matériaux composites gel de silice/nanoagréats de semiconducteurs II-VI**

G. Counio, T. Gacoin, J.P. Boilot, L. Audinet, C. Ricolleau, M. Gandais  
Congrès annulel du Groupe Français de Croissance Cristalline, Bordeaux, 1996

**15. A Propriétés optiques de nanocristaux II-VI contenant du Mn<sup>2+</sup>**

M. Chamarro, V. Voliotis, T. Gacoin, G; Counio, J.P. Boilot, R. Cases  
Réunion SFP Orléans, 28-30 août 1996

\*\* **14. I Nanocristaux de semiconducteurs II-VI. Croissance en solution colloïdale. Caractérisation Optique et structurale**

C. Ricolleau, M. Gandais, T. Gacoin, J.P. Boilot  
Réunion SFP Orléans, 28-30 août 1996

**13. A Synthèse de nanoagrégats de CdS dopés au Mn<sup>2+</sup>. Etudes RPE et EXAFS du centre luminescent**

G. Counio, S. Esnouf, T. Gacoin, P. Barboux, J.P. Boilot  
Réunion SFP Orléans, 28-30 août 1996

\*\* **12. I Gels hybrides organiques-inorganiques: élaboration et applications en optique**

J.P. Boilot, F. Chaput, T. Gacoin, L. Malier, M. Canva, A. Brun, Y. Levy, J.P. Galaup  
Colloque français d'optique (COLOQ 4, JNOG, Horizons de l'optique), Conférence d'intérêt général, Palaiseau, 7-9 novembre 1995.

\*\* **11. I Composites gels-nanoagrégats et gels-molécules**

J.P. Boilot, F. Chaput, T. Gacoin  
Congrès général de Physique, Colloque nanophysique, SFP 95,  
Marseille, 4-8 septembre 1995

\*\* **10. I Particules de semiconducteurs II-VI en matrice sol-gel**

T. Gacoin  
Réunion du GdR semiconducteurs II-VI  
Grenoble, septembre 1995.

# **9. S Matériaux composites gel/nanoagrégats de métaux ou de semiconducteurs**

T. Gacoin  
Séminaire au département de physique de l'université d'Evry  
avril 1995

**8. A Aspects structuraux de nanocristaux de semiconducteurs CdS: étude par microscopie électronique en transmission**

C. Ricolleau, M. Gandais, T. Gacoin, J.P. Boilot  
3ème colloque du groupement de recherche semiconducteurs II-VI  
Autrans, 27-30mars 1994

## **7. I Agrégats de semiconducteurs en matrice sol-gel**

T. Gacoin, J.P. Boilot  
SFP 4èmes Journées de la Matière Condensée  
Rennes, 31 août- 2 sept. 1994

**6. A Etude structurale par microscopie électronique haute résolution de nanocristaux semiconducteurs de CdS**

C. Ricolleau, M. Gandais, T. Gacoin, J.P. Boilot  
SFP 4èmes Journées de la Matière Condensée, Rennes, 31 août- 2 sept. 1994

**5. A Propriétés Optiques de nanocristaux de PbS**

M. Chamarro, C. Ricolleau, T. Gacoin, J.P. Boilot  
SFP 4èmes Journées de la Matière Condensée  
Rennes, 31 août- 2 sept. 1994

# **4. S Elaboration et caractérisation d'agrégats de métaux ou de semiconducteurs. Incorporation dans une matrice inorganique transparente**

T. Gacoin  
Séminaire Semiconducteur, Groupe de Physique des solides, Université Paris VI et VII  
16 mai 1994

## **3. I Inclusion de nanoagrégats de semiconducteurs (ZnS, CdS, PbS) dans des gels**

T. Gacoin  
Journées des Jeunes Physico-Chimistes,  
Paris, 10-11 février 1992

\*\* **2. I Polymérisation Sol-Gel**

J.P. Boilot, F. Chaput, F. Devreux, T. Gacoin, L. Malier

Lumière sur les systèmes moléculaires organisés  
Saclay 17-18 décembre 1991

**#1.A. Inclusion de nanoagrégats (Ag, CdS) dans des gels**  
T. Gacoin, F. Chaput, J.P. Boilot, M. Mostafavi, M.O. Delcourt  
Ecole d'Eté Sol-Gel, Oléron, 15-20 Septembre 1991

## **Articles représentatifs**