



**HAL**  
open science

# Elaboration de nanoparticules d'argent par réduction de sels métallo-organiques : contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques

Amandine Andrieux - Ledier

## ► To cite this version:

Amandine Andrieux - Ledier. Elaboration de nanoparticules d'argent par réduction de sels métallo-organiques : contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques. Chimie théorique et/ou physique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : 2012PA066564 . tel-00827520

**HAL Id: tel-00827520**

**<https://theses.hal.science/tel-00827520>**

Submitted on 29 May 2013

**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.

**THESE DE DOCTORAT  
DE L'UNIVERSITE PARIS VI - PIERRE ET MARIE CURIE**

Ecole Doctorale de Chimie-Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

Spécialité Chimie-Physique

Présentée par  
Amandine ANDRIEUX-LEDIER

Pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Sujet de la thèse :

**Elaboration de nanoparticules d'argent par réduction de sels métallo-organiques :  
contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques**

soutenue le 28 novembre 2012

Pr. Emmanuel MAISONHAUTE	Président du jury
Pr. Claude HENRY	Rapporteur
Pr. Alain MERMET	Rapporteur
Dr. Denis CHAUMONT	Examineur
Pr. Alexa COURTY	Directrice de thèse



# Remerciements

Je remercie le Professeur Christophe Petit de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire des Matériaux Mésoscopiques et Nanométriques (LM2N) dans lequel a été réalisé ce travail de thèse.

Je tiens à remercier le Professeur Claude Henry (Directeur du CINAM) et le Professeur Alain Mermet (LPCML) pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail, en acceptant d'en être les rapporteurs. Merci au Professeur Emmanuel Maisonhaute (LISE) d'avoir accepté la présidence du jury. Je tiens également à remercier M. Denis Chaumont (Maître de conférence au laboratoire NANOFORM) d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie très sincèrement ma directrice de thèse, le Professeur Alexa Courty pour avoir encadré et suivi mon travail de thèse. Merci pour ta disponibilité, tes précieux conseils, ta sincérité et ta gentillesse.

Mes remerciements vont également à Isabelle Lisiecki, Caroline Salzemann, Hervé Portalès, Johannes Richardi, Imad Arfaoui, Nicolas Goubet, Guillaume Laurent, Anh-Tu Ngo, Patrice Sébastien, Jean-Luc Lindor, Pierre-Antoine Albouy, Benoît Tremblay, Peng Yang, Nicolas Schaeffer, Mélanie Gauvin, Cong Yan, Jianhui, Yanfen Wan, Emilie Klecha, Manon Cavalier, Takkieddine Djebaili, Zhije Yang, Jingjing Wei, Xiang Ling, Farid, Claudio, Ana, Neus Aguilera, Mohamed Ali Ben Aissa et Sandra Casale avec qui j'ai eu le plaisir de travailler pendant ces trois dernières années.

Enfin, je tiens à remercier toute ma famille, mes parents, ma sœur et Constantin. Du fond du cœur, merci pour tout!!!!!!





# Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	9
------------------------------------	---

## **CHAPITRE 1**

<b>Introduction bibliographique</b> .....	11
I. Méthodes chimiques de synthèse de nanoparticules en solution.....	13
I.1. Transfert de phase liquide-liquide .....	13
I.2. Voie micellaire inverse.....	14
I.3. Décomposition organométallique.....	14
I.4. Thermolyse .....	15
I.5. Réduction de sels métalliques et métallo-organiques.....	15
II. Caractérisation des nanoparticules .....	16
II.1. Microscopie électronique en transmission .....	16
II.2. Spectroscopie UV-visible.....	17
II.3. Spectroscopie infrarouge.....	20
III. Propriétés physiques des nanoparticules.....	21
IV. Conclusion .....	23

## **CHAPITRE 2**

<b>Synthèse des nanoparticules d'argent</b> .....	25
I. Principe général de formation des nanoparticules .....	26
I.1. Nucléation.....	26
I.2. Croissance.....	28
I.3. Mûrissement .....	29
I.4. Etudes expérimentales .....	29
II. Synthèse des nanoparticules d'argent.....	30
II.1. Elaboration et caractérisation des sels $R\text{Ag}(\text{PPh}_3)_n$ .....	30
II.2. Protocole de synthèse .....	32
III. Paramètres influençant la formation des nanoparticules d'argent .....	34
III.1. Effet de la nature du sel .....	34

III.2. Effet de la température de réaction.....	42
III.3. Effet de la longueur de chaîne alcanethiol et du rapport alcanethiol/argent ....	44
IV. Contrôle de la cristallinité des nanoparticules d'argent obtenues via la réduction du sel ClAg(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	47
V. Conclusion .....	53

### CHAPITRE 3

<b>Stabilité des nanoparticules d'argent</b> .....	55
I. Stabilité à température ambiante .....	56
I.1 Sous atmosphère d'azote.....	56
I.2 A l'air .....	57
II. Stabilité sous chauffage doux à 50° C .....	65
II.1. Sous atmosphère d'azote .....	66
II.2. A l'air.....	68

### CHAPITRE 4

<b>Organisations de nanoparticules d'argent</b> .....	75
I. Organisations à 2D et 3D .....	76
II. Supracristaux de nanoparticules d'argent.....	79
II.1. Dépôt par immersion du substrat dans la solution de nanoparticules d'argent .	80
II.2. Dépôt du film de nanoparticules d'argent formé à l'interface toluène/air saturé en toluène sur un substrat .....	94

### CHAPITRE 5

<b>Spectroscopie Raman appliquée aux nanoparticules d'argent</b> .....	103
I. La diffusion Raman.....	103
II. Application de la diffusion Raman à l'étude des nanoparticules.....	106
III. Diffusion Raman basse-fréquence par les nanoparticules d'argent : effet de leur cristallinité.....	108
III.1. Préparation des échantillons et dispositif expérimental .....	109
III.2. Mesures expérimentales et interprétations .....	109
IV. Diffusion Raman exaltée de surface (SERS) .....	116
V. Effet de l'organisation des nanoparticules d'argent sur l'exaltation du signal SERS des thiols adsorbés à leur surface .....	117
V.1. Préparation des échantillons et dispositif expérimental .....	117
V.2. Mesures expérimentales et interprétations .....	118

## **CHAPITRE 6**

<b>Synthèse de nanoparticules de cuivre</b> .....	121
I. Elaboration du sel précurseur et des nanoparticules de cuivre .....	123
II. Résultats expérimentaux et discussion .....	124
<b>Conclusion générale et perspectives</b> .....	129
<b>Annexe 1 : Synthèse de nanoparticules d'argent (données complémentaires)</b> .....	135
<b>Annexe 2 : Microscopies électroniques à transmission et à balayage</b> .....	141
<b>Annexe 3 : Diffraction des rayons X aux petits angles en incidence rasante</b> .....	145
<b>Bibliographie</b> .....	151



# Introduction générale

Les nanosciences et les nanotechnologies représentent l'un des développements les plus prometteurs des sciences de la matière. Le préfixe « nano », qui signifie très petit en grec, définit un domaine de tailles pour les objets étudiés entre un et quelques centaines de nanomètres. L'intérêt croissant porté à ces systèmes provient des propriétés physiques ou chimiques particulières opérant à cette échelle, très différentes de celles du même matériau à l'état massif ou à l'état atomique. Prenons l'exemple des métaux nobles (Ag, Au, Cu). Admirés dans les cultures anciennes pour leur habilité à refléter la lumière, ils ont ensuite été utilisés dans des domaines tels que l'électronique ou la catalyse. A l'échelle nanométrique, ces métaux présentent des propriétés optiques remarquables, liées au phénomène de résonance de plasmon, dont découlent de nombreuses applications. Depuis une vingtaine d'années, la communauté scientifique et le secteur industriel s'intéressent au développement des nanomatériaux. Trois grandes familles sont distinguables : les nano-objets (nanoparticules, nanotubes, nanofibres), les matériaux structurés en surface et les matériaux structurés en volume. Différentes méthodes (physique, chimique, biologique) permettent leur fabrication. Un effort important a notamment été porté sur le développement et l'amélioration des méthodes de synthèse permettant l'obtention de nano-objets de tailles et de formes contrôlées, pré-requis nécessaire à leur organisation et à l'étude de leurs propriétés intrinsèques et collectives.

Nous présentons dans ce manuscrit, un travail qui s'articule autour de la synthèse de nanoparticules d'argent, de leur contrôle de taille, de leur stabilité, de leur organisation bi et tridimensionnelles et de leurs propriétés physiques. Ce travail s'inscrit dans la continuité des thématiques de recherche du laboratoire LM2N (Laboratoire des Matériaux Mésoscopiques et Nanométriques). Ces thématiques sont en effet centrées sur la synthèse et l'organisation de nanoparticules métalliques (telles que Ag, Co, Au, Pt, Cu), bimétalliques (CoPt) et semi-conductrices (Ag<sub>2</sub>S, CdS, CdTe) mais aussi sur l'étude des propriétés physiques (structurales, vibrationnelles, magnétiques et optiques) qui leurs sont associées.

Ce manuscrit de thèse se divise en six chapitres. Dans le premier chapitre, après une brève introduction sur l'historique des nanomatériaux, nous présentons les principales méthodes de synthèse en solution de nanoparticules métalliques. Nous abordons ensuite les différentes techniques utilisées pour leur caractérisation puis leurs principales propriétés spécifiques liées à leur taille et à leurs organisations.

Dans le second chapitre, nous présentons l'approche que nous avons développée pour synthétiser des nanoparticules d'argent de tailles et de cristallinité contrôlées. Elle repose sur la réduction de sels "métallo-organiques". Il s'agit en fait de complexes métal-phosphine. Nous montrons l'influence du nombre de phosphine et du groupement fonctionnel dans le sel précurseur, de la température de réaction et des ligands sur le processus de nucléation/croissance et par conséquent sur la taille finale et la cristallinité des nanoparticules d'argent. En jouant sur ces différents paramètres, nous obtenons un contrôle fin de la taille des nanoparticules pour une vaste gamme de tailles (2,5 à 7,1 nm).

Dans le troisième chapitre, nous étudions la stabilité des nanoparticules d'argent organisées en mono- et bi-couches sous différentes atmosphères (atmosphère d'azote et air ambiant). Nous étudions ensuite l'effet du chauffage à 50°C sur ces organisations et établissons un lien entre le degré d'ordre des organisations initiales, la cinétique de formation et la taille des particules de forme triangulaire obtenues après chauffage.

Le quatrième chapitre concerne l'organisation en réseau tridimensionnel des nanoparticules d'argent. Nous montrons qu'il est possible d'obtenir ces réseaux 3D via différentes méthodes de dépôt et nous étudions l'influence du solvant, de la longueur de chaîne alcanethiol habillant les nanoparticules et du substrat sur les morphologies et la structure cristalline de ces organisations.

Dans le cinquième chapitre, nous étudions l'influence de la cristallinité des nanoparticules d'argent sur leurs propriétés vibrationnelles par diffusion Raman basse fréquence. Nous montrons ensuite que les nanoparticules d'argent organisées à 2D et 3D peuvent servir de substrat pour la diffusion Raman exaltée en surface (SERS) et donne un fort signal SERS des alcanethiols adsorbés à leur surface.

Le sixième chapitre montre qu'il est possible de synthétiser des nanoparticules de cuivre de tailles et de formes contrôlées via la réduction d'un sel métallo-organique de même type que ceux utilisés pour la synthèse des nanoparticules d'argent. Il s'agit en effet d'un complexe cuivre-phosphine. Nous investiguons l'influence de différents paramètres (température de réaction et concentration en réducteur) sur la taille et la forme des nanoparticules de cuivre synthétisées.

Enfin, nous concluons sur les résultats significatifs obtenus au cours de ce travail de thèse et nous proposons des perspectives de recherche ouvertes par les travaux réalisés.

# CHAPITRE 1

## Introduction bibliographique

Les nanomatériaux ne sont pas une invention humaine. Dans la nature, les bactéries magnétostatiques synthétisent, entre autre, des nanoparticules de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) de 50 nm. Les chaînes de nanoparticules jouent alors le rôle de boussole et permettent à la bactérie de s'orienter suivant le champ magnétique terrestre [PHILIPSE 2002]. Des nanomatériaux ont également été synthétisés de façon empirique par les Hommes il y a plusieurs siècles. Les peintures bleues Mayas (VII<sup>ème</sup> siècle avant J.C), par exemple, sont composées de nanoparticules métalliques encapsulées dans un substrat de silice amorphe et de nanoparticules d'oxydes en surface, combinaison qui leur confère leur remarquable résistance aux acides et à la biocorrosion [JOSEYACAMAN 1996]. Des études ont montré la présence de nanoparticules de PbS dans la formulation des teintures de cheveux à la période Gréco-romaine [WALTER 2006] et des nanotubes de carbone dans les épées de Damas utilisées lors des Croisades au XIII<sup>ème</sup> siècle [REIBOLD 2006].

Dans son discours « There is plenty of room at the bottom », donné en 1959 à l'occasion de la conférence annuelle de la société américaine de physique, Richard Feynman a introduit les concepts de base sous-jacents aux nanosciences et aux nanotechnologies : la manipulation et le contrôle de la matière à l'échelle moléculaire voire atomique [FEYNMAN 1960]. La communauté scientifique n'a alors eu de cesse d'œuvrer au développement et à l'amélioration, non seulement des nouveaux instruments permettant de sonder la matière à l'échelle du nanomètre (microscope électronique en transmission, microscope à force atomique...) mais également des méthodes d'élaboration de nanomatériaux. Depuis les années 80, de nombreuses méthodes de synthèses aussi bien physiques que chimiques sont développées pour l'obtention de divers matériaux (métaux, semi-conducteurs, alliages) à l'échelle nanométrique.

L'un des enjeux majeurs de ces recherches est le contrôle et la reproductibilité des propriétés des nanomatériaux obtenus ce qui implique un contrôle de taille et de dis-

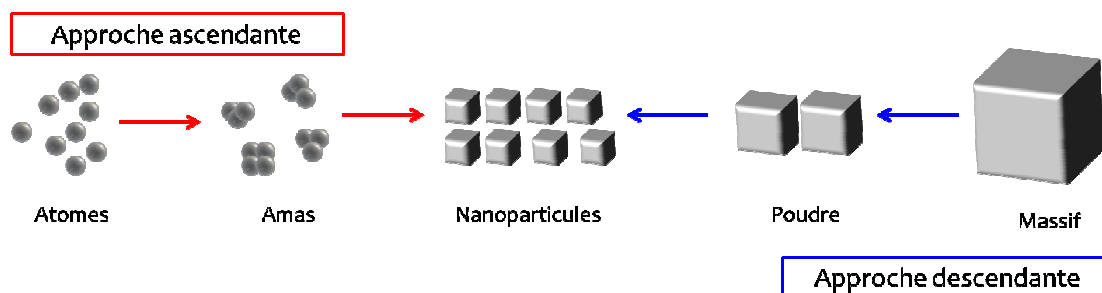


tribution de taille, de forme, de composition et de cristallinité des nanomatériaux synthétisés. Classiquement, les méthodes de synthèse sont divisées en deux grandes approches (Figure 1).

L'approche descendante, ou top-down, regroupant essentiellement des méthodes physiques, consiste en la diminution graduelle de la taille des systèmes actuels jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques et ce en optimisant les procédés technologiques. Le broyage à haute énergie est l'une des multiples techniques permettant d'obtenir des structures nanocristallines. Dans une enceinte étanche, sous l'effet d'une succession de chocs mécaniques, les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres, conduisant à un mélange des différents constituants. Le rapport des fréquences de fracture et de collage fixe la taille finale des agrégats de poudre [GALDANELO 2001].

Suivi par la microélectronique depuis une trentaine d'années, cet effort de miniaturisation a conduit à un meilleur contrôle de la morphologie (taille, forme) et de la position des structures via le procédé de photolithographie. D'ores et déjà utilisée par IBM depuis les années 70, cette technique consiste à graver des motifs à l'aide de masques ou par écriture directe à l'aide d'un faisceau d'électrons ou d'ions [BHUVANA 2009].

D'autres méthodes sont référencées pour cette approche descendante, notamment pour les nanoparticules d'argent, comme l'ablation laser [AMENDOLA 2007] et la pulvérisation cathodique [OKUMU 2005]. Elles sont basées sur l'évaporation d'une cible métallique respectivement soit par chauffage à l'aide d'une résistance, soit par le bombardement de la cible à l'aide d'un laser ou d'ions d'un gaz inerte.



**Figure 1 : Représentation schématique des deux grandes approches de synthèse de nanomatériaux.**

L'approche ascendante, ou bottom-up, s'est quant à elle imposée pour organiser la matière en utilisant des atomes, des molécules ou des agrégats comme entités de dé-

part. Ces méthodes essentiellement chimiques de synthèse de nanomatériaux font l'objet de nombreuses publications ne permettant pas une étude exhaustive. Elles concernent aussi bien les métaux (Au, Ag, Cu, Pt, Co...) que les alliages et les semi-conducteurs. Nous nous cantonnerons dans la suite de ce chapitre à une présentation succincte des principales méthodes de synthèse de nanoparticules métalliques ou bimétalliques en solution et notamment l'argent, matériau faisant l'objet de ce travail.

## I. Méthodes chimiques de synthèse de nanoparticules en solution

Les méthodes chimiques de synthèse de nanoparticules en solution offrent une grande variété de conditions expérimentales. Une caractéristique commune aux voies de synthèse que nous allons présenter est l'utilisation de trois composants indispensables : un précurseur, un agent réducteur et un agent stabilisant. Le contrôle précis de la taille, de la distribution de taille, de la forme et de la composition des nanoparticules passe par le contrôle et l'ajustement des divers paramètres de réaction. La température, la nature et la concentration des réactifs et des agents stabilisants sont autant de paramètres modulables. Les systèmes pouvant être obtenus sont donc très variés.

### I.1. Transfert de phase liquide-liquide

Développée par Brust dans les années 1990 pour la synthèse de nanoparticules d'or [BRUST 1994], elle consiste à transférer un sel d'or ( $\text{AuCl}_4^-$ ), solubilisé en phase aqueuse, dans une phase organique (toluène) par l'intermédiaire d'un agent de transfert, le bromure de tétraoctylammonium (TOAB). Après l'addition d'un agent stabilisant (décane-thiol), le sel d'or est réduit par du borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ). S'ensuivent, après 12 heures d'agitation, plusieurs lavages et une sélection en taille par précipitation. Les nanoparticules d'or habillées de thiols finalement obtenues sont stables thermodynamiquement et de 2,5 nm de diamètre. Cette méthode de synthèse a, par la suite, été adaptée à différents éléments : Cu [KANNINEN 2008], Pt [WIKANDER 2006], CoPt [DEMORTIERE 2007].

Dans le cas de l'argent, le protocole de synthèse est le même que pour l'or, le sel utilisé pouvant être par exemple le nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) ou le perchlorate d'argent ( $\text{AgClO}_4$ ). Les nanoparticules d'argent sont habillées de thiols et de tailles comprises entre 5 et 7 nm de diamètre, avec une distribution de taille inférieure à 10 % [HEATH 1997; KORGEL 1998]. De multiples variantes ont également été développées, permet-

tant de contrôler la taille finale des nanoparticules ainsi que leur habillage par différents ligands tels que des amines, des phosphines ou encore des polymères [YANG 2011].

## I.2. Voie micellaire inverse

Les micelles inverses (MI) sont des gouttelettes d'eau dans un solvant, stabilisées par un tensioactif. Ce dernier est une molécule amphiphile qui va se placer à l'interface eau-solvant, abaissant ainsi la tension interfaciale. Les MI sont utilisées comme micro-réacteur pour réaliser la synthèse de nanoparticules. Une première solution micellaire inverse contient le ou les sels métalliques. Nous pouvons ensuite distinguer deux modes opératoires pour la réduction : soit l'introduction directe d'agent réducteur en phase aqueuse dans le milieu micellaire, soit l'introduction d'une autre solution micellaire contenant l'agent réducteur. Sous l'effet du mouvement brownien, de multiples et incessantes collisions se produisent, les cœurs aqueux s'échangent et la réaction a alors lieu. Il y a ensuite séparation et reconstitution de nouvelles gouttelettes indépendantes, contenant en leur cœur les nanoparticules. Un agent stabilisant est ajouté à la solution et s'adsorbe à la surface des nanoparticules, assurant leur stabilité et permettant ainsi leur extraction du milieu de synthèse. Plusieurs lavages successifs permettent de retirer le tensioactif résiduel et une sélection en taille par précipitation affine la distribution de taille. La taille des micelles et, par conséquent, la taille des nanoparticules, peut être contrôlée par le rapport des concentrations en eau et tensioactif.

Des nanoparticules de nombreux matériaux ont pu être synthétisées par ce mode de synthèse tel le cobalt [PETIT 1997], le cuivre [LISIECKI 1993], l'or [WILCOXON 1993] ou encore des nanoparticules bimétalliques (CoPt, AuAg, AuPd, PdPt...) [PETIT 2004] [LOPEZ-QUINTELA 2004]. Les premières nanoparticules d'argent synthétisées via ce système ont été réalisées au laboratoire [PETIT 1993]. Les nanoparticules d'argent obtenues sont bien cristallisées [COURTY 2002], sphériques, de 4 à 6 nm de diamètre, avec une distribution de taille inférieure à 13% et habillées de chaînes d'alcanethiols de différentes longueurs (décanethiol ou dodécaneethiol).

## I.3. Décomposition organométallique

Cette méthode de synthèse de nanoparticules a été développée par le groupe de B. Chaudret dans les années 1980, à partir de leurs travaux sur la synthèse de complexes dihydrogène. Elle consiste en la décomposition d'un précurseur organométallique, dans des conditions douces de température ( $T < 150^{\circ} \text{C}$ ) et de pression (1 à 3 bars), sous atmosphère réductrice, soit l'hydrogène, soit le monoxyde de carbone, en présence d'agents stabilisants. Le précurseur, dépouillé de ses ligands, libère des atomes métal-

liques qui se condensent et forment des nanoparticules. L'utilisation de gaz comme agent réducteur permet d'éviter l'emploi de réducteurs chimiques puissants qui engendrent souvent des impuretés s'adsorbant à la surface des particules et sont ensuite difficiles à éliminer [CHAUDRET 2005].

Les principaux ligands employés sont des polymères, des thiols, des amines ou encore des phosphines. Ils permettent le contrôle de l'étape de croissance et conduisent à des nanoparticules peu polydisperses, de taille contrôlée et de formes variées (sphères, cubes, fils...). Des nanoparticules métalliques (Co, Ni, Pt) et bimétalliques (CoPt, Ru<sub>3</sub>Pt) ont pu être obtenues à partir de divers précurseurs tels  $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})$  ( $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12}$ ),  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  ou  $\text{Pt}(\text{dba})_2$  [PHILIPPOT 2003]. Plus récemment, des nanoparticules d'argent habillées d'hexadécane-thiol ont pu être synthétisées par la décomposition du complexe organométallique  $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ . Un contrôle de taille (3,7 à 5,1 nm) est rendu possible via la température de réaction et le rapport argent/thiol [GARCIA-BARRASA 2011].

#### I.4. Thermolyse

Un autre moyen de synthétiser des nanoparticules est de décomposer un précurseur à des températures élevées (entre 150 et 350° C). Cette décomposition a lieu en présence de ligands, dans un solvant à haut point d'ébullition, le plus souvent sous atmosphère inerte. L'ajout d'un solvant polaire dans le milieu réactionnel conduit ensuite à la précipitation des nanoparticules.

Des nanoparticules de cobalt ont été synthétisées à partir de l'acétate de cobalt à 260° C en présence de divers surfactants (oleylamine, acide oléique et trioctylphosphine) [SHAO 2006]. Hambrock et al. ont réalisé la synthèse de nanoparticules de cuivre habillées d'hexadécylamine de 7,5 nm de diamètre avec une faible distribution de taille, à partir de  $[\text{Cu}(\text{OCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]$  à 300° C [HAMBROCK 2002]. Le complexe  $[\text{C}_{14}\text{H}_{29}(\text{CH}_3)_3\text{N}][\text{Au}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2]$  est quant à lui un bon précurseur pour la synthèse à 180° C de nanoparticules d'or habillées de thiol, avec une distribution de taille relativement large ( $26 \pm 20$  nm) [NAKAMOTO 2002]. Navaladian et al. ont réussi à synthétiser des nanoparticules d'argent sphériques de 10 nm de diamètre, via la décomposition de l'oxalate d'argent à 140° C, l'alcool polyvinylique étant choisi comme agent stabilisant [NAVALADIAN 2007].

#### I.5. Réduction de sels métalliques et métallo-organiques

Les sols d'or de Faraday sont les premières nanoparticules sciemment synthétisées. Une solution colloïdale stable de nanoparticules d'or de  $6 \pm 2$  nm de diamètre a en

effet été obtenue par réduction d'un sel d'or ( $\text{NaAuCl}_4$ ) avec une solution de phosphore, dans le disulfure de carbone [FARADAY 1857]. La réduction de  $\text{AuCl}_4^-$  ou  $\text{AgNO}_3$  par le citrate de sodium a quant à elle permis d'obtenir respectivement des nanoparticules d'or de 20 nm de diamètre [TURKEVICH 1951] et plus récemment d'argent beaucoup plus grande (60 à 200 nm de diamètre) avec une large distribution de taille [PILLAI 2004].

Concernant les sels métallo-organiques, dont nous détaillerons la structure au chapitre 2, nous pouvons citer les travaux du groupe Stucky. Ils concernent la réduction du précurseur d'or  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)_3$  (Ph=phényl) par le complexe tert-butylamine borane, en présence de thiols (agents stabilisants), dans le benzène [ZHENG 2006]. Cette synthèse modifiée est actuellement utilisée au laboratoire pour la synthèse de nanoparticules d'or de taille et de cristallinité contrôlée avec une faible distribution de taille (< 8%) [GOUBET 2011]. Tang et Ouyang ont travaillé sur la réduction des précurseurs  $\text{ClAg}(\text{PPh}_3)_3$  et  $\text{NO}_3\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3$  dans l'ortho-dichlorobenzène (oDCB), l'oleylamine servant à la fois de réducteur et d'agent stabilisant [TANG 2007]. Là encore, des nanoparticules d'argent de taille (8 à 20 nm) et de cristallinité contrôlée avec une distribution de taille étroite (< 5%) sont obtenues. Comme nous le verrons au chapitre 2, ces trois publications serviront de base pour notre travail de synthèse de nanoparticules d'argent.

## II. Caractérisation des nanoparticules

Dans cette partie, nous présentons les différentes techniques utilisées lors de la thèse pour la caractérisation des nanoparticules d'argent, qui sont aussi bien des outils classiques de la chimie du solide (microscopie électronique à transmission) que des outils classiques de la chimie moléculaire (spectroscopies infrarouge et UV-visible).

### II.1. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est un outil fondamental pour l'étude des matériaux à l'échelle nanométrique. Utilisée en mode conventionnel, cette technique permet en effet de déterminer la morphologie, la taille, la polydispersité et la cristallinité des nanoparticules synthétisées. La préparation des échantillons est, dans notre cas, relativement simple. Le support est une grille de cuivre d'environ 3 mm de diamètre, recouverte d'un film mince de carbone amorphe. Deux gouttes de solution de nanoparticules dispersées dans un solvant apolaire sont déposées sur cette grille, elle-

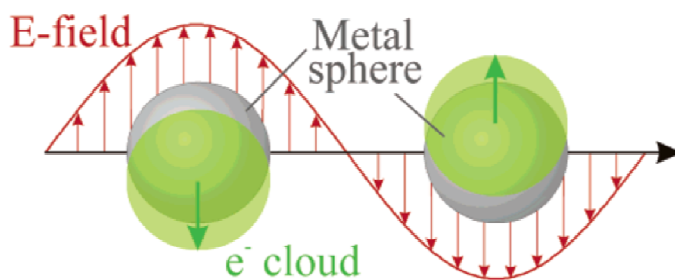
même placée sur un papier absorbant. Le solvant est drainé, s'évapore et laisse les nanoparticules sur la membrane de carbone.

La détermination du diamètre moyen  $D$  d'une synthèse se fait par mesure manuelle du diamètre d'un minimum de 500 nanoparticules, avec le logiciel Image J, sur cinq images de MET (X 80 000) prises sur différentes zones de l'échantillon. La déviation standard  $\sigma$  est calculée automatiquement par le logiciel. La polydispersité (ou distribution de taille) est obtenue selon le rapport suivant :  $(\sigma/D)*100$ .

Les images de MET conventionnel ont été obtenus sur un microscope JEOL 1011 à 100 kV. Les images en champ sombre conique ont été réalisées par Sandra Casale, ingénieure d'étude, sur un microscope JEOL JEM 2011 à 200 kV. Le détail des appareillages et de leur fonctionnement est donné en Annexe 2.

## II.2. Spectroscopie UV-visible

L'étude des propriétés optiques par spectroscopie d'absorption constitue une des étapes indispensables en vue de la caractérisation des nanoparticules d'argent synthétisées. En effet, les nanoparticules métalliques (argent, or, cuivre) présentent des propriétés optiques particulières liées à un effet classique d'exaltation du champ électrique, souvent appelé confinement diélectrique [VALLÉE 2006]. Lorsque la taille des particules est petite devant la longueur d'onde ( $d \ll \lambda/10$ ), les électrons de conduction oscillent collectivement sous l'effet du champ électrique du rayonnement incident : c'est la résonance plasmon de surface (Figure 2).



**Figure 2 : Représentation schématique de l'oscillation du nuage des électrons de conduction (plasmon de surface localisé) pour une sphère métallique soumise à un champ électrique [KELLY 2003].**

En 1908, Mie présente une solution aux équations de Maxwell permettant de décrire les spectres d'extinction de particules sphériques de taille arbitraire. Cette théorie

est restée importante car elle est la seule à proposer une solution simple et exacte aux équations de Maxwell [KELLY 2003].

Le spectre d'absorption UV-visible d'une solution diluée de nanoparticules d'argent peut être calculé à partir de cette théorie [PETIT 1993]. Pour une solution colloïdale diluée, contenant N particules par unité de volume, l'absorbance est donnée par la relation suivante :

$$A = \frac{C_{ext}Nl}{2,303} \quad (1)$$

où  $C_{ext}$  est la section efficace d'extinction d'une particule unique et l la longueur du trajet optique.

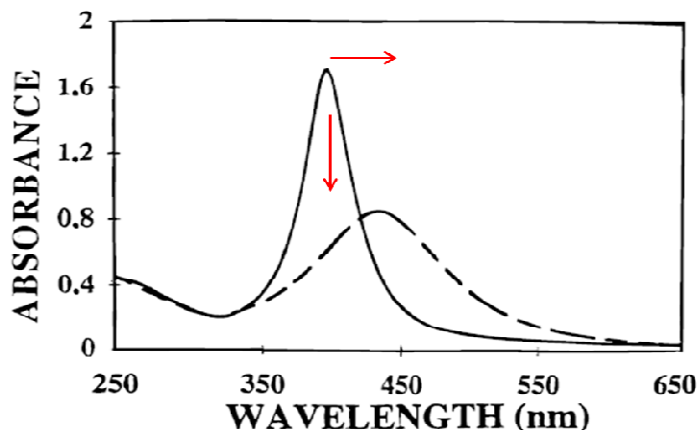
Pour des particules sphériques de taille très petite ( $2\pi R < \lambda$ ), dans un milieu de fonction diélectrique  $\epsilon_m$ , avec une longueur d'onde  $\lambda$  dépendant de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ ,  $C_{ext}$  est donnée par :

$$C_{ext} = \frac{18\pi V \epsilon_2(\omega) \epsilon_m^{3/2}}{\lambda [(\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m)^2 + 2\epsilon_2(\omega)^2]} \quad (2)$$

L'absorption atteint son maximum pour  $\epsilon_1(\omega) = -2\epsilon_m$ . Dans le cas de l'argent, la partie réelle de la fonction diélectrique étant monotone pour les valeurs positives, une seule valeur satisfait les conditions de résonance. Des sphères d'argent ne peuvent présenter qu'une seule résonance plasmon de surface, dont les caractéristiques vont dépendre de nombreux paramètres.

La position de cette résonance est donnée par la nature du matériau (dépendance en longueur d'onde de la partie réelle de sa fonction diélectrique  $\epsilon_1$ ) et par la valeur de la fonction diélectrique du milieu environnant  $\epsilon_m$ . La réduction en taille du métal induit une augmentation de la partie imaginaire de sa fonction diélectrique  $\epsilon_2$ . Nous pourrions donc observer une augmentation de l'amortissement de la résonance et, par conséquent, un élargissement de la bande d'absorption.

L'adsorption de molécules à la surface des nanoparticules conduit également à une diminution en intensité de la résonance et à un déplacement significatif de sa position en longueur d'onde (Figure 3) [TALEB 1997]. Ce phénomène ne s'explique pas uniquement par un changement de fonction diélectrique du milieu mais plutôt par une modification de la densité électronique locale à la surface du métal.



**Figure 3 :** Spectre UV-visible montrant l'amortissement et le déplacement de la résonance plasmon dû à l'accrochage des thiols sur des nanoparticules d'argent synthétisées en micelles inverses [TALEB 1997].

Les spectres UV-visible sont enregistrés à température ambiante avec un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau CARY 5000 dans une gamme de longueurs d'onde s'étendant de 300 à 650 nm. Les mesures sont effectuées dans des cuves standards en quartz, de chemin optique  $l = 1$  ou  $2$  mm. Le traitement des spectres est effectué via les logiciels CARY et ORIGIN 8.1. La grandeur directement mesurée est l'absorbance  $A$ , définie par la loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon l C \quad (3)$$

avec  $A$  : absorbance à une longueur d'onde donnée (sans unité)

$I/I_0$  : transmittance de la solution (sans unité)

$\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

$l$  : longueur du trajet optique, c'est-à-dire épaisseur de la cuve (cm)

$C$  : concentration molaire de la solution ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Le coefficient d'extinction molaire  $\varepsilon$  dépend de la longueur d'onde du faisceau incident, du solvant utilisé et de la température. Cette loi permet donc de déterminer la concentration des solutions de nanoparticules que nous synthétisons.



### II.3. Spectroscopie infrarouge

Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié. Une analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau est rendue possible via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques.

En pratique, un rayonnement infrarouge moyen (compris entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ ), de fréquence voisine à la fréquence de vibration de la molécule, est envoyé sur l'échantillon à analyser. Ces radiations sont absorbées par la molécule et nous enregistrons une diminution de l'intensité du faisceau transmis ou réfléchi. Les principaux modes de vibration des molécules sont les modes d'élongation et de déformation. La vibration d'élongation, appelée aussi « stretching », concerne la variation de la distance interatomique. Lorsque la molécule possède des symétries, nous pouvons distinguer des modes d'élongation symétrique ou antisymétrique. Les modes de déformation concernent la variation des angles entre les liaisons adjacentes. Ils peuvent être symétriques ou antisymétriques, et se produire dans le plan ou hors du plan (Figure 4).

Les spectres infrarouge sont enregistrés sur un spectromètre Bruker Equinox 55, équipé d'une séparatrice Ge/KBr (miroir semi-réfléchissant) et d'un détecteur MCT (Mercure Cadmium Tellure) refroidi par azote liquide. Ils sont réalisés soit en solution dans une cellule optiquement transparente de  $\text{CaF}_2$  de longueur  $l = 200 \mu\text{m}$ , soit en mode transmission-réflexion, par dépôt de gouttes de solution sur un miroir horizontal (substrat de silicium recouvert d'une couche d'aluminium). Les différents modes de vibration des molécules sont connus et référencés dans des bases de données. L'interprétation des spectres infrarouge repose donc sur la détection de pics caractéristiques et leur attribution à des groupements chimiques spécifiques. Nous verrons aux chapitres 2 et 4 que la spectroscopie infrarouge nous permet d'obtenir des informations sur l'environnement local des nanoparticules, c'est-à-dire sur les molécules adsorbées à leur surface [KORGEL 1998] ainsi que sur leur arrangement.

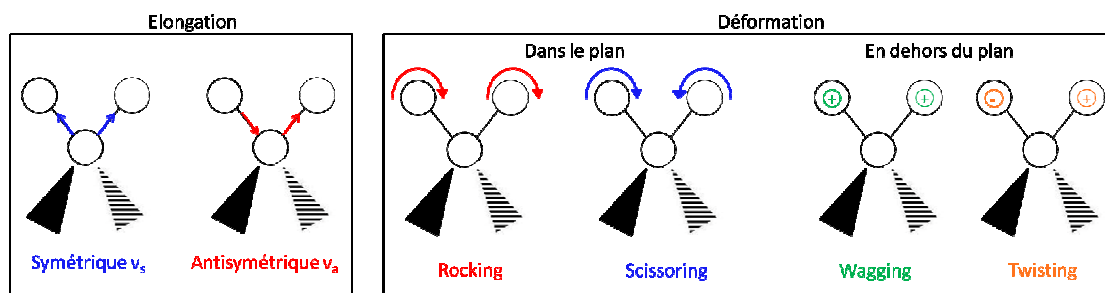


Figure 4 : Schémas des différents modes d'élongation et de déformation possibles des molécules.

### III. Propriétés physiques des nanoparticules

Le passage de l'état massif vers le nano-objet conduit à l'apparition de nouvelles caractéristiques spécifiques et de nouvelles propriétés. Nous avons choisi de faire une rapide présentation des propriétés catalytiques, magnétiques, optiques et vibrationnelles des nanoparticules en les illustrant par quelques résultats choisis dans la littérature. La présentation des propriétés optiques et vibrationnelles nous a semblée opportune par rapport à ce travail de thèse.

\* **Propriétés catalytiques.** La diminution de la taille des nanoparticules entraîne un rapport surface sur volume important qui joue un rôle prédominant dans les propriétés mettant en jeu des échanges à l'interface entre l'objet considéré et son environnement. Ce large pourcentage d'atomes de surface rend les matériaux plus réactifs d'un point de vue chimique, ce qui en fait des candidats potentiels très prometteurs pour les applications en catalyse hétérogène. Haruta et al. ont mis en évidence que les nanoparticules d'or d'environ 3 nm de diamètre catalyse activement l'oxydation du CO tandis qu'elles sont inactives pour des tailles supérieures à 10 nm [HARUTA 1997].

Depuis ces observations, des efforts considérables ont été faits afin d'étudier l'influence de la taille des nanoparticules sur l'activité catalytique. Wang et al. ont par exemple montré que les nanoparticules de  $\text{CoPt}_3$  présentent une activité électrocatalytique importante vis-à-vis de la réduction de l'oxygène, fonction de la taille des particules [WANG 2009]. Joo et al. reportent que l'oxydation catalytique du monoxyde de carbone (CO) augmente avec la taille des nanoparticules de ruthénium de 2 à 6 nm de diamètre [JOO 2010]. Il est important de noter que d'autres facteurs tels que la forme, la composition ou l'état d'oxydation des nanoparticules peuvent également jouer un rôle dans la réactivité des nanoparticules [CUENYA 2010].

\* **Propriétés magnétiques.** Les matériaux ferromagnétiques se caractérisent par un alignement spontané des moments magnétiques de chaque entité élémentaire dans la même direction, contrairement aux matériaux paramagnétiques pour lesquels l'orientation est aléatoire. A haute température, les matériaux ferromagnétiques subissent une transition vers un état paramagnétique. En effet, l'énergie thermique désorganise le système et vient contrer l'alignement, laissant une orientation aléatoire des moments magnétiques. La température de transition est appelée température de Curie. Celle-ci décroît avec la taille du matériau étudié. Au-dessous d'une certaine taille, le système se comporte comme un matériau paramagnétique du point de vue de sa courbe d'aimantation, même en-dessous de sa température de Curie, alors qu'il devrait être ferromagnétique [NEEL 1949]. C'est le superparamagnétisme.

La compréhension des paramètres clés déterminant les propriétés magnétiques des nanoparticules permet d'envisager des applications notamment dans le domaine de l'électronique (stockage de l'information) [FREY 2009] ou de la médecine [MORNET 2004]. Ces propriétés peuvent notamment être affectées par la forme des nanoparticules. Lagrow et al. ont par exemple montré que les nanocubes de nickel de 12 nm sont super-paramagnétiques et ont une saturation magnétique quatre fois plus élevée que celle des nanoparticules sphériques de nickel [LAGROW 2012]. Il est à noter que certains matériaux non magnétiques à l'état massif le deviennent à l'échelle nanométrique, comme par exemple le rhodium [YANG 1994].

\* **Propriétés optiques.** La réduction de la taille d'un objet semi-conducteur ou métallique à l'échelle nanométrique conduit à de fortes modifications de sa réponse dans le domaine optique, comparée à celle du massif. Comme nous l'avons déjà évoqué dans le paragraphe II.2 de ce chapitre, les nanoparticules métalliques exhibent une résonance plasmon de surface. Les caractéristiques (position spectrale, amplitude et largeur spectrale) de cette dernière dépendent de la taille, de la forme et de l'environnement des nanoparticules. Link et al. ont étudié la réponse optique de nanoparticules d'or sphériques en fonction de leur taille, variant de 9 à 99 nm [LINK 1999]. Il apparaît que lorsque la taille des particules diminue, la position spectrale de la résonance plasmon se déplace vers les basses longueurs d'ondes. La dépendance de la réponse optique en fonction de la forme des particules a également été mise en évidence. Mock et al. ont en effet élaboré par voie colloïdale des nanoparticules d'argent aux formes et tailles variées (triangulaire, sphérique, pentagonale) [MOCK 2002].

Pour les nanoparticules de cuivre, Salzemann et al. ont montré que les proportions relatives de sphères et de disques font varier le spectre optique [SALZEMANN 2006]. Ils ont alors observé que le spectre se décale vers les grandes longueurs d'ondes en partant des sphères aux triangles ainsi que lorsque leur taille augmente. L'influence de l'organisation des nanoparticules d'argent à deux dimensions, en réseau hexagonal sur la résonance plasmon de surface a également été étudiée dans le cas de l'argent [TALEB 1998]. Les auteurs ont observé un décalage vers les grandes longueurs d'ondes ainsi qu'une augmentation de la largeur à mi-hauteur de la bande, comparé aux nanoparticules d'argent en solution. Ce phénomène est attribué à l'augmentation de la constante diélectrique de l'environnement des nanoparticules.

Les nanoparticules semi-conductrices présentent quant à elles un comportement luminescent intéressant. Kahn et al. ont par exemple observé une forte influence de la forme des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) ainsi que des ligands utilisés sur les propriétés de luminescence dans le domaine du visible [KAHN 2006]. Dabousi et al. ont

également montré l'influence de la taille de nanoparticules de (CdSe)ZnS sur ces propriétés [DABOUSI 1997].

**\*Propriétés vibrationnelles.** En ce qui concerne les vibrations, le passage du cristal massif au nanocristal de taille finie provoque la perte de la périodicité du réseau. La brisure de symétrie due au confinement dans les nanocristaux conduit alors à de nouveaux modes vibrationnels résultant du couplage entre les modes longitudinaux et transversaux. Plusieurs techniques sont utilisées pour l'observation de ces modes de vibrations telles que la diffusion Raman basse fréquence (LFRS) [DUVAL 1986] ou la spectroscopie pompe-sonde résolue en temps [DEL FATTI 1999].

Par exemple, Hodak et al. ont étudié les modes de respiration acoustique basse fréquence de nanoparticules métalliques cœur-coquille (Au-Pb) par spectroscopie résolue en temps [HODAK 2000]. Leurs résultats montrent que ces modes de respiration sont perturbés lorsque les deux métaux ont des propriétés élastiques différentes. Par des mesures de LFRS, Courty et al. ont mis en évidence des propriétés de cohérence vibrationnelle de nanoparticules d'argent organisées à 3D [COURTY 2005]. Plus récemment, Portales et al. ont montré le rôle de la cristallinité des nanoparticules d'or sur leurs vibrations acoustiques [PORTALES 2008]. Nous verrons ce dernier point plus en détail dans le chapitre 5.

## IV. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de passer en revue les principales voies de synthèse pour l'obtention de nanoparticules en solution. Les récents développements ont permis le contrôle relatif de la composition, de la taille et de la forme de ces nanoparticules, tout en assurant une faible polydispersité. Nous avons également détaillé les techniques utilisées pour la caractérisation de leur structure cristalline, de leur morphologie et de leur composition. Enfin, nous avons présenté quelques propriétés physiques spécifiques des nanoparticules et l'influence de différents paramètres tels que la taille et la forme sur celles-ci. Nous verrons au chapitre 5 que les nanoparticules peuvent également présenter des propriétés vibrationnelles, influencées par la taille, la forme mais également la cristallinité et l'organisation des nanoparticules.



## CHAPITRE 2

# Synthèse des nanoparticules d'argent

Historiquement, la synthèse de nanoparticules d'argent est réalisée au laboratoire par voie micellaire inverse, dont le principe est décrit au premier chapitre [PETIT 1993]. Ce système présente cependant quelques inconvénients et semble avoir atteint certaines limites. Outre le faible rendement de synthèse, la gamme de taille finale des nanoparticules d'argent est limitée (de 4 à 6 nm) et la distribution de taille est modeste ( $\sigma \sim 10$  à 13 %). Ces paramètres étant primordiaux pour l'auto-assemblage des nanoparticules et par conséquent pour l'étude de leurs propriétés physiques, il est apparu nécessaire de changer de méthode de synthèse afin d'élargir la gamme de taille avec, pour chaque taille, une distribution de taille étroite (<10%).

La méthode de réduction de sels métallo-organique a été utilisée par Zheng et Stucky, pour synthétiser des nanoparticules d'or [ZHENG 2006]. Le sel d'or précurseur  $\text{ClAuPPh}_3$  est réduit par le tert-butylamine borane (TBAB), en présence de dodécane-thiol, à une température de réaction de 100° C. Tang et al. ont réalisé, selon un mode opératoire équivalent, la synthèse de nanoparticules d'argent [TANG 2007]. Pour cela, ils utilisent comme précurseurs les sels d'argent  $\text{ClAg(PPh}_3)_3$  et  $\text{NO}_3\text{Ag(PPh}_3)_3$ , l'oleylamine joue à la fois le rôle de réducteur et d'agent stabilisant.

Que ce soit dans l'article de Zheng ou dans celui de Tang, de nombreux paramètres étant susceptibles d'influencer la formation des nanoparticules et donc de contrôler leur taille et leur distribution de taille ont été testés : température, nature et concentration des réactifs, nature des ligands et du réducteur. Au laboratoire, Portales et al. ont adapté la synthèse de nanoparticules d'or du groupe Stucky à la synthèse de nanoparticules d'argent [PORTALES 2008]. Ils ont obtenu par réduction du sel d'argent précurseur  $\text{ClAg(PPh}_3)_3$  par du TBAB, des nanoparticules d'argent de 5,1 nm de diamètre, habillées de dodécane-thiol, avec une faible distribution de taille (7%).

L'effet des différents paramètres, tels que la température, le solvant et la nature du sel précurseur, sur la formation des nanoparticules d'argent via cette synthèse n'avait à ce jour pas été étudié. Dans ce travail de thèse, nous avons donc étendu la synthèse de nanoparticules d'argent de Portales et al. à d'autres sels d'argent précurseurs  $\text{RAg}(\text{PPh}_3)_n$  ( $\text{R}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$  et  $n=1$  ou  $3$ ), d'autres solvants (toluène, oDCB) et températures de réaction et d'autres longueurs de chaînes alcanethiols ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SH}$  avec  $n=8, 10, 12$  et  $14$ ).

Dans ce chapitre, après avoir rappelé les bases théoriques de la nucléation/croissance, étapes déterminantes lors de la formation des nanoparticules par réduction de sels métallo-organiques, nous détaillerons la synthèse des différents sels d'argent précurseurs de la réaction. Nous présenterons ensuite le protocole de synthèse de nanoparticules d'argent par réduction de sels métallo-organiques. Enfin, nous discuterons du rôle de la triphénylphosphine, du groupement fonctionnel R, de la température et de la nature et la quantité de ligands dans la formation des nanoparticules, afin d'obtenir un fin contrôle de taille et de distribution de taille des nanoparticules d'argent.

## I. Principe général de formation des nanoparticules

Le processus de formation des nanoparticules en solution est très complexe, de nombreux paramètres étant susceptibles d'intervenir. Cependant, il est souvent vu comme la succession de plusieurs étapes qui peuvent être décrites simplement à l'aide de grandeurs thermodynamiques.

### I.1. Nucléation

Les précurseurs métallo-organiques sont tout d'abord dissous puis réduits pour donner des atomes métalliques de valence zéro [BÖNNEMANN 2004]. La sursaturation élevée en monomères (atomes) insolubles conduit à la formation de petits agrégats par collision. Cette seconde étape est appelée la nucléation. Elle correspond à la formation localisée d'une nouvelle phase solide thermodynamiquement stable au sein d'une phase liquide.

Nous nous intéressons à la nucléation homogène, c'est-à-dire qui prend place dans un milieu constitué d'une seule phase sursaturée dans laquelle la formation des nucléi est spontanée. Le passage liquide / solide a un coût énergétique car il nécessite la formation d'une interface entre le liquide et le solide. L'enthalpie libre de formation d'une particule solide de rayon  $r$  s'écrit comme suit :

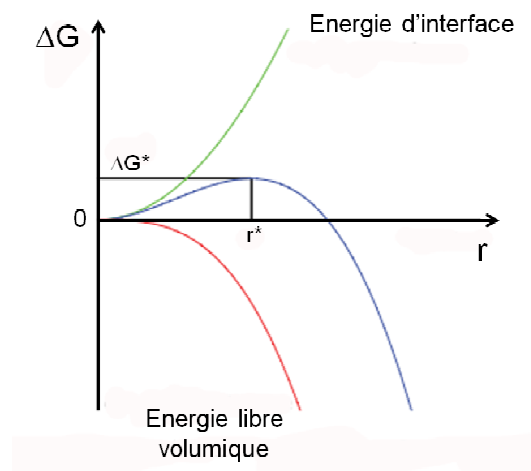
$$\Delta G_r = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_s \Delta \mu \quad (4)$$

avec  $\gamma$  : énergie de surface

$\rho_s$  : densité du solide

$\Delta \mu = \mu_s - \mu_L$  : différence de potentiel chimique entre la phase solide et la phase liquide

Cette équation montre deux termes en compétition : le terme de surface relatif à la création de l'interface solide/liquide et le terme de volume proportionnel à  $r^3$ . Ce dernier terme est négatif, la phase solide étant la plus stable thermodynamiquement lors de la nucléation.



**Figure 5 : Variation de l'enthalpie libre du système en fonction du rayon du nucléus.**

Le rayon critique  $r^*$  correspond au rayon minimum du nucléus pouvant apparaître spontanément au sein d'une solution sursaturée.  $\Delta G_r$  est maximum ( $dG/dr = 0$ ) pour ce rayon.

$$r^* = - \frac{2\gamma}{\rho_s \Delta \mu} \quad (5)$$

$\Delta G^*$  est la hauteur de la barrière de nucléation, c'est-à-dire l'énergie libre nécessaire pour former un nucléus stable.

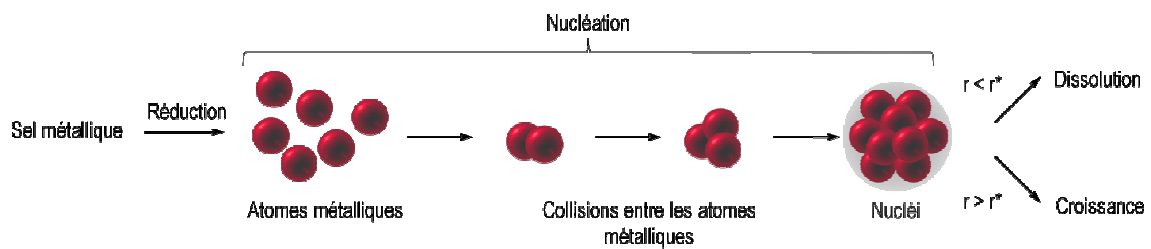
$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\rho_s \Delta \mu)^2} \quad (6)$$

Cette barrière énergétique est élevée et par conséquent, un taux élevé de sursaturation est nécessaire pour que la nucléation commence.



Lorsque  $r$  est inférieur à  $r^*$ , une augmentation de la taille coûte de l'énergie (accroissement de  $\Delta G$ ), la barrière de nucléation empêche les particules de croître. Les nucléi sont instables thermodynamiquement et vont se dissoudre. Lorsque  $r$  est supérieur à  $r^*$ , l'augmentation du rayon libère de l'énergie (le gain énergétique de la formation d'un volume est plus important que l'énergie nécessaire à la formation de l'interface), les nucléi sont stables et vont pouvoir croître.

La formation des nucléi entraîne, après un certain temps, une diminution de la sursaturation. Par conséquent, le taux de nucléation diminue et le nombre de particules dans le système devient constant.



**Figure 6 : Représentation schématique du mécanisme de formation des nanoparticules.**

## I.2. Croissance

Les nucléi ayant atteint le rayon critique ( $r^*$ ) vont pouvoir croître par consommation des monomères se trouvant en solution. Cette étape de croissance est thermodynamiquement favorisée, toute augmentation de la taille entraînant une diminution de l'énergie libre. Cependant, deux processus physiques régissent et peuvent limiter ce phénomène : la diffusion des monomères de la solution vers la surface de la particule et la réaction des monomères à la surface des particules [SUGIMOTO 1992]. Plus la concentration en monomères dans la solution est importante, plus les particules vont croître rapidement.

Afin d'obtenir une population de particules monodisperse, les étapes de nucléation et de croissance doivent idéalement être découplées [LAMER 1950]. En effet, si la nucléation est brève et rapide, les particules vont ensuite croître simultanément, et la distribution de taille finale sera étroite. En pratique, les solutions contiennent des espèces chimiques complexes qui vont à l'encontre d'une nucléation bien définie. Un chevauchement entre les deux étapes se produit donc au cours des synthèses, conduisant à une distribution de taille plus large qu'en théorie.

### I.3. Mûrissement

Au fur et à mesure que la réaction se poursuit, le taux de sursaturation continue de diminuer (il n'y a plus de monomères). La croissance ne peut plus se poursuivre et une dernière étape peut intervenir : c'est le phénomène de mûrissement d'Ostwald. Il s'agit de l'interdiffusion des monomères des plus petites particules vers les plus grosses. La force motrice de ce phénomène est la minimisation de l'énergie interfaciale totale du système.

### I.4. Etudes expérimentales

Plusieurs études expérimentales ont permis d'affiner les connaissances sur la nucléation/croissance des nanoparticules. L'influence de divers paramètres sur la formation des nanoparticules ont notamment été étudiés. Abecassis et al. ont récemment réalisé un suivi in-situ, par diffusion de rayonnement aux petits angles, de la nucléation/croissance lors de la synthèse de nanoparticules d'or [ABECASSIS 2007]. Ils ont montré que les ligands déterminent la taille finale des nanoparticules d'or en contrôlant le taux de nucléation.

Hu et al. ont réalisé une étude comparative entre trois précurseurs de zinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$  et  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ ). Il en résulte que la vitesse de croissance des particules, à température constante, dépend du contre-ion libéré dans le milieu lors de la décomposition du précurseur et, par conséquent, de l'adsorption de l'anion sur la surface des particules [HU 2003]. Frens reporte, dès 1973, l'influence du taux nucléation sur la taille finale des particules [FRENS 1973]. Lorsque le taux de nucléation est élevé, un grand nombre de particules sont formées et leur taille finale va donc être moindre que dans le cas d'un faible taux de nucléation. Shevchenko et al. ont notamment mis en évidence le rôle de la température et des rapports de concentration en précurseurs sur ce taux de nucléation, lors de la formation de particules de  $\text{CoPt}_3$  [SHEVCHENKO 2003].

L'influence de la quantité de ligands utilisée a également fait l'objet de plusieurs articles. Selon les cas, elle est interprétée soit en terme de modification de l'activité des monomères [YU 2002], soit en terme d'adsorption à la surface des nanoparticules [LEFF 1995].

Le contrôle de la taille, de la distribution de taille et de la morphologie des nanoparticules dépendra donc de notre capacité à maîtriser et à modifier les paramètres in-

fluencent la nucléation et la croissance, tels la nature des précurseurs de la réaction, la température, la concentration ou la longueur de chaîne des thiols.

## II. Synthèse des nanoparticules d'argent

### II.1. Elaboration et caractérisation des sels $\text{RAg}(\text{PPh}_3)_n$

Un sel métallo-organique est constitué d'un atome métallique central (M) auquel sont attachées des molécules organiques (ligands). Il est à noter que l'on utilise le terme métallo-organique et non organométallique, la liaison n'étant pas de type métal-carbone mais métal-phosphine [AMIENS 2007]. Les sels d'argent utilisés dans ce travail de thèse (Figure 7) sont synthétisés selon les protocoles suivants. Les références et fournisseurs des produits utilisés sont données dans le Tableau A1 de l'Annexe 1.

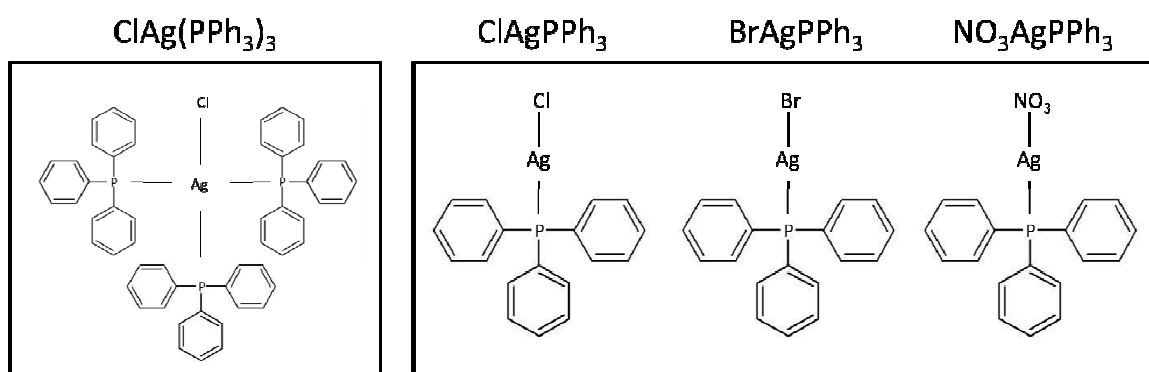


Figure 7 : Formules topologiques des différents sels métallo-organiques d'argent.

**\*Chlorotris(triphenylphosphine)silver.** Le sel  $\text{ClAg}(\text{PPh}_3)_3$  est synthétisé selon le protocole décrit par Tang et Ouyang dans l'annexe de leur article [TANG 2007].

0,425 g de nitrate d'argent sont dissous dans 50 mL d'acétonitrile. Parallèlement, nous dissolvons 1,968 g de triphénylphosphine et 0,830 g de tétraéthylammonium chlorure hydrate dans 200 mL d'acétonitrile à température ambiante. Une fois les solutions mélangées sous agitation, le processus de cristallisation dure une nuit à  $-30^\circ\text{C}$ . Une poudre blanche est obtenue en lavant plusieurs fois avec de l'acétonitrile froid puis séchée sous vide à l'abri de la lumière. Elle est ensuite conservée à l'abri de la lumière et sous atmosphère sèche (en boîte à gants).

Analyse élémentaire pour  $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{AgClP}_3$ . Calculée : C 69,7 ; H 4,9 ; P 10,0 ; Cl 3,8 %. Expérimentale : C 68,4 ; H 4,9 ; P 9,4 ; Cl 3,4 %. Rendement : 80%.

**\*Nitrate(triphenylphosphine)silver.** La synthèse du sel  $\text{NO}_3\text{AgPPh}_3$  a tout d'abord été décrite par [STEIN 1977]. Nous utilisons une procédure modifiée, présentée dans la thèse d'Elena Barreiro Magdaleno [BARREIRO MAGDALENO 2007].

5 g de nitrate d'argent dissous dans un mélange de 5 mL d'acétonitrile et de 20 mL de méthanol sont ajoutés à 5,95 g de triphénylphosphine (non dissous) dans 50 mL de méthanol. La cristallisation commence immédiatement après le mélange des deux solutions et dure une nuit à température ambiante, en boîte à gants et sous agitation. La poudre jaune pâle est obtenue par plusieurs lavages à l'eau distillée puis séchée sous vide ; elle doit également être conservée à l'abri de la lumière et sous atmosphère sèche.

Analyse élémentaire pour  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{AgNO}_3\text{P}$ . Calculée : C 50,0 ; H 3,5 ; P 7,2 ; N 3,2 %. Expérimentale : C 49,0 ; H 4,0 ; P 6,8 ; N 2,6 %. Rendement : 85%.

**\*Chloro(triphenylphosphine)silver.** Ce sel d'argent, noté  $\text{ClAgPPh}_3$ , est obtenu par échange de l'anion  $\text{NO}_3^-$  par l'ion chlorure  $\text{Cl}^-$  [BARREIRO MAGDALENO 2007].

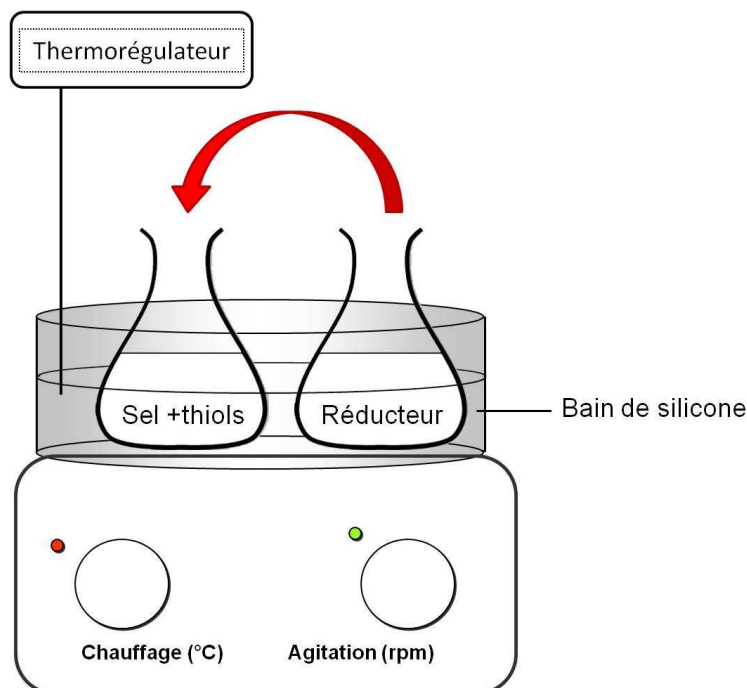
2,8 g de  $\text{NO}_3\text{AgPPh}_3$  dissous dans un mélange de 6 mL d'acétonitrile et 12 mL de méthanol sont ajoutés à une solution de 0,8 g de chlorure de sodium (non dissous) dans 12 mL de méthanol sous agitation. La cristallisation dure une heure sous agitation. La poudre blanche est obtenue par lavage à l'eau distillée puis séchée sous vide. Le mode de conservation est identique aux sels précédents.

Analyse élémentaire pour  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{AgClP}$ . Calculée : C 53,3 ; H 3,7 ; P 7,6 %. Expérimentale : C 52,5 ; H 3,7 ; P 7,7 %. Rendement : 75%.

**\*Bromo / iodo / fluoro(triphenylphosphine)silver.** Le sel  $\text{BrAgPPh}_3$  est obtenu en suivant le même mode opératoire que précédemment mais en remplaçant le chlorure de sodium par 1,4 g de bromure de sodium.

Il est également possible de synthétiser les sels  $\text{FAgPPh}_3$  et  $\text{IAgPPh}_3$  par remplacement du groupement fonctionnel  $\text{NO}_3$ . Ces sels ne sont cependant pas utilisables pour la synthèse des nanoparticules d'argent. En effet, la réaction de réduction du sel  $\text{FAgPPh}_3$  libère du  $\text{H}_2$  qui est susceptible de réagir avec le fluor pour former du fluorure d'hydrogène (HF). Dans le cas de  $\text{IAgPPh}_3$ , le couple  $\text{I}_2/\text{I}^-$  ( $E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,536 \text{ V}$ ) a un potentiel redox inférieur à celui du couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  ( $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,7996 \text{ V}$ ). L'argent est donc réduit avant l'ajout de réducteur et la formation des nanoparticules d'argent est alors impossible.

## II.2. Protocole de synthèse



**Figure 8 : Schéma du montage pour la synthèse de nanoparticules d'argent.**

Les nanoparticules d'argent stabilisées par des alcanethiols, notées  $AgC_n$  de différentes longueurs de chaînes où  $n$  est la longueur du groupe alcanethiol ( $n = 8, 10, 12$  ou  $14$ ) sont synthétisées via la procédure de Stucky, revisitée par Portales et al. [PORTALES 2008]. Nous avons étendu cette synthèse à d'autres sels précurseurs, d'autres températures et d'autres solvants. Le schéma du montage est présenté sur la Figure 8. Les références et fournisseurs des produits utilisés sont donnés dans le Tableau A1 de l'Annexe 1.

Dans une synthèse typique, 0,25 mmol de précurseur métallique  $RAg(PPh_3)_n$  ( $R = Cl, Br$  ou  $NO_3$  et  $n=1$  ou  $3$ ) sont solubilisées dans 25 mL d'ortho-dichlorobenzène (oDCB) ou de toluène, en boîte à gants, sous atmosphère d'azote. Après chauffage de la solution à la température désirée (entre 55 et 160° C), une quantité de thiol donnée (entre 500 et 1000  $\mu$ L) est rapidement injectée dans la solution sous agitation.

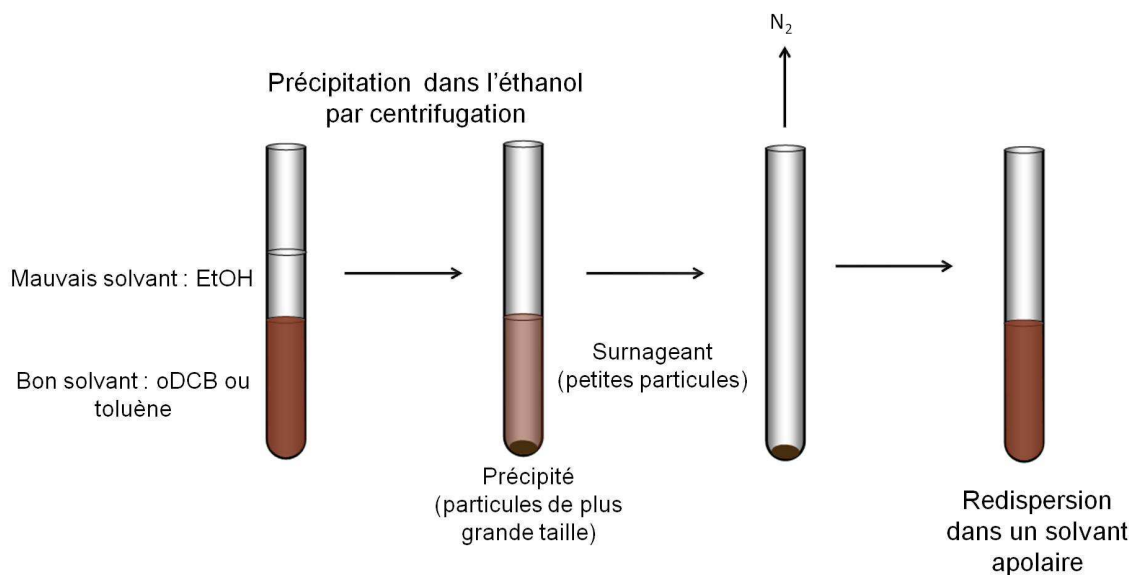
Le précurseur métallique est ensuite réduit par ajout d'une solution de tert-butylamine borane, noté TBAB (2,5 mmol solubilisées dans 15 mL d'oDCB ou de toluène), également chauffée à la température désirée. Le lent changement de couleur de la solution, d'incolore à jaune puis finalement brun rouge est significatif de la formation des nanoparticules d'argent. Le mélange réactionnel est continuellement agité. La durée d'agitation dépend de la nature du sel d'argent précurseur et de la température de syn-

thèse. Le Tableau 1 présente un résumé des différentes conditions de réaction utilisées dans ce travail.

Sel d'argent précurseur	Agent réducteur	Solvant	Température de réaction (° C)	Temps de réaction (min)	C <sub>n</sub>	C <sub>n</sub> /Ag
ClAg(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	TBAB	Toluène / oDCB	100	900	C <sub>10</sub> / C <sub>12</sub> / C <sub>14</sub>	8:1
			140	30		
ClAgPPh <sub>3</sub>	TBAB	oDCB	100	420	C <sub>10</sub> / C <sub>12</sub> / C <sub>14</sub>	8:1
			140	20		
NO <sub>3</sub> AgPPh <sub>3</sub>	TBAB	oDCB	100	420	C <sub>10</sub> / C <sub>12</sub> / C <sub>14</sub>	8:1
			140	120	C <sub>10</sub>	8:1 / 12:1 / 16:1
					C <sub>12</sub> / C <sub>14</sub>	8:1
			160	60	C <sub>12</sub>	8:1
BrAgPPh <sub>3</sub>	TBAB	oDCB	100	420	C <sub>12</sub>	8:1
			140	20	C <sub>10</sub> / C <sub>12</sub>	8:1

**Tableau 1 : Procédures de synthèse des nanoparticules d'argent dépendant de la nature du sel d'argent précurseur, de la température de réaction, de la longueur de chaîne alcanethiol (C<sub>n</sub>) et du ratio molaire alcanethiol/argent (C<sub>n</sub>/Ag).**

Après l'arrêt de l'agitation, la solution est refroidie progressivement à température ambiante. Les nanoparticules sont précipitées par ajout d'un volume donné d'éthanol (Figure 9). L'addition d'éthanol permet d'éliminer les sous produits et de réduire la distribution de taille via une sélection en taille par précipitation. Ce procédé est basé sur la différence de solubilité des nanoparticules, dans un mélange de solvant – antisolvant, dans notre cas l'oDCB et l'éthanol respectivement. Pour un volume donné d'éthanol ajouté (deux volumes de solution de nanoparticules dans l'oDCB pour un volume d'éthanol), la solution devient trouble et un petit précipité apparaît, indiquant l'agglomération des nanoparticules de plus grande taille. La centrifugation de la solution permet d'accélérer cette précipitation.



**Figure 9 : Schéma représentatif des différentes étapes de lavage et sélection en taille des nanoparticules d'argent.**

Les nanoparticules de plus grandes taille précipitent, dû à leurs importantes interactions de Van der Waals, alors que les plus petites nanoparticules restent dans le surnageant. Après élimination de ce surnageant, le précipité est séché sous azote puis redispersé dans un solvant organique apolaire tel que l'hexane ou le toluène. La solution formée est claire et homogène. Nous obtenons ainsi des nanoparticules d'argent habillées de thiols, de diamètre compris entre 2,5 et 7,1 nm, avec une distribution de taille inférieure à 10 %. Il est à noter que pour les nanoparticules de diamètre inférieur à 4 nm (2,5 et 3,4 nm de diamètre), toutes les nanoparticules sont précipitées, la sélection en taille par précipitation est inutile. Les distributions de taille sont respectivement de 15 et 8 %.

### III. Paramètres influençant la formation des nanoparticules d'argent

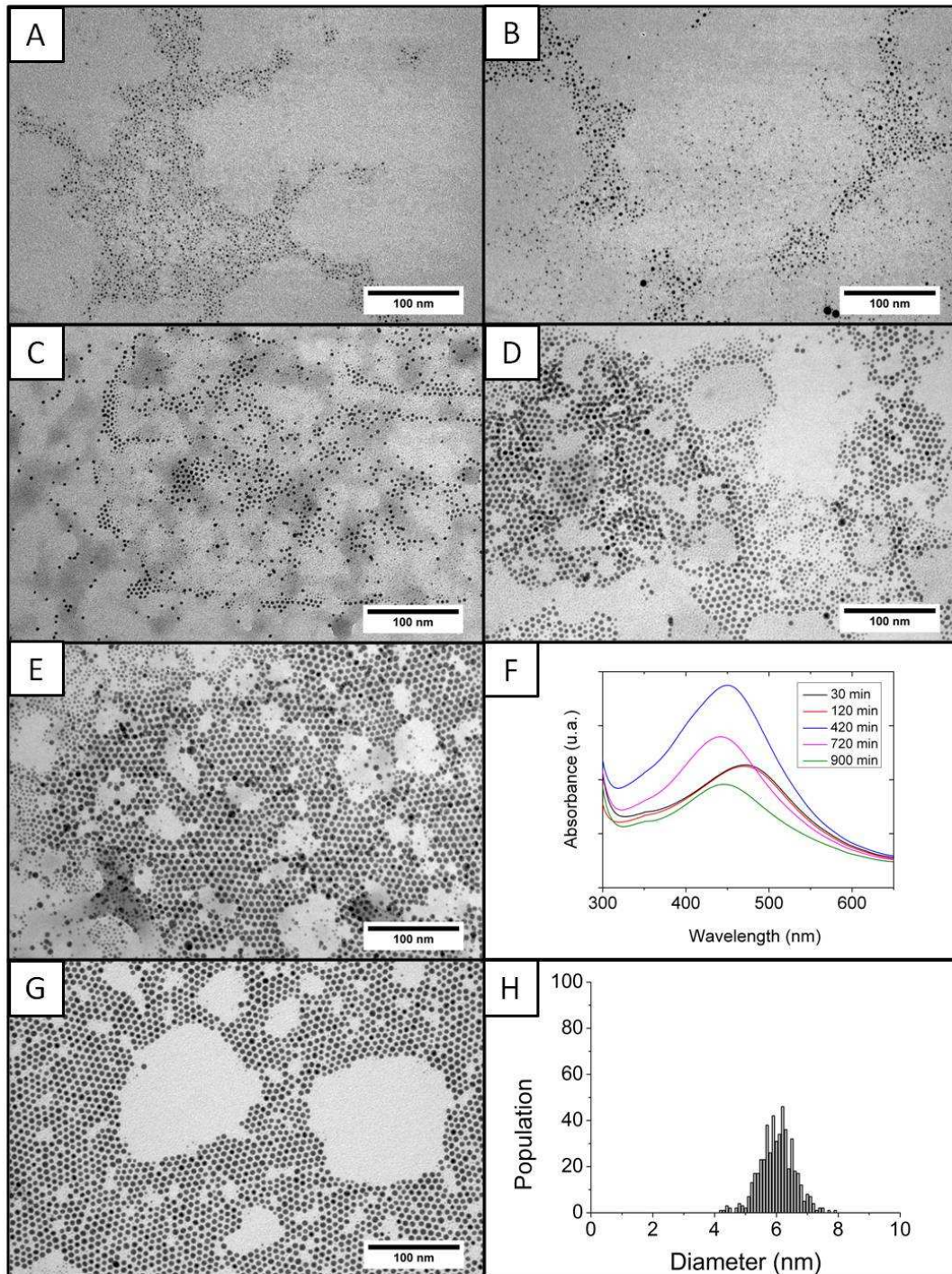
#### III.1. Effet de la nature du sel

##### III.1.1. Influence du nombre de triphénylphosphine

Nous avons dans un premier temps réalisé la synthèse avec le sel  $\text{ClAg}(\text{PPh}_3)_3$  et 500 $\mu\text{L}$  de dodécane-thiol, dans l'oDCB à 100° C pendant 900 minutes. Afin de mieux comprendre le mécanisme de formation des nanoparticules d'argent, nous avons étudié leur cinétique de croissance par microscopie électronique à transmission et par spectro-



copie d'absorption UV-visible pour différents temps de réaction ( $t = 30, 120, 420, 720$  et  $900$  min), après ajout de l'agent réducteur.



**Figure 10 : Evolution dans le temps des nanoparticules AgC<sub>12</sub> par la réduction à 100°C de ClAg(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Images de MET à  $t =$  (A) 30, (B) 120, (C) 420, (D) 720 et (E) 900 min. (F) Spectres d'absorption UV-visible dans l'orthodichlorobenzène obtenus pour les différents temps. (G) Images de MET des nanoparticules AgC<sub>12</sub> après lavage et sélection en taille par précipitation et (H) histogramme de taille correspondant.**



Comme nous pouvons le voir sur la Figure 10, la taille moyenne des nanoparticules croît de façon homogène de  $2,1 \pm 0,4$  nm à  $3,9 \pm 0,4$  nm au bout de 420 minutes de réaction. Après 900 minutes, les nanoparticules ont atteint un diamètre moyen de  $4,7 \pm 1,5$  nm. Le temps de formation est long et nous pouvons noter une augmentation de la distribution de taille des nanoparticules entre le début et la fin de la synthèse. De plus, après 24 heures d'agitation à une température de  $100^\circ$  C, la solution précipite. Ceci indique une croissance des nanoparticules via une étape de mûrissement d'Ostwald [BOISTELLE 1988].

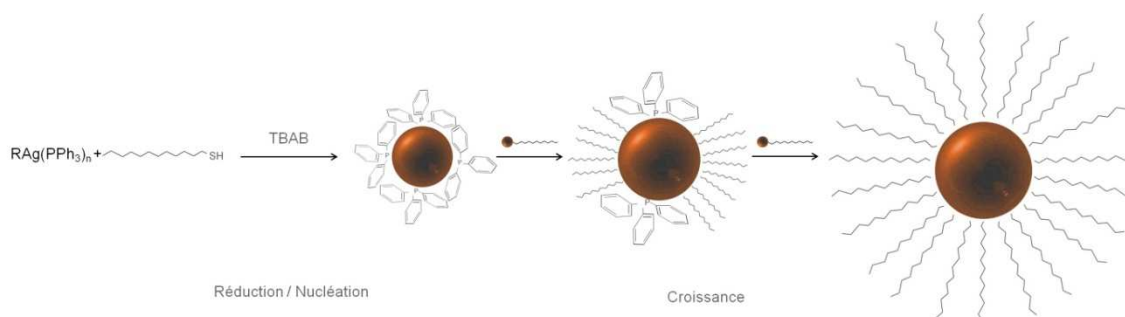
Les nanoparticules sont sélectionnées en taille par addition d'éthanol dans la solution (cf. paragraphe II.2). La distribution de taille est réduite de 31 à 8 % (Figure 10 G et H). L'augmentation de la taille des nanoparticules en fonction du temps de réaction est également mise en évidence par spectroscopie UV-visible (Figure 10 F). Nous observons en effet que la largeur à mi-hauteur de la bande plasmon décroît au cours du temps (Tableau 2) [PETIT 1993], en accord avec la loi en  $1/R$  où  $R$  est le rayon des nanoparticules [LINK 1999]. La diminution de l'intensité de la bande plasmon à 720 et 900 minutes est attribuée à une faible agrégation en solution et/ou à un effet d'amortissement des alcanethiols qui remplacent progressivement les ligands  $PPh_3$  à la surface des nanoparticules durant leur croissance [ISAACS 2005]. Cet échange de ligands est d'ailleurs mis en évidence par le décalage vers les basses longueurs d'ondes de la bande plasmon au cours du temps (Figure 10 F).

Temps de réaction (min)	Sel d'argent			
	$ClAg(PPh_3)_3$	$ClAgPPh_3$	$NO_3AgPPh_3$	$BrAgPPh_3$
15			465 (116)	454 (107)
30	473 (109)	464 (124)	462 (113)	447 (95)
120	470 (112)	455 (113)	457 (108)	444 (89)
420	452 (107)	441 (103)	457 (106)	444 (89)
720	443 (100)			
900	444 (101)			

**Tableau 2 : Evolution de la position de la bande plasmon (en nm) et de la largeur à mi-hauteur (entre parenthèses) avec le temps de réaction pour les synthèses de nanoparticules  $AgC_{12}$ , à partir de  $ClAg(PPh_3)_3$ ,  $ClAgPPh_3$ ,  $NO_3AgPPh_3$  et  $BrAgPPh_3$  à  $100^\circ$  C.**

La position de cette bande varie de 473 à 444 nm, en concordance avec la variation de l'indice de réfraction de 1,59 pour la triphénylphosphine à 1,45 pour le dodécane-thiol. Un décalage vers le bleu est en effet attendu lorsque l'indice de réfraction diminue [MILLER 2005]. En outre, la position finale de la bande plasmon (444 nm) est en accord avec celle mesurée pour des nanoparticules d'argent synthétisées via les micelles inverses, de taille similaire et habillées de dodécane-thiol [TALEB 2000].

De nombreux articles font échos à l'échange de ligands durant la croissance de nanoparticules métalliques. Dans la synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par des thiols, Song et al. reportent que la croissance des nanoparticules intervient via un remplacement des ligands triphénylphosphine par des thiolates d'or (I), générés par attaque digestive des petites particules [SONG 2011]. Nos résultats suggèrent qu'un mécanisme similaire peut avoir lieu durant la croissance des nanoparticules d'argent (Figure 11).

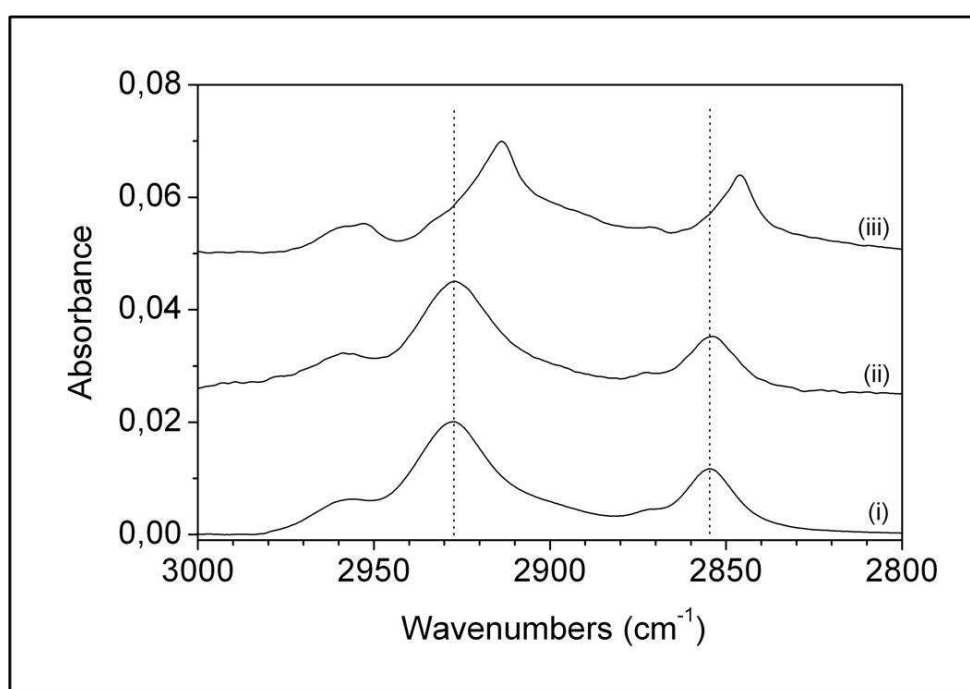


**Figure 11 : Représentation schématique de la croissance des nanoparticules d'argent via le remplacement des ligands triphénylphosphine par les thiols.**

Cependant, nos nanoparticules habillées de triphénylphosphine ne sont pas stables dans le temps comme indiqué dans le cas de Song et al. Des expériences complémentaires ont été réalisées afin de comprendre le rôle de la triphénylphosphine et des thiols. Nous avons tout d'abord réduit le sel d'argent précurseur  $ClAg(PPh_3)_3$  par le TBAB, en absence de thiol. L'addition de l'agent réducteur induit un changement de couleur de la solution, d'incolore à jaune, qui indique la formation de nanoparticules d'argent. L'ajout du thiol se fait rapidement car après quelques minutes, les nanoparticules coalescent et forment de l'argent massif. Que le réducteur soit ajouté avant ou après le thiol, sur une courte période (quelques minutes), les nanoparticules d'argent obtenues sont de taille similaire. Ces expériences nous indiquent que la triphénylphosphine peut raisonnablement être considérée comme un bon ligand pour les nanoparticules d'argent mais probablement pas aussi bon que pour les nanoparticules d'or et doit être rapidement remplacée par les thiols.

Ceci est confirmé par des expériences de voltampérométrie cyclique dans lesquelles nous avons observé à l'échelle macroscopique, sur une électrode d'argent, cet échange des triphénylphosphines par les alcanethiols (Annexe 1 – Figure A1.1).

La spectroscopie infrarouge nous fournit des preuves supplémentaires, confirmant que les nanoparticules d'argent finales sont habillées de thiols. La Figure 12 montre les spectres IR de dodécane-thiol libre, de nanoparticules d'argent dispersées dans le dichlorométhane et de supracristaux de nanoparticules obtenus après dépôt de gouttes de solution concentrée ( $2 \cdot 10^{-3}$  mol/L) sur un miroir (cf. chapitre 1).



**Figure 12 :** Spectres infrarouge (i) du dodécane-thiol libre, (ii) des nanoparticules d'argent habillées de dodécane-thiol dispersées dans le dichlorométhane et (iii) supracristaux de nanoparticules d'argent habillées de dodécane-thiol obtenus par dépôt de gouttes d'une solution concentrée sur un miroir.

Quatre pics apparaissent sur tous les spectres. Ils correspondent aux modes d'étirement asymétrique et symétrique des groupements méthylène, notés  $\nu_a$  ( $\text{CH}_2$ ) et  $\nu_s$  ( $\text{CH}_2$ ) respectivement et aux modes d'étirement asymétrique dans le plan et symétrique du groupement méthyle terminal, notés respectivement  $\nu_a$  ( $\text{CH}_3, \text{ip}$ ) et  $\nu_s$  ( $\text{CH}_3, \text{FR}$ ) (Tableau 3) [ULMAN 1991]. Le pic d'absorbance du groupement méthylène est légèrement décalé en fréquence dans le spectre des nanoparticules d'argent, en comparaison avec le dodécane-thiol libre. Ce décalage indique la présence d'une couche de thiol, semblable à un liquide, adsorbée à la surface des nanoparticules d'argent [KORGEL 1998].

Dans le spectre des supracristaux d'argent, les positions des pics attribués aux modes  $\nu_a$  ( $\text{CH}_2$ ) et  $\nu_s$  ( $\text{CH}_2$ ), correspondent à celles obtenues pour des monocouches auto-assemblées de thiol sur un substrat plan d'argent (Tableau 3) [PORTER 1987]. Ce dernier résultat nous indique une forte densité de thiols dans les organisations 3D de nanoparticules d'argent. La courbure de la surface des nanoparticules étant importante, les chaînes d'alcanethiols remplissent les sites interstitiels entre les cœurs d'argent dans les supracristaux [KORGEL 1998]. Ceci confirme le remplacement de  $\text{PPh}_3$  par les thiols durant la croissance des nanoparticules. Les résultats indiquent également un taux de couverture important des nanoparticules d'argent par les thiols.

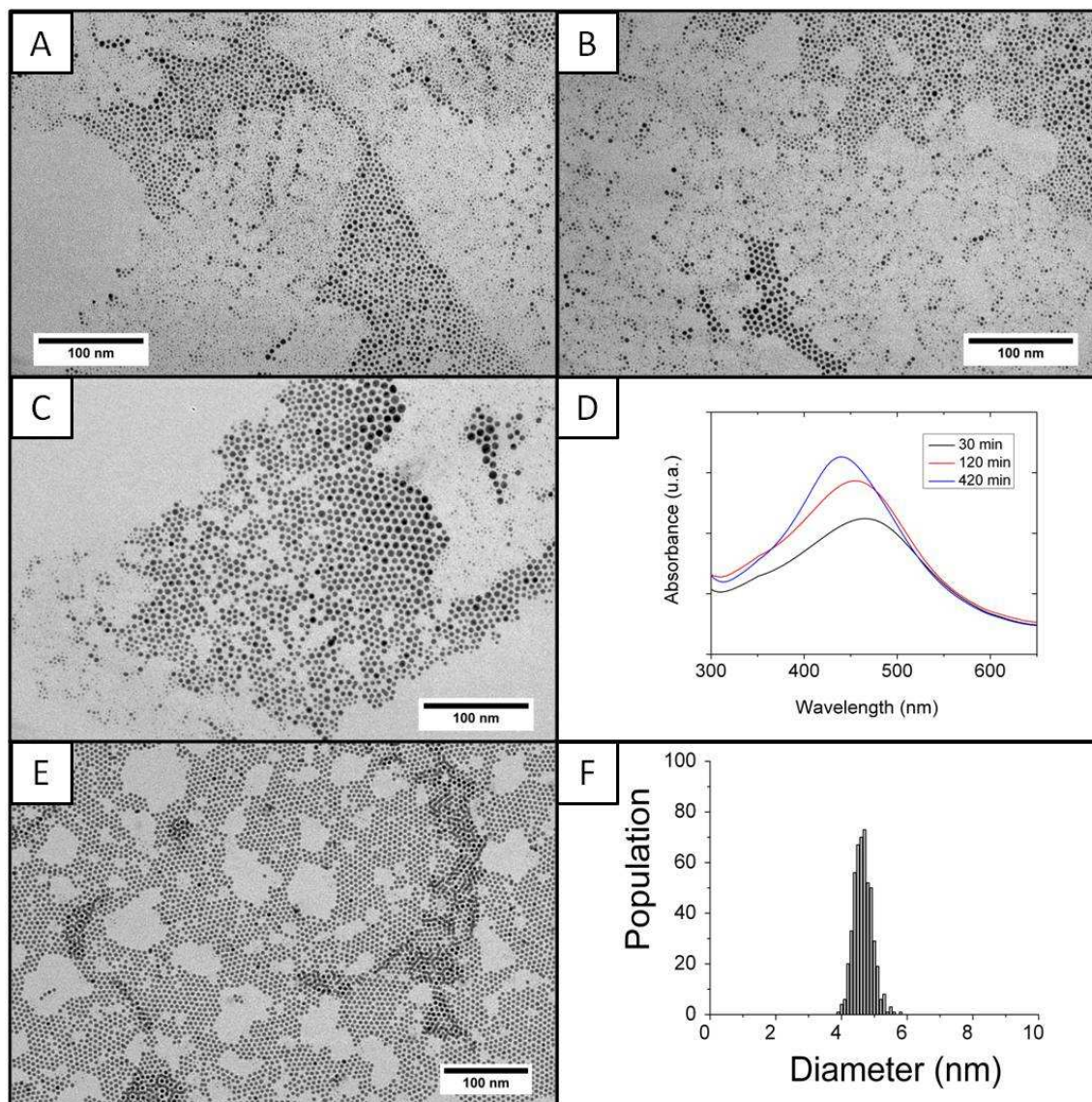
Nombre d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ ) Assignation	$\text{C}_{12}$ libre	Nanoparticules $\text{AgC}_{12}$ dans le dichlorométhane	Supracristaux de nanoparticules $\text{AgC}_{12}$
$\nu_a$ ( $\text{CH}_2$ )	2927,2	2927,1 (-0,1)	2913,7 (-13,5)
$\nu_s$ ( $\text{CH}_2$ )	2854,5	2853,8 (-0,7)	2846,5 (-8)
$\nu_a$ ( $\text{CH}_3$ , ip)	2963,5	2963,6 (+0,1)	2959,2 (-4,3)
$\nu_s$ ( $\text{CH}_3$ , FR)	2872,6	2873,0 (+0,4)	2870,5 (-2,1)

**Tableau 3 : Positions des modes d'étirement  $\nu_a$  ( $\text{CH}_2$ ) et  $\nu_s$  ( $\text{CH}_2$ ) des groupements méthylène et  $\nu_a$  ( $\text{CH}_3$ , ip) et  $\nu_s$  ( $\text{CH}_3$ , FR) des groupements méthyle, observées dans les spectres d'absorption IR du dodécane-thiol libre, des nanoparticules  $\text{AgC}_{12}$  et de leurs supracristaux. Les décalages en fréquences notés entre parenthèses sont calculés par rapport à la position du dodécane-thiol libre.**

Dans un second temps, nous avons utilisé le sel  $\text{ClAgPPh}_3$  comme sel d'argent précurseur, les autres conditions de synthèse étant similaires, excepté le temps de réaction (Tableau 1). Les images de MET sur la Figure 13 montrent une augmentation homogène du diamètre moyen des nanoparticules d'argent de  $3,4 \pm 0,8$  nm après 30 minutes à  $4,8 \pm 1,6$  nm au bout de 420 minutes d'agitation à  $100^\circ \text{C}$ .

Il faut noter la présence d'un fond de petites particules ( $<1\text{nm}$ ) quel que soit le temps de réaction. Ces dernières sont éliminées au cours du processus de lavage et la distribution de taille s'en trouve réduite à environ 8 % (Figure 13 E et F). Sur les spectres UV-visible réalisés à 30, 120 et 420 minutes, la diminution de la largeur à mi-hauteur et le décalage vers les basses longueurs d'onde de la bande plasmon (de 464 à 441 nm) reflètent respectivement l'évolution de la taille des nanoparticules et le rempla-

cement des triphénylphosphines par les thiols (Tableau 2). La position finale de la bande plasmon (Figure 13 D) est proche de celle obtenue dans le cas de nanoparticules d'argent synthétisées à partir du sel précurseur  $\text{ClAg}(\text{PPh}_3)_3$  (Figure 10F). Ceci indique un taux de couverture par les thiols équivalent.



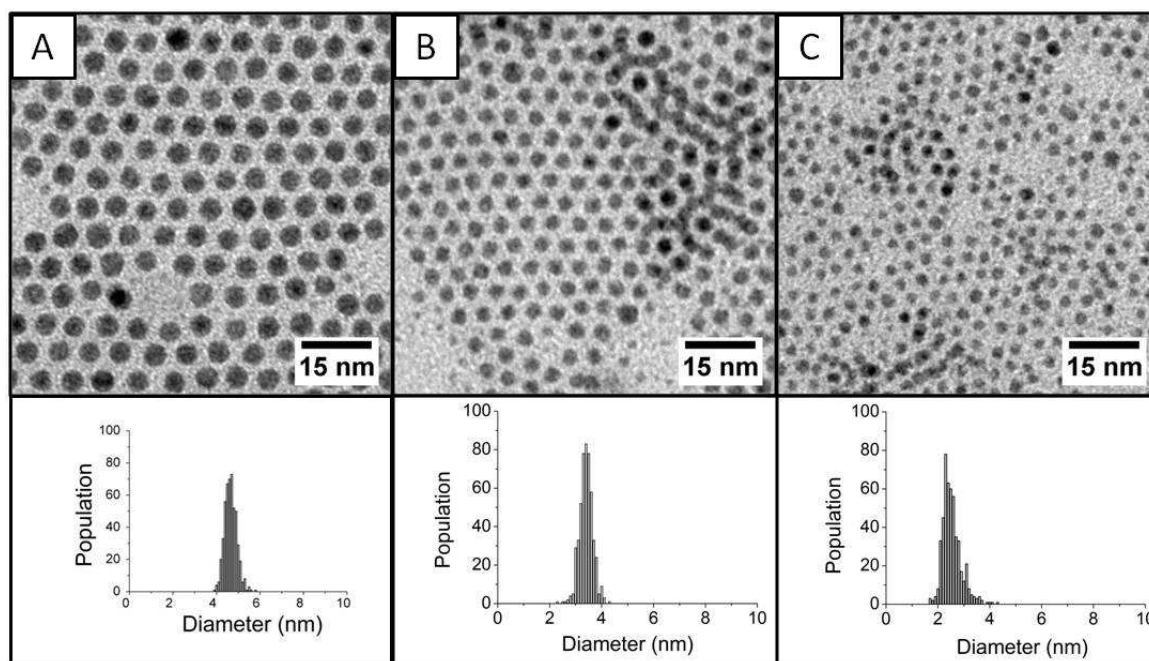
**Figure 13 :** Evolution dans le temps des nanoparticules  $\text{AgC}_{12}$  obtenues par la réduction à  $100^\circ\text{C}$  de  $\text{ClAgPPh}_3$ . Images de MET à  $t=$  (A) 30, (B) 120 et (C) 420 min. (D) Spectres d'absorption UV-visible dans l'orthodichlorobenzène obtenus pour les différents temps. (E) Image de MET des nanoparticules d'argent habillées de dodécane-thiol après lavage et sélection en taille par précipitation et (F) histogramme de taille correspondant.

Des nanoparticules de diamètres similaires sont donc obtenues avec les deux sels d'argent précurseurs  $\text{ClAgPPh}_3$  et  $\text{ClAg}(\text{PPh}_3)_3$  mais pour différents temps de réaction,

420 et 900 minutes respectivement. Ces résultats mettent clairement en évidence que la cinétique de croissance des nanoparticules d'argent dépend du nombre de triphénylphosphine dans le sel d'argent, seul paramètre différent entre les deux synthèses. Lorsque le nombre de  $\text{PPh}_3$  est plus important dans le sel d'argent précurseur, le remplacement de  $\text{PPh}_3$  par le thiol à la surface des nanoparticules est moins favorable, induisant une croissance plus lente de la taille des nanoparticules [SONG 2011].

### III.1.2. Effet du groupement fonctionnel R du sel d'argent précurseur

Le rôle joué par le groupement fonctionnel ( $\text{R} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$ ) a été mis en évidence par une étude comparative des tailles finales des nanoparticules, en réalisant les synthèses à  $100^\circ \text{C}$  avec  $500 \mu\text{L}$  de  $\text{C}_{12}$  pendant 420 minutes, pour des sels ne comportant qu'une seule triphénylphosphine  $\text{RAgPPh}_3$ . Il est important de noter que toutes les nanoparticules obtenues ont été lavées à l'éthanol. Les images de MET (Figure 14) présentent les nanoparticules obtenues avec le sel  $\text{ClAgPPh}_3$  ( $4,8 \pm 0,4 \text{ nm}$ ),  $\text{BrAgPPh}_3$  ( $3,4 \pm 0,3 \text{ nm}$ ) et  $\text{NO}_3\text{AgPPh}_3$  ( $2,5 \pm 0,5 \text{ nm}$ ). Nous observons une diminution du diamètre moyen des nanoparticules de Cl à Br puis  $\text{NO}_3$ .



**Figure 14 : Images de MET et histogrammes de taille des nanoparticules  $\text{AgC}_{12}$  synthétisées via la réduction des sels d'argent précurseurs  $\text{RAgPPh}_3$  avec  $\text{R} = (\text{A}) \text{Cl}, (\text{B}) \text{Br}$  et  $(\text{C}) \text{NO}_3$ . Toutes les solutions ont été lavées à l'éthanol.**

Comme nous pouvons le voir, les nanoparticules sont toutes de forme sphérique, quel que soit le groupement fonctionnel du sel d'argent. L'hypothèse d'un empoisonne-



ment de face est donc à exclure, l'adsorption d'anions ( $\text{Br}^-$  ou  $\text{Cl}^-$ ) sur certaines faces conduisant à d'autres formes (bâtonnets, cubes...) [HU 2003; XIA 2009].

La petite taille des nanoparticules d'argent obtenues avec le sel  $\text{NO}_3\text{AgPPh}_3$  peut à priori s'expliquer par un moins bon échange entre les triphénylphosphines et les thiols à une température de  $100^\circ\text{C}$ . En effet, nous observons par spectroscopie UV-visible un très léger décalage vers le bleu de la bande plasmon au cours du temps de 465 à 457 nm (Annexe 1 - Figure A1.2B). De plus, la position finale de la bande plasmon est décalée vers le rouge par rapport aux positions observées pour les deux autres sels d'argent (Tableau 2). Ces observations traduisent un échange  $\text{PPh}_3$ -thiol moins favorable lors de la synthèse avec  $\text{NO}_3\text{AgPPh}_3$  à  $100^\circ\text{C}$ , induisant une taille de nanoparticules d'argent plus petite. Avec  $\text{BrAgPPh}_3$ , la position finale de la bande plasmon similaire à celle observée pour  $\text{ClAgPPh}_3$  (Annexe 1- Figure A1.2A et Tableau 2), indique un échange  $\text{PPh}_3$ -thiol aussi favorable qui ne peut expliquer la plus petite taille des nanoparticules obtenues avec ce sel (Figure 14B).

Cependant, l'évolution de taille des nanoparticules en fonction du groupement fonctionnel peut être corrélé à l'évolution du potentiel standard du couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  lors de la complexation [PANACEK 2006]. Nous avons ainsi mesuré la différence de potentiel entre une électrode d'argent immergée dans une solution diluée de  $\text{ClAgPPh}_3$  dans le toluène ( $10^{-4}\text{ mol/L}$ ), utilisée comme référence et une autre électrode d'argent immergée dans une solution de  $\text{RAgPPh}_3$  ( $\text{R} = \text{Br}$  ou  $\text{NO}_3$ ) dans le toluène, à une concentration identique. La mesure des différences de potentiels (DDP) ( $E^0(\text{BrAgPPh}_3) - E^0(\text{ClAgPPh}_3) = +10\text{ mV}$  et  $E^0(\text{NO}_3\text{AgPPh}_3) - E^0(\text{ClAgPPh}_3) = +12\text{ mV}$ ) indique une augmentation des potentiels standards telle que  $E^0(\text{NO}_3\text{AgPPh}_3) > E^0(\text{BrAgPPh}_3) > E^0(\text{ClAgPPh}_3)$ . Ceci induit une augmentation du taux de nucléation et par conséquent, une diminution du diamètre moyen des nanoparticules avec R, de Cl à  $\text{NO}_3$ . La taille des nanoparticules est en effet limitée par la quantité d'ions argent disponibles. Si le nombre de nucléi formés initialement est faible, les nanoparticules résultantes vont être plus larges.

### III.2. Effet de la température de réaction

La croissance des nanoparticules étant contrôlée par la cinétique de réaction, la température de réaction peut jouer un rôle crucial dans leur contrôle de taille. Afin d'examiner l'effet de ce paramètre sur le processus de croissance, les synthèses ont été réalisées à  $100$  et  $140^\circ\text{C}$  pour tous les sels d'argent  $\text{RAg}(\text{PPh}_3)_n$  ( $\text{R} = \text{Cl}, \text{Br}$  et  $\text{NO}_3$ ,  $n = 1$  ou  $3$ ), le dodécane-thiol étant choisi comme ligand.

Il apparaît, d'après les résultats reportés dans le Tableau 4, que le temps de réaction décroît lorsque la température augmente. Le processus de croissance est donc clairement facilité à température élevée [SHEVCHENKO 2003]. Pour des temps de réaction inférieurs ou égaux à 30 minutes, la nucléation et la croissance des nanoparticules étant très rapides, la distribution de taille finale des nanoparticules est très sensible à la vitesse d'injection de l'agent réducteur. Les distributions de taille obtenues sont ainsi parfois bimodales pour ClAg(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et ClAgPPh<sub>3</sub> et systématiquement pour BrAgPPh<sub>3</sub>.

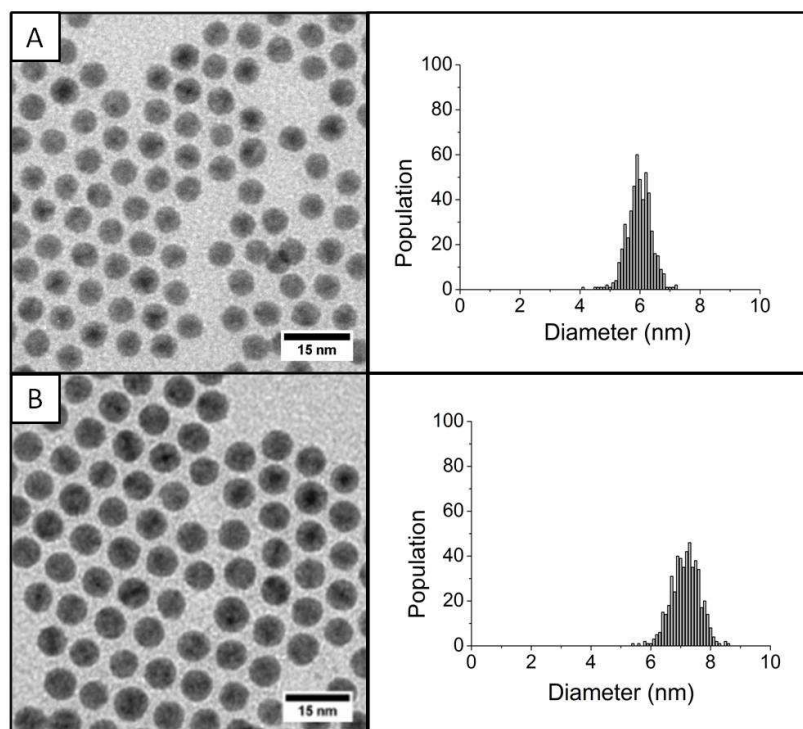
	100° C		140° C	
	Temps de réaction (min)	Diamètre (nm)	Temps de réaction (min)	Diamètre (nm)
ClAg(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	900	4,8 ± 0,6	30	5,5 ± 0,6
ClAgPPh <sub>3</sub>	420	4,8 ± 0,3	20	4,9 ± 0,4
BrAgPPh <sub>3</sub>	420	3,4 ± 0,3	20	Distribution bimodale
AgNO <sub>3</sub> PPh <sub>3</sub>	420	2,5 ± 0,4	120	5,6 ± 0,4

**Tableau 4 : Diamètre moyen et distribution de taille des nanoparticules AgC<sub>12</sub> synthétisées via la réduction de RAgCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (R = Cl, Br, NO<sub>3</sub> et n=1 ou 3) à 100 et 140° C.**

Quel que soit le sel d'argent précurseur, une augmentation de la taille des nanoparticules est observée entre 100 et 140° C. Cependant, nous avons observé la variation de taille la plus significative lors de l'utilisation de NO<sub>3</sub>AgPPh<sub>3</sub> comme sel précurseur. Ce résultat est attribué au remplacement de PPh<sub>3</sub> par le thiol plus favorable à des températures plus élevées. Le décalage vers le bleu de la bande plasmon dans les spectres UV-visible réalisés à différents temps pour une synthèse à 140° C témoigne de cet échange (Annexe 1 – Figure A1.2C). En effet, la bande plasmon se déplace de 467 à 443 nm. Cette position finale est similaire à celles observées pour les autres sels d'argent.

La réussite du contrôle de taille des nanoparticules par la température via la réduction de NO<sub>3</sub>AgPPh<sub>3</sub> nous a incités à étendre cette synthèse à une température plus élevée de 160° C. La température d'ébullition de l'oDCB étant de 180,5° C, nous nous sommes limités à cette température. Après une heure sous agitation à 160° C, les nanoparticules obtenues ont un diamètre moyen de 7,1 ± 0,5 nm (Figure 15 C), bien plus élevé qu'à 100 et 140° C. Dans le cas de la synthèse de nanoparticules d'or via la réduction de ClAuPPh<sub>3</sub> par le TBAB dans le benzène, Stucky et al. ont également mis en évidence que des températures de réaction plus élevées donnent des tailles de nanoparticules plus grandes [ZHENG 2006].



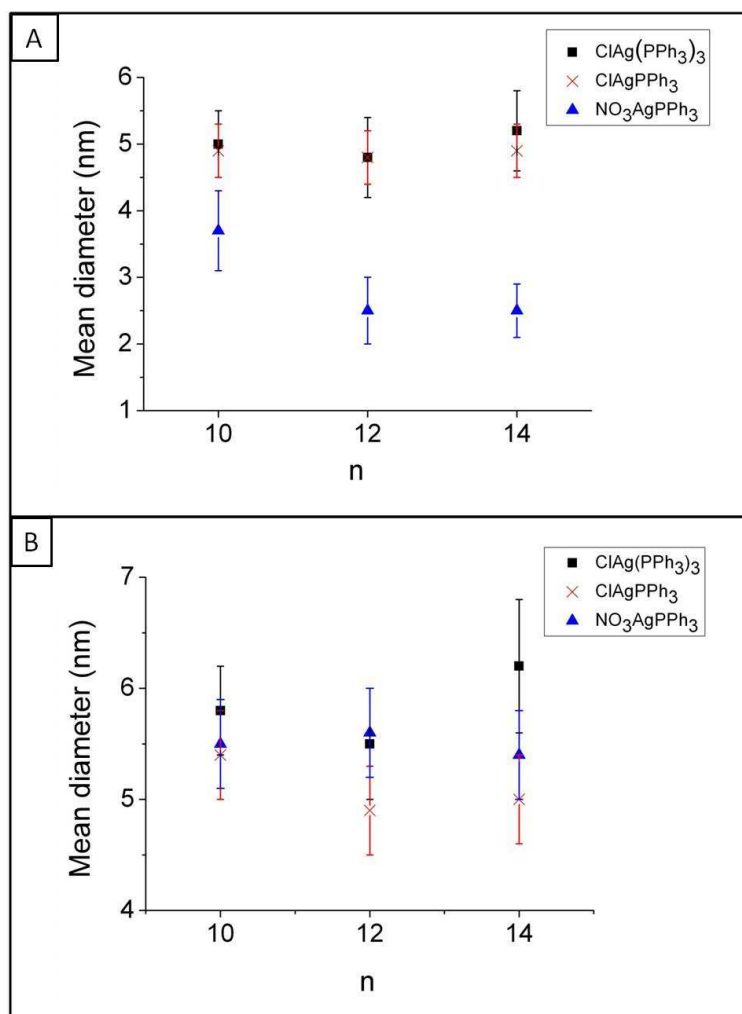


**Figure 15 :** Images de MET et histogrammes de taille des nanoparticules  $AgC_{12}$  synthétisées via la réduction de  $NO_3AgPPh_3$  à  $T = (A) 140^\circ C$  et  $(B) 160^\circ C$ .

### III.3. Effet de la longueur de chaîne alcanethiol et du rapport alcanethiol/argent

Nous avons ensuite appliqué la même stratégie de synthèse à d'autres alcanethiols ( $C_nH_{2n+1}SH$ ) de différentes longueurs de chaînes ( $n = 8, 10, 12$  ou  $14$ ) pour les trois sels d'argent précurseurs  $ClAg(PPh_3)_3$ ,  $ClAgPPh_3$  et  $NO_3AgPPh_3$  (Tableau 1). Nous avons observé par MET une coalescence importante des nanoparticules d'argent habillées de  $C_8$  sous le faisceau d'électrons, quel que soit le sel d'argent précurseur. Pour les plus longues chaînes alcanethiols ( $C_{10}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{14}$ ), les nanoparticules sont stables.

La dépendance du diamètre moyen des nanoparticules vis-à-vis de la longueur de chaîne alcanethiol pour les trois sels d'argent est présentée sur la Figure 16A et B pour des températures de réaction de  $100$  et  $140^\circ C$  respectivement. Les valeurs des diamètres des nanoparticules reportées sur cette figure sont des valeurs moyennes calculées à partir de plusieurs échantillons. Les expériences ont en effet été répétées plusieurs fois. Les Figures A1.3, A1.4 et A1.5 de l'Annexe 1 montrent des images de MET représentatives des nanoparticules d'argent obtenues à partir de  $ClAg(PPh_3)_3$ ,  $ClAgPPh_3$  et  $NO_3AgPPh_3$ , en présence de  $C_{10}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{14}$ , à  $100$  et  $140^\circ C$ . La dépendance en taille des nanoparticules n'est pas monotone.

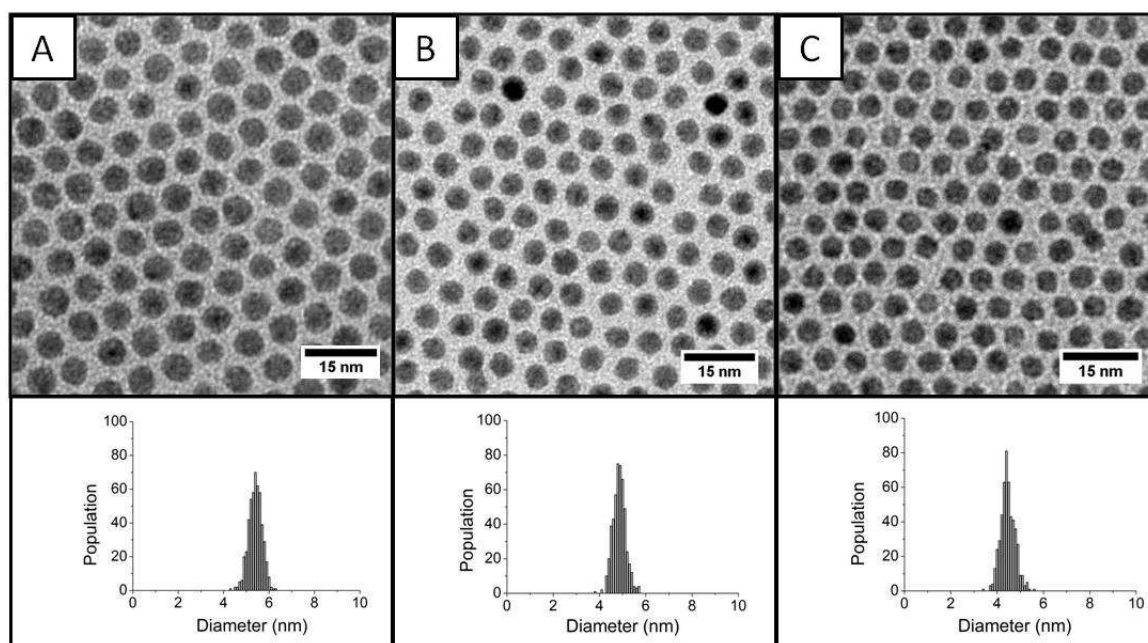


**Figure 16 :** Variation du diamètre moyen des nanoparticules d'argent (déterminés par MET), obtenues par réduction de ClAg(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, ClAgPPh<sub>3</sub> et NO<sub>3</sub>AgPPh<sub>3</sub> et habillées de chaîne alcanethiols C<sub>n</sub>(n=10, 12, 14). Les températures de réaction sont de (A) 100° C et (B) 140° C. Les barres d'erreur reflètent les distributions de tailles déduites par MET.

A une température de synthèse de 100° C, les tailles des nanoparticules d'argent sont similaires (environ 5 nm) pour ClAg(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et ClAgPPh<sub>3</sub>, quelle que soit la longueur de chaîne alcanethiol (Figure 16A). Ce résultat est en désaccord avec celui de Song et al. qui observent une diminution de la taille des nanoparticules d'or AuC<sub>n</sub> (n=6, 8, 10, 12, 14 et 16), synthétisées via la réduction à 55° C de ClAuPPh<sub>3</sub>, avec la longueur de chaîne alcanethiol [SONG 2011]. Ils attribuent ce résultat à une stabilité plus faible des nanoparticules de plus grande taille lorsque celles-ci sont stabilisées par des chaînes alcanethiols plus courtes. Dans notre cas, les thiols étant ajoutés en large excès dans la solution (cf. paragraphe II.2), nous n'observons pas ce comportement. Pour NO<sub>3</sub>AgPPh<sub>3</sub>, le diamètre moyen des nanoparticules atteint un maximum à environ 3,7 nm pour C<sub>10</sub>. Pour C<sub>12</sub> et C<sub>14</sub>, la taille reste constante à environ 2,5 nm.

En augmentant la température à 140° C, l'évolution de la taille en fonction de la longueur de chaîne alcanethiol est clairement différente pour les trois sels d'argent. En effet, nous observons une taille minimum pour C<sub>12</sub> (environ 4,8 nm) à la fois avec ClAg(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et ClAgPPh<sub>3</sub>. Pour NO<sub>3</sub>AgPPh<sub>3</sub>, les tailles sont similaires pour C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub> et C<sub>14</sub> (environ 5,5 nm).

Quelle que soit la longueur de chaîne alcanethiol, une augmentation significative de la taille des nanoparticules avec la température est ainsi observée pour NO<sub>3</sub>AgPPh<sub>3</sub>. Pour les deux autres sels d'argent, la taille des nanoparticules augmente légèrement avec la température. Ceci suggère un effet de saturation dans l'évolution de la taille des nanoparticules avec la température : au-dessus d'un diamètre moyen d'environ 5nm, l'effet de température est moins important.



**Figure 17 : Images de MET de nanoparticules AgC<sub>10</sub> synthétisées via la réduction de AgNO<sub>3</sub>PPh<sub>3</sub> à 140° C pour différents rapport molaire alcanethiol/argent (A) 8 :1, (B) 12 :1 et (C) 16 :1.**

Bien que les thiols soient ajoutés en excès dans la solution, lorsque nous augmentons le rapport molaire alcanethiol/argent de 8 :1 à 16 :1, pour la synthèse à 140° C via NO<sub>3</sub>AgPPh<sub>3</sub>, en présence de décanethiol, nous observons une diminution du diamètre moyen des nanoparticules obtenues (Figure 17). Cette diminution de taille dans le cas d'une fraction importante d'alcanethiol peut être comprise en considérant le mécanisme de La Mer [WINNISCHOFER 2008]. Il est attendu qu'une augmentation du rapport molaire alcanethiol/argent conduit à une meilleur stabilisation des nucléi et donc à une croissance plus difficile.

## IV. Contrôle de la cristallinité des nanoparticules d'argent obtenues via la réduction du sel $\text{ClAg}(\text{PPh}_3)_3$

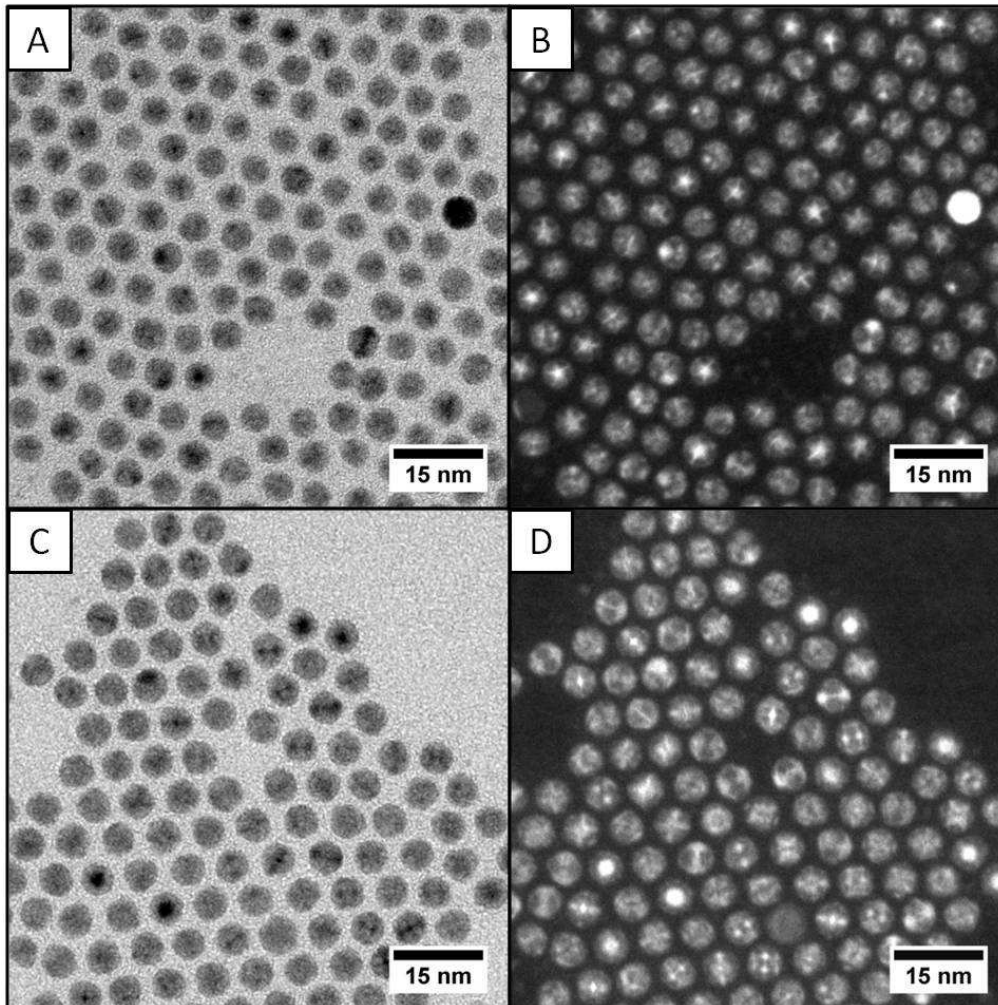
Nous pouvons globalement diviser la synthèse des nanoparticules d'argent en deux étapes : 1) nucléation, 2) croissance (paragraphe I de ce chapitre). Lorsqu'un nucléi atteint la taille critique, les fluctuations de structure deviennent si coûteuse en énergie que sa structure cristalline restera la même au cours de sa croissance. La clé pour contrôler la cristallinité des nanoparticules est donc de contrôler de manière étroite les structures cristallines des nucléi. Ces dernières peuvent être celles d'un monocristal, monomaclées ou multimaclées. Toutes ces structures peuvent coexister pour une même synthèse. Les structures cristallines dépendent cependant de facteurs thermodynamiques et cinétiques.

Thermodynamiquement, pour une structure cfc, les énergies de surface des faces de bas indices de Miller suivent la séquence suivante :  $\gamma_{\{111\}} < \gamma_{\{100\}} < \gamma_{\{110\}}$  [XIA 2009]. Les nucléi monocristallins et monomaclés sont ainsi sous la forme d'octaèdres tronqués incluant à la fois des faces  $\{111\}$  et  $\{100\}$  afin de diminuer leur énergie libre totale. Les nucléi multimaclés sont sous la forme d'icosaèdres ou de décaèdres dans lesquelles les contraintes internes dues aux macles peuvent être compensées en maximisant la couverture de la surface par les faces  $\{111\}$  et ainsi avoir la plus faible énergie libre totale. D'un point de vue cinétique, si la taille des particules multimaclées augmente rapidement, la théorie prédit que la faible énergie de surface des faces  $\{111\}$  ne peut plus compenser ces contraintes et va donc conduire à la formation de particules monocristallines.

En pratique, la synthèse par réduction du sel  $\text{ClAg}(\text{PPh}_3)_3$  étant cinétiquement contrôlée, nous pouvons envisager de contrôler la structure cristalline des nanoparticules d'argent via la force de l'agent réducteur et/ou la température de réaction. Nous avons choisi d'étudier l'effet de la température de réaction sur la cristallinité des nanoparticules d'argent.

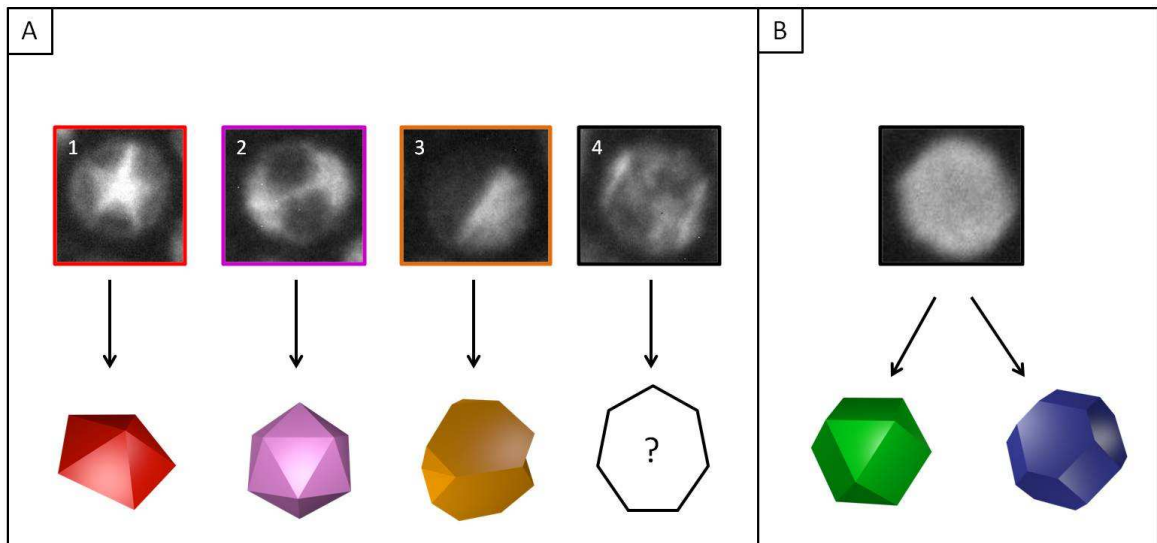
Nous avons réalisé des images de MET en champ clair et en champ sombre conique de nanoparticules d'argent synthétisées à partir du sel  $\text{ClAg}(\text{PPh}_3)_3$  à une température de réaction de  $100^\circ\text{C}$ , pendant 900 minutes (cf. paragraphe II.2). Quelle que soit la longueur de chaîne alcanethiol ( $\text{C}_{10}$  ou  $\text{C}_{12}$ ), sur les images de MET en champ clair (Figure 18A et C), les nanoparticules apparaissent sphériques, avec une distribution de taille étroite. Cependant, la plupart d'entre elles présente un contraste inhomogène, ca-

ractéristique de structures polycristallines. Le champ sombre conique nous permet d'identifier plus précisément ces diverses structures (Figure 18B et D).



**Figure 18 :** Images de MET en champ clair et champ sombre conique de nanoparticules  $AgC_{10}$  de (A) et (B)  $5,1 \pm 0,3$  nm et (C) et (D) de nanoparticules  $AgC_{12}$  de  $5,4 \pm 0,4$  nm.

Les différents structures possibles sont présentées sur la Figure 19A. Nous observons des nanoparticules multimaclées [INO 1967], qui sont des décaèdres (numéroté 1) et icosaèdres (numéroté 2), ainsi que des nanoparticules monomaclées (numéroté 3), c'est-à-dire correspondant à deux monodomains joints via une macle. Nous avons également des nanoparticules dont la forme géométrique n'est pas précisément identifiée (numéroté 4), au sein de laquelle plusieurs domaines cristallins sont distinguables. Enfin, les images de champ sombre conique révèlent également la présence d'une très faible quantité de motifs uniformément illuminés (Figure 19B). Ils sont caractéristiques de nanoparticules monodomaine, leurs morphologies étant soit des cuboctaèdres, soit des octaèdres tronqués [WANG 2000].



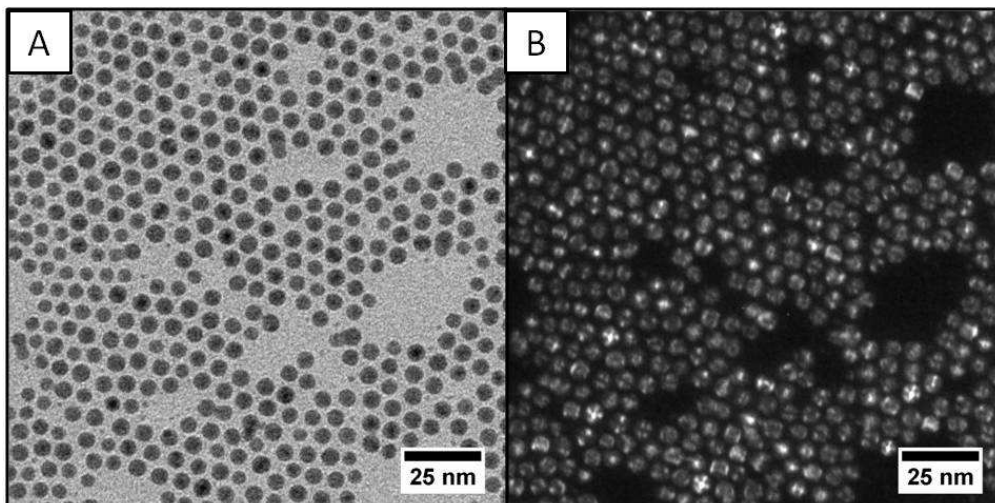
**Figure 19 :** Champ sombre conique montrant (A) les nanoparticules d'argent polycristallines et la représentation schématique des différentes structures cristallines possibles (1) décaèdre, (2) icosaèdre, (3) particule monomaclée et (4) particule de morphologie non défini et (B) les nanoparticules monocristallines (cuboactèdre et octaèdre tronqué).

Si nous réalisons maintenant la synthèse des nanoparticules d'argent à plus haute température (140° C) pour un temps d'agitation de 30 minutes, nous obtenons des nanoparticules de  $5,2 \pm 0,6$  nm de diamètre, légèrement plus grande qu'à 100° C (Figure 20A). Une augmentation de la température augmente en effet le taux d'addition d'atomes d'argent aux nucléi existant et donc la taille finale des nanoparticules. Nous observons sur l'image de MET en champ sombre uniquement des nanoparticules polycristallines (Figure 20B) (mélange des différentes structures 1, 2, 3 et 4 - Figure 19A).

Nous avons ensuite abaissé la température de réaction à 55° C pour un temps d'agitation identique à celui utilisé à 100° C (c'est-à-dire 900 minutes). La Figure 21A présente l'image de MET en champ clair des nanoparticules AgC<sub>10</sub> obtenues. Comme attendu, nous observons une diminution du diamètre moyen des nanoparticules (3,8 nm) avec la température de réaction. La distribution de taille est cependant beaucoup plus large (25%) que celle obtenue précédemment (7%) (Figure 21C).

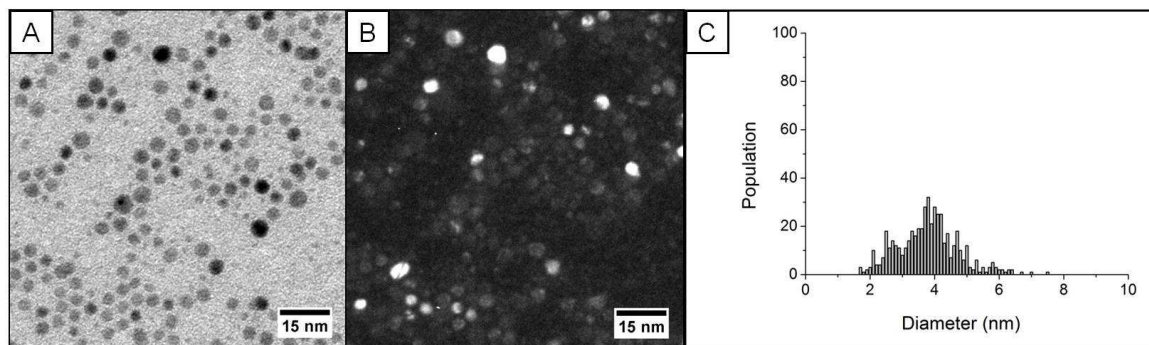
Comme à 100° C, le temps de formation des nanoparticules est long et implique une étape supplémentaire de mûrissement d'Ostwald (cf. paragraphe I.3). Cependant, la vitesse de mûrissement est contrôlée par la diffusion des nanoparticules dans la solution. Un mûrissement plus lent peut donc être attendu à 55° C qu'à 100° C, donnant lieu à la formation de nanoparticules plus polydisperses.





**Figure 20 :** Image de MET (A) en champ clair et (B) en champ sombre de nanoparticules  $AgC_{10}$  synthétisées à  $140^{\circ} C$  pendant 30 minutes à partir du sel  $ClAg(PPh_3)_3$ .

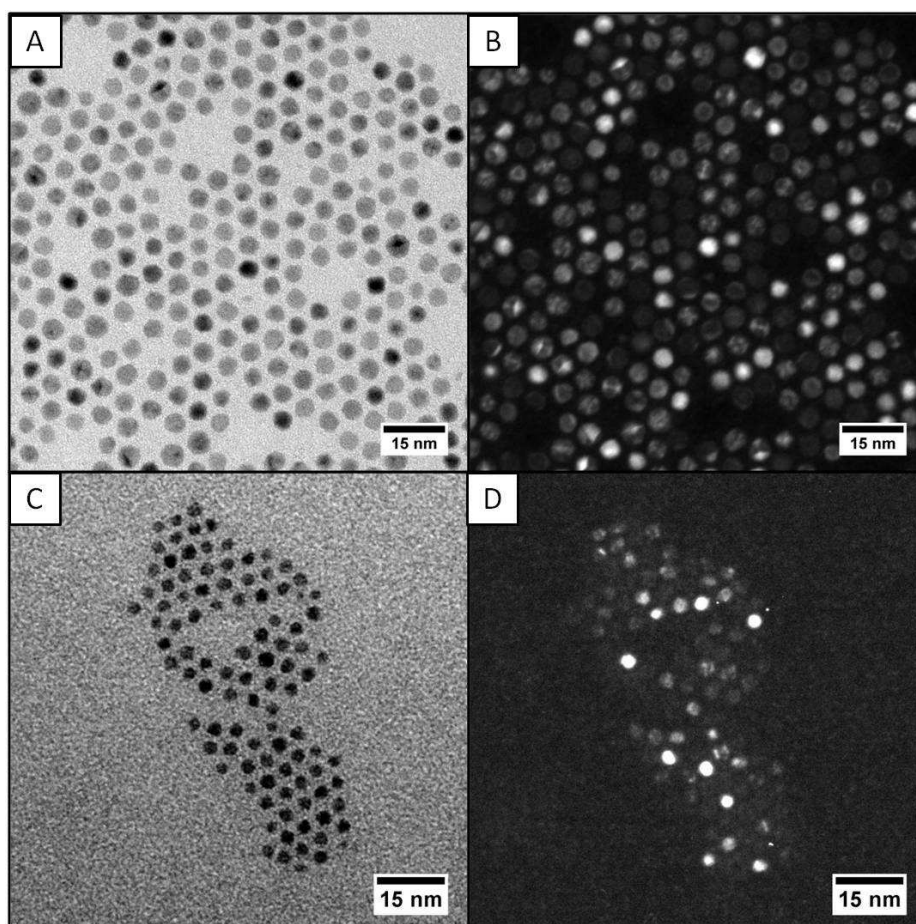
Sur l'image de MET en champ sombre (Figure 21B), nous observons comme précédemment des nanoparticules polycristallines (contraste inhomogène) mais également une proportion plus importante de nanoparticules monocristallines (contraste homogène). Il est à noter également la différence de taille entre les nanoparticules monocristallines plus grandes (entre 5 et 6 nm) et les nanoparticules polycristallines plus petites. Les nanoparticules monocristallines sont en effet thermodynamiquement favorisées lorsque la taille augmente.



**Figure 21 :** Images de MET (A) en champ clair et (B) en champ sombre de nanoparticules  $AgC_{10}$  synthétisées à partir du sel  $ClAg(PPh_3)_3$  à  $55^{\circ} C$  pendant 900 minutes. (C) histogramme de taille correspondant.

Puis, nous avons initié la réaction à  $55^{\circ} C$  pour un temps d'agitation de 5 minutes puis l'avons laissée 900 minutes (sans agitation) à température ambiante. Les images de MET en champ clair (Figure 22A et C) présentent les nanoparticules  $AgC_{10}$  et  $AgC_{12}$  obtenues dans ces conditions. La taille moyenne des nanoparticules  $AgC_{10}$  est de  $5,0 \pm 0,6$  nm. Avec  $C_{12}$ , les nanoparticules d'argent obtenues sont de plus petite taille ( $3,0 \pm$

0,3 nm). Ceci peut s'expliquer par la différence d'adsorption entre  $C_{10}$  et  $C_{12}$  à la surface des nanoparticules. Les chaînes de  $C_{12}$  sont en effet plus fortement liées aux nanoparticules que les chaînes de  $C_{10}$ . Or, plus l'adsorption de la chaîne alcanethiol est forte, induisant un encombrement stérique plus important, plus le taux d'addition en atomes d'argent aux nanoparticules est faible et leur taille finale est donc plus petite [MURRAY 2001]. Cependant, les résultats obtenus précédemment montrent que ceci est vrai uniquement dans le cas de température de réaction basse ( $< 100^\circ \text{C}$ ). En effet, nous avons observé que des températures de réaction plus élevées telles que  $100$  et  $140^\circ \text{C}$ , (paragraphe III.3 de ce chapitre) donnent des tailles de nanoparticules similaires pour  $C_{10}$  et  $C_{12}$  car elles favorisent la diffusion des atomes d'argent, ce qui compense les effets de ligands sur la taille finale des nanoparticules d'argent.



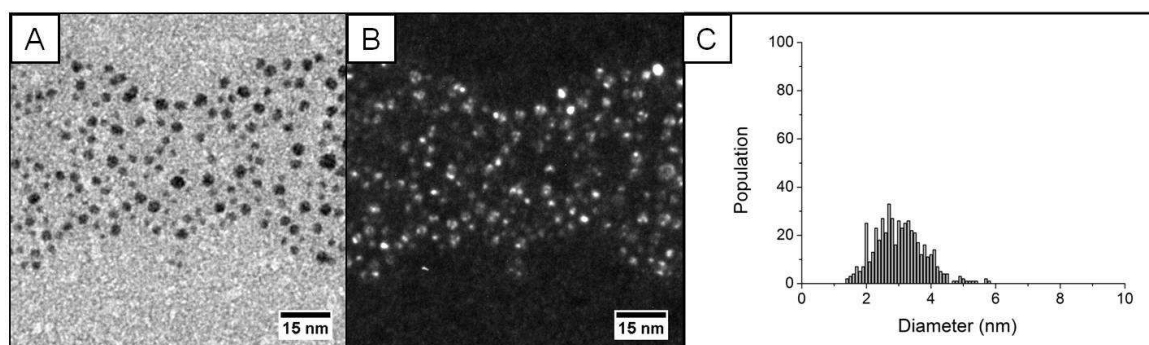
**Figure 22 :** Images de MET en champ clair et champ sombre conique de nanoparticules  $\text{AgC}_{10}$  de (A)  $5,1 \pm 0,3 \text{ nm}$  et (B)  $6,1 \pm 0,4 \text{ nm}$  et (C) de nanoparticules  $\text{AgC}_{12}$  de  $5,4 \pm 0,4 \text{ nm}$  synthétisées à partir du sel  $\text{ClAg}(\text{PPh}_3)_3$  20 minutes à  $55^\circ \text{C}$  puis 900 minutes à température ambiante.

Sur les images de MET en champ sombre conique (Figure 22B et D), nous observons, quelle que soit la longueur de chaîne alcanethiol, des nanoparticules présentant



un contraste inhomogène (polycristallines) ainsi qu'une quantité importante de nanoparticules au contraste homogène (clair ou foncé), caractéristique de nanoparticules monocristallines. Les réactions à basse température (typiquement 55° C) pour une courte période donnent des distributions de taille larges, due à l'existence de petites particules [ZHENG 2006]. Nous pouvons supposer que ces petites particules sont majoritairement polycristallines car plus stables thermodynamiquement, et que les particules de plus grande taille sont à la fois poly- et monocristallines. Laisseries 900 minutes à température ambiante, les particules de plus petites tailles disparaissent au profit des particules de plus grandes tailles selon un processus de mûrissement d'Ostwald. Ce processus induit la formation de nanoparticules peu polydisperses, avec une proportion plus grande de nanoparticules monocristallines (Figure 22B et D).

Nous initions maintenant la réaction de formation des nanoparticules à 100° C pour un temps d'agitation de 5 minutes puis nous laissons comme précédemment la solution 900 minutes (sans agitation) à température ambiante. Nous avons alors observé par MET en champ clair, la formation de nanoparticules AgC<sub>10</sub> de plus petit diamètre (3,0 nm) et très polydisperses (26%) (Figure 23). En initiant la réaction à plus haute température (100° C), le taux de nucléation augmente et par conséquent, les particules obtenues après 5 minutes sont en plus grand nombre mais aussi de plus petite taille. Laisseries à température ambiante également 900 minutes, ces particules resteront plus petites que celles obtenues en initiant la réaction à 55° C. Dans ce cas, les nanoparticules sont, en raison de leur petite taille, majoritairement polycristallines car thermodynamiquement plus stables. Ceci est en accord avec nos observations par MET en champ sombre (Figure 23B).



**Figure 23 : Images de MET (A) en champ clair et (B) en champ sombre de nanoparticules AgC<sub>10</sub> synthétisées à partir du sel ClAg(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> à 100° C pendant 20 minutes puis température ambiante pendant 900 minutes. (C) Histogramme de taille correspondant.**

Le contrôle cinétique de la cristallinité des nanoparticules d'argent doit donc prendre en compte la température de réaction mais aussi l'étape de mûrissement d'Ostwald, elle-même contrôlée par la température. Nous verrons au chapitre 5 que les

nanoparticules d'argent présentent des propriétés vibrationnelles remarquables en fonction de leur cristallinité.

## V. Conclusion

Nous avons présenté en détail le protocole de synthèse permettant d'obtenir des nanoparticules d'argent peu polydisperses et de différentes tailles (de 2,5 à 7,1 nm de diamètre). La taille des nanoparticules peut être contrôlée par la nature du sel d'argent ( $\text{ClAg}(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{ClAgPPh}_3$ ,  $\text{BrAgPPh}_3$  ou  $\text{NO}_3\text{AgPPh}_3$ ), la température de réaction et le rapport molaire alcanethiol/argent. Le potentiel redox du couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  évolue en effet lors de la formation des complexes d'argent  $\text{RAg}(\text{PPh}_3)_n$ , ce qui entraîne une modification du taux de nucléation et de la taille finale des particules selon la nature du groupe fonctionnel R.

Nous avons mis en évidence, par spectroscopies UV-visible et infrarouge et par microscopie électronique à transmission, le remplacement des triphénylphosphines, qui habillent initialement les nanoparticules, par les thiols lors de leur croissance. Cet échange explique le temps de formation des nanoparticules plus court pour  $\text{ClAgPPh}_3$  que pour  $\text{ClAg}(\text{PPh}_3)_3$ . Il contribue également à la croissance des nanoparticules. Nous avons adapté avec succès nos protocoles de synthèse à différentes longueur de chaîne alcanethiols.

Nous avons montré que l'évolution de la taille des nanoparticules d'argent avec la longueur de chaîne alcanethiols dépend de la nature du sel d'argent. Enfin, nous avons montré que la température de réaction permet également de contrôler la cristallinité des nanoparticules d'argent.



## CHAPITRE 3

### Stabilité des nanoparticules d'argent

Précédemment, des travaux ont montré que, par coalescence induite par un chauffage doux à 50° C d'organisations 2D de nanoparticules d'argent (5 nm de diamètre habillées de décanethiol) synthétisées en micelles inverses et déposées sur graphite hautement cristallisé dit "HOPG", des monocristaux triangulaires d'argent de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres, mélangés à d'autres formes (décaèdres, ico-saèdres, hexagones) pouvaient être obtenus [COURTY 2007; HENRY 2008]. Sur carbone amorphe (noté CA), des cristaux de formes plus arrondis et de plus petites tailles ont été observés et attribués à la rugosité plus importante du substrat et à la plus petite taille des organisations initiales.

L'idée première de notre travail était d'étudier l'effet de la température ( $T > 50^{\circ} \text{C}$ ) et de la nature du substrat (Mgo, NaCl) sur la formation de ces monocristaux d'argent afin de mieux contrôler leur forme, leur taille et leur cristallinité. Comparées aux synthèses par voie micellaire inverse, les synthèses par réduction de sels métallo-organiques ont un meilleur rendement (possibilité de faire de multiples dépôts avec la même solution) et les nanoparticules sont caractérisées par une plus faible distribution en taille (cf. chapitre 2) pour une large gamme de taille, paramètre clef pour leur organisation à longue distance. Dès les premiers tests, nous avons observé que les nanoparticules n'étaient pas stables à l'air avec une détérioration rapide des monocouches, dès 24 heures.

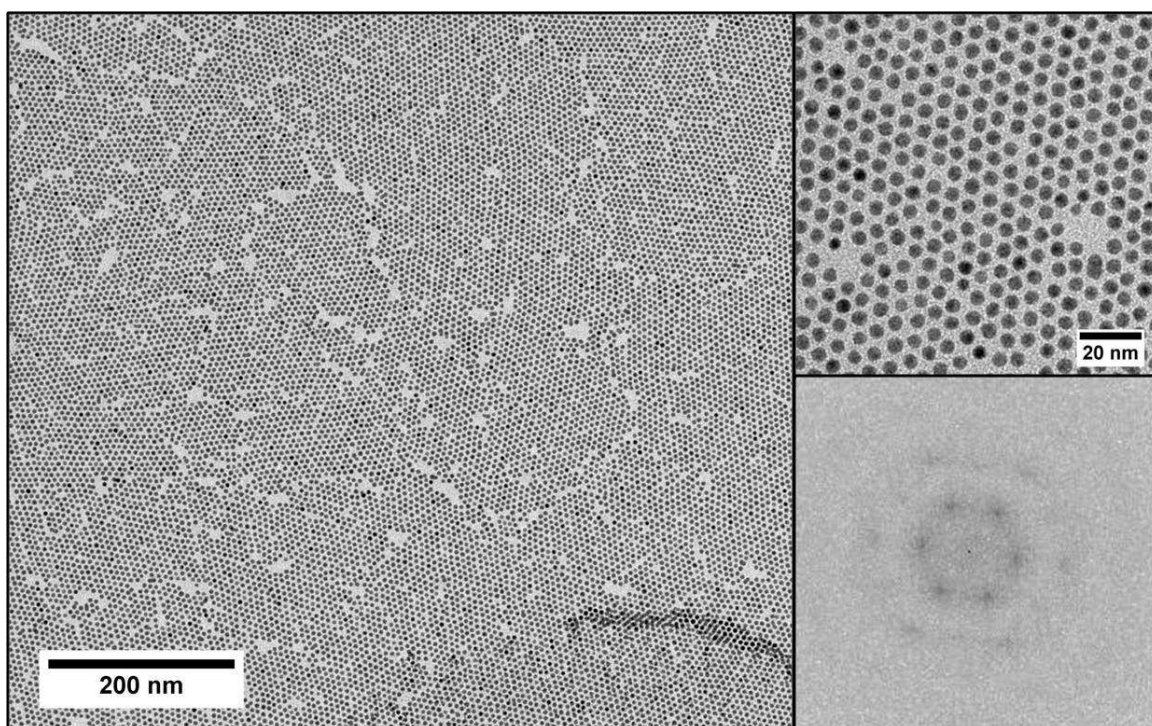
Dans ce chapitre, nous allons voir que l'instabilité dépend de plusieurs paramètres tels que la quantité de thiols ajoutée lors de la synthèse des nanoparticules ou le taux d'humidité de l'air. Ainsi, nous montrerons que les organisations 2D de nanoparticules d'argent sont stables sous air sec et sont très endommagées sous atmosphère d'oxygène saturée en eau. Nous déduirons le mécanisme réactionnel responsable de cette abrasion des monocouches à l'air ambiant.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous étudierons la stabilité des monocouches de nanoparticules d'argent sur HOPG et CA, à 50° C, sous atmosphère d'azote et à l'air.

## I. Stabilité à température ambiante

### I.1 Sous atmosphère d'azote

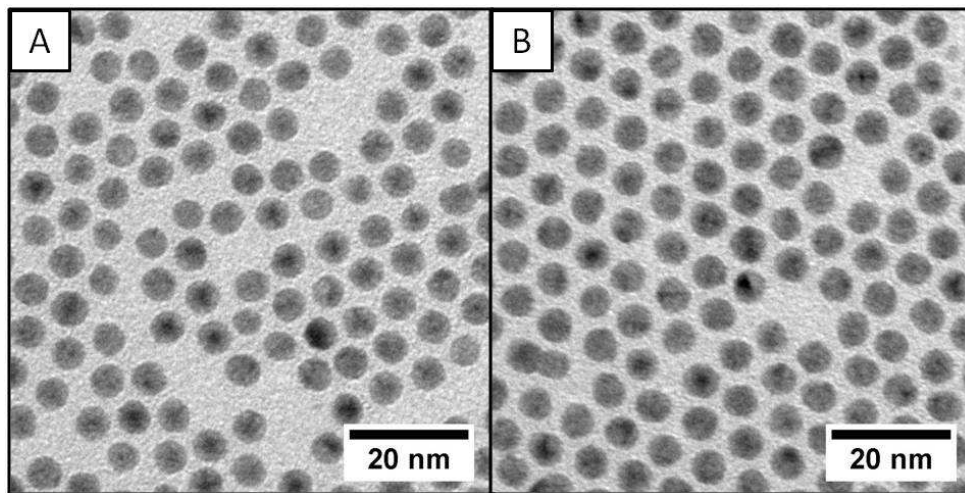
Comme nous l'avons vu au chapitre 2, les nanoparticules d'argent sont synthétisées en boîte à gants, sous atmosphère inerte d'azote, ceci quel que soit le sel d'argent précurseur utilisé ( $\text{ClAg}(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{ClAgPPh}_3$  et  $\text{NO}_3\text{AgPPh}_3$ ). Il s'agit d'une part d'éviter l'oxydation de la triphénylphosphine et d'autre part, d'éviter un contact prolongé avec l'air des sels d'argent, ces derniers étant très hygroscopiques. Les étapes de lavages et de redispersion dans le solvant de notre choix (toluène/hexane) ont également lieu en boîte à gants. Si bien qu'après synthèse la solution de nanoparticules d'argent n'a jamais été en contact avec l'air.



**Figure 24 :** Images de MET de nanoparticules d'argent  $\text{AgC}_{10}$  déposées sur carbone amorphe. A droite, un plus fort grandissement et la transformée de Fourier correspondante.

Nous déposons 2 gouttes ( $2 \times 10 \mu\text{L}$ ) d'une solution de nanoparticules d'argent (environ 5 nm de diamètre) habillées de décanethiol, notée  $\text{AgC}_{10}$ , de concentration  $2.10^{-3}$

mol/L sur une grille de MET recouverte de carbone amorphe (CA), placée sur un papier absorbant. Nous observons alors la formation de monocouches organisées en réseau hexagonal (Figure 24). La transformée de Fourier (TF) de l'image d'environ 500 nanoparticules donne une bonne estimation du degré d'ordre. Elle est formée de points représentant le réseau réciproque, dont la netteté et les distorsions ainsi que la présence ou non d'autres ordres rendent compte de la périodicité et du degré de l'ordre de l'arrangement considéré. Ici les points sont légèrement diffus indiquant la présence de défauts ou de lacunes. Néanmoins, la présence du second ordre indique un bon degré d'ordre.



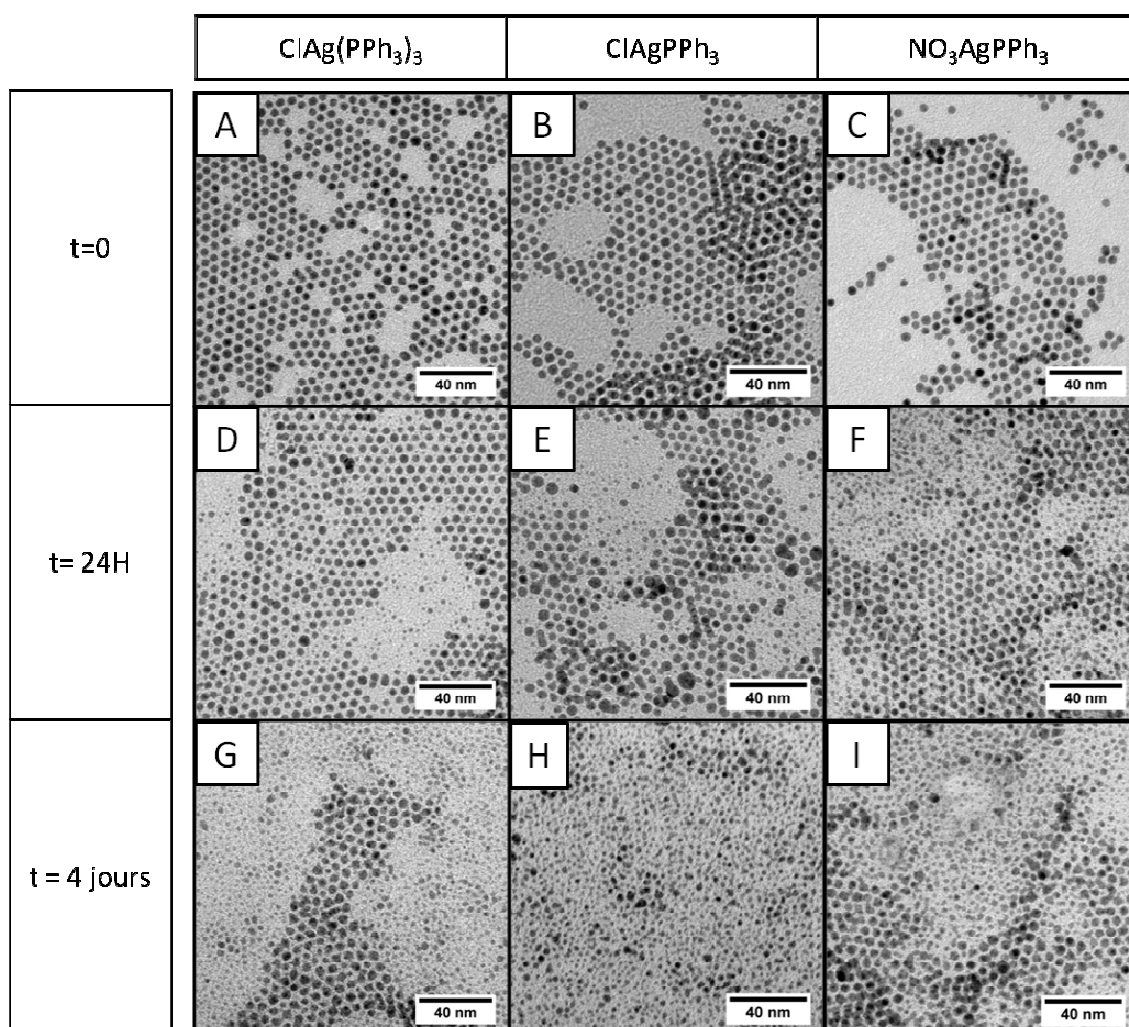
**Figure 25 :** Images de MET de nanoparticules  $AgC_{10}$  après (A) 24 heures et (B) 4 jours sous atmosphère d'azote.

Laissées 24 heures ou 4 jours en boîte à gants, l'échantillon ne présente aucune différence (Figure 25A et B respectivement). Cette stabilité est due aux molécules de décanethiol, ajoutées en excès dans la solution de synthèse et qui les protège de la coalescence [PETIT 1993]. Elle est observée quelle que soit la nature du sel d'argent précurseur. Il est à noter que nous avons laissé la grille plusieurs semaines dans la boîte à gants et qu'aucun changement n'a été observé, ceci quel que soit le solvant que nous utilisons hexane ou toluène pour redisperser les nanoparticules après synthèse. Le solvant n'influence ni les organisations à 2D des nanoparticules, ni leur stabilité.

## I.2 A l'air

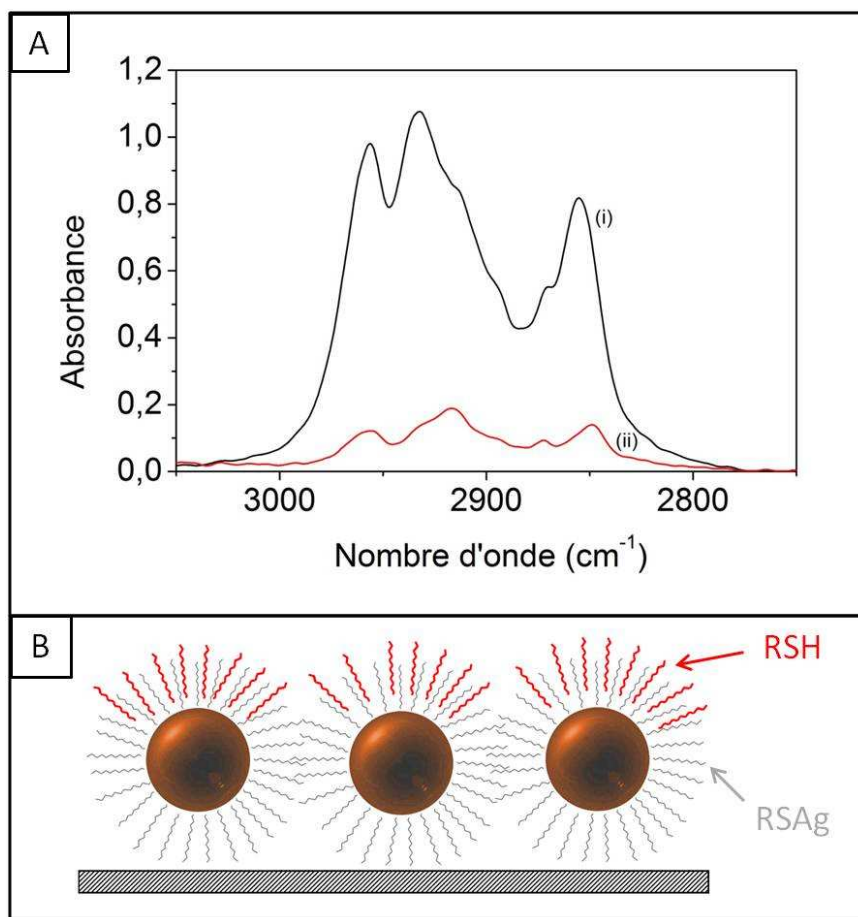
Nous avons déposé, en boîte à gants, les solutions de nanoparticules  $AgC_{10}$  d'environ 5 nm de diamètre, synthétisées à partir des trois sels d'argent mentionnés au paragraphe précédent, sur des grilles de carbone amorphe que nous avons laissées à l'air à température ambiante pendant 24 heures (Figure 26A, B et C). Nous observons une abrasion des

nanoparticules d'argent organisées en mono- et bi-couches, après 24 heures à l'air (Figure 26D, E et F). Quel que soit le sel d'argent utilisé pour la synthèse des nanoparticules, nous observons en effet l'apparition de très petites particules de quelques nanomètres. Certaines zones dans les arrangements 2D ont ainsi disparu, remplacées par ces petites particules, qui apparaissent également en fond des monocouches encore présentes. Au bout de 4 jours à l'air, la surface occupée par les monocouches a largement diminué et nous constatons une proportion beaucoup plus importante de très petites particules (Figure 26G, H et I). Cette abrasion à l'air des nanoparticules d'argent étant observée quel que soit le sel d'argent, nous pouvons exclure un processus d'abrasion par les ions chlorures. Ces derniers sont en effet connus pour avoir un effet dramatique sur l'attaque des macles dans les nucléi d'argent en présence d'oxygène, permettant ainsi la croissance uniquement des particules monocristallines [TANG 2007; WILEY 2004].



**Figure 26 :** Images de MET des dépôts de nanoparticules  $\text{AgC}_{10}$  synthétisées à partir des sels  $\text{ClAg}(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{ClAgPPh}_3$  et  $\text{NO}_3\text{AgPPh}_3$  obtenues (A), (B) et (C) à  $t = 0$ , (D), (E) et (F) après 24 heures à l'air et (G), (H) et (I) après 4 jours à l'air.

Dans le processus de synthèse des nanoparticules d'argent (cf. chapitre 2), la réduction du sel d'argent a lieu en présence d'un large excès de thiols (rapport thiol/argent égal à 8 :1 ou 16 :1) afin d'une part de favoriser le remplacement des ligands triphénylphosphine par les thiols et d'autre part d'empêcher la coalescence des nanoparticules d'argent. Cet excès conduit à la présence de thiols libres en solution, ceci même après l'étape de lavage par l'éthanol.



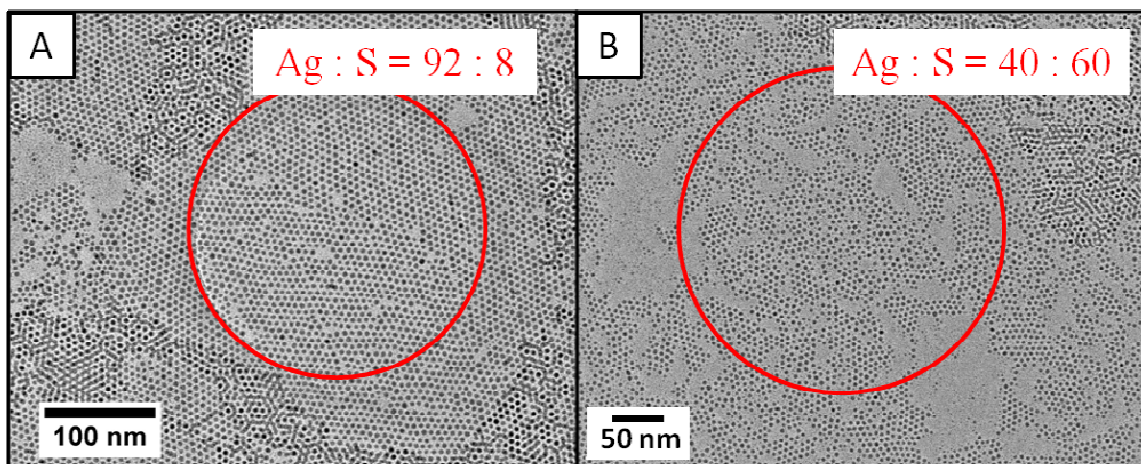
**Figure 27 :** (A) Spectre infrarouge des nanoparticules d'argent (i) juste après dépôt de quelques gouttes de solution sur un substrat solide (ii) après quelques heures et (B) schéma représentatif de l'excès de thiol résiduel sur la monocouche de nanoparticules d'argent.

Nous avons en effet suivi par spectroscopie infrarouge par réflectivité, l'évaporation de quelques gouttes d'une solution d'AgC<sub>10</sub> sur un miroir solide. La Figure 27A montre les spectres infrarouge obtenus juste après dépôt de quelques gouttes de solution de nanoparticules d'argent (2.10<sup>-3</sup> mol/L) sur le miroir (i) et après quelques heures (ii). Quatre pics apparaissent sur les deux spectres. Ils sont caractéristiques des thiols et correspondent aux modes d'élongation asymétrique ( $\nu_a$  (CH<sub>2</sub>)) et symétrique ( $\nu_s$  (CH<sub>2</sub>)) des groupements méthylène et aux modes d'élongation asymétrique dans le plan ( $\nu_a$



(CH<sub>3</sub>, ip)) et symétrique (ν<sub>s</sub> (CH<sub>3</sub>, FR)) du groupement méthyle terminal. L'intensité des pics diminue fortement avec le temps, indiquant l'évaporation des thiols libres en excès. Sur le spectre IR après quelques heures (ii), nous observons un décalage vers les basses fréquences des modes de vibration des thiols, attribué à leur adsorption en surface des nanoparticules d'argent organisées à 3D (cf. chapitre 2). Néanmoins, nous ne pouvons exclure la présence de thiols piégés en surface des monocouches de nanoparticules d'argent. Ces derniers seraient interdigités avec les thiols habillant les nanoparticules d'argent déposées sur le substrat (Figure 27B).

La présence de ces thiols en excès est confirmée par des mesures de microanalyse électronique (EDS) du rapport argent sur soufre (noté Ag:S) en pourcentage atomique sur les organisations de nanoparticules d'argent obtenues après dépôt sur une grille de MET recouverte de carbone amorphe. Ces mesures, réalisées juste après dépôt, indiquent que la répartition des thiols est inhomogène, avec des zones plus ou moins denses en thiols. En effet, nous constatons des rapports Ag:S variant en moyenne de 90:10 à 40:60 en pourcentage atomique (Figure 28A et B).

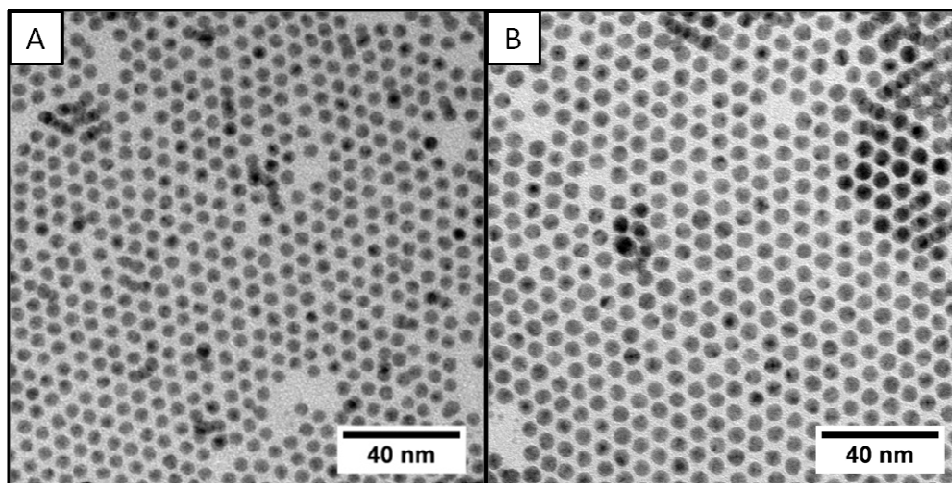


**Figure 28 : Images de MET d'organisations 2D et 3D de nanoparticules AgC<sub>10</sub> obtenues juste après dépôt ( $t=0$ ) et rapports Ag:S déterminés par EDS sur les zones marquée d'un cercle rouge.**

Nous avons comparé ces rapports Ag:S expérimentaux aux rapports théoriques. Pour ce faire, nous avons déterminé le nombre de thiols pouvant être adsorbés à la surface des nanoparticules d'argent. Les nanoparticules étant assimilées à des sphères et leurs diamètres étant de 5 nm (taille moyenne des particules déposées pour cette étude), leur surface est donc de 78,54 nm<sup>2</sup>. La surface occupée par un thiol est estimée à 0,16 ± 0,2 nm<sup>2</sup> et le taux de couverture assumé pour des nanoparticules d'argent est de 75 ± 10 % [KORGEL 1998]. Nous déduisons donc de ces informations que 368 thiols peuvent être adsorbés à la surface d'une nanoparticule d'argent de 5 nm de diamètre.

L'arrangement des atomes dans les nanoparticules d'argent étant cubique à faces centrées, nous avons estimé à 3852 le nombre moyen d'atomes dans une nanoparticule d'argent de 5 nm de diamètre. Le rapport Ag:S calculé pour un taux de couverture de 75 % est donc d'environ 90:10. Ces calculs confirment ainsi la présence de thiols en excès piégés en certains endroits de la monocouche. Les résultats EDS montrent en effet une répartition inhomogène des thiols sur les monocouches (Figure 28 A et B).

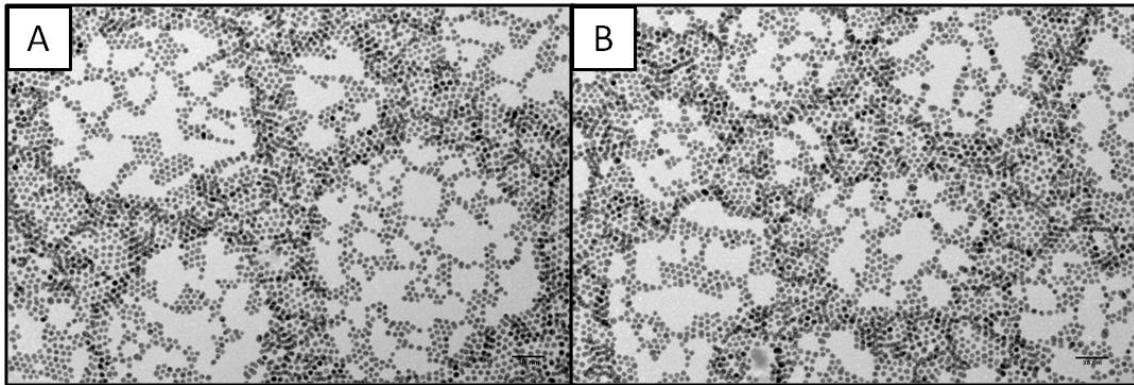
En considérant cet excès de thiols présent en surface des monocouches d'argent de façon non uniforme, nous pourrions supposer une abrasion des nanoparticules d'argent due à cet excès. Cependant, dans ce cas, nous devrions également l'observer pour des dépôts obtenus sous atmosphère d'azote en boîte à gants, mais aussi en solution. L'attaque par les thiols a été étudiée dans le cas de nanoparticules de différents métaux. Nous pouvons par exemple citer les travaux de Wilcoxon et al. sur les nanoparticules d'or [WILCOXON 2003]. Ces nanoparticules stabilisées par une faible quantité de triphénylphosphine sont peu stables et forment un mélange de film et de clusters avec une large distribution de taille. Un ajout post-réduction de dodécane-thiol dans la solution conduit à la dissolution des films métalliques (diminution de l'énergie totale du système). La solution de nanoparticules d'or obtenue est stable avec une distribution de taille étroite. Kanninen et al. ont quant à eux observé une substitution de l'acide carboxylique par le thiol sur des nanoparticules de cuivre. L'excès de thiol cause l'attaque de ces nanoparticules sous azote, en solution [KANNINEN 2008].



**Figure 29 :** Images de MET de dépôts de nanoparticules  $AgC_{10}$  synthétisées en présence de 500  $\mu L$  (A) et 1000  $\mu L$  (B) de décanethiol, après 4 jours sous azote.

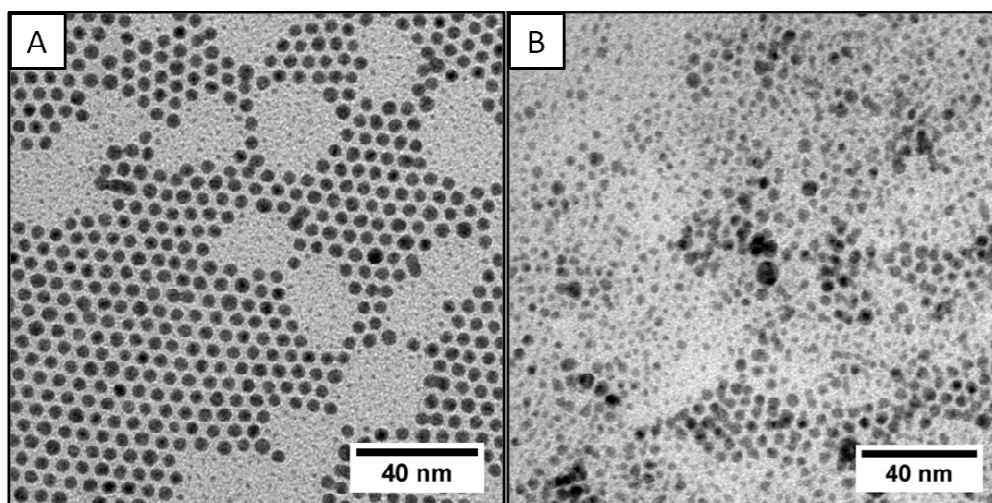
Or, dans notre cas, quelle que soit la quantité de thiols ajoutée lors de la synthèse (500 $\mu L$  ou 1000 $\mu L$ , Figure 29 A et B respectivement), les nanoparticules en solution et déposées restent stables plusieurs semaines sous atmosphère d'azote.

Cependant, si nous déposons une solution de nanoparticules AgC<sub>10</sub> synthétisées en micelles inverses où la quantité de thiol ajoutée est 120 fois plus petites que dans la synthèse par réduction de sel métallo-organique, nous observons que les échantillons restent stables au bout de 24 heures et 4 jours d'exposition à l'air (Figure 30A et B respectivement). Les rapports Ag:S mesurés par EDS sont autour de 90 :10. Il semble donc finalement que ce soit l'excès de thiols combiné à une atmosphère d'air qui conduit à l'abrasion des nanoparticules d'argent.



**Figure 30 :** Images de MET de nanoparticules d'argent habillées de décanethiol synthétisées par voie micellaire inverses, déposées sur CA et laissées à l'air pendant (A) 24 heures (B) 4 jours.

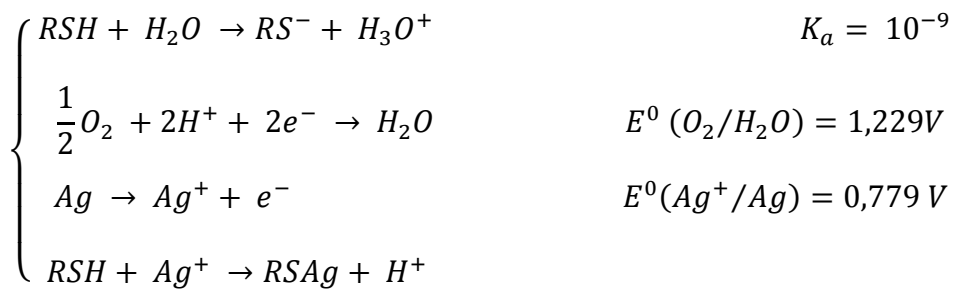
Par ailleurs, nous avons observé une abrasion plus importante des nanoparticules d'argent par temps pluvieux, quel que soit le sel d'argent utilisé pour la synthèse. Nous avons alors testé leur stabilité d'une part sous air sec et d'autre part sous atmosphère d'oxygène saturé en eau.



**Figure 31 :** Images de MET de nanoparticules d'argent habillées de décanethiol après 24 heures (A) sous air sec et (B) sous atmosphère d'oxygène saturée en eau.

Sous air sec, les nanoparticules d'argent organisées en mono- et bi-couches restent stables après 24 heures d'exposition (Figure 31A). Sous atmosphère d'oxygène saturé en eau ( $P(O_2) = 1300$  mbar et  $T(H_2O) = 37^\circ$  C), nous observons par MET l'abrasion de la quasi-totalité des nanoparticules d'argent (Figure 31B), comme nous avons pu l'observer dans le cas d'organisations laissées à l'air pendant 4 jours (Figure 26G, H et I).

C'est donc la combinaison excès de thiol-air-humidité qui est responsable de l'abrasion des nanoparticules d'argent organisées en mono- et bi-couches. Nous proposons le mécanisme réactionnel suivant :



Ce mécanisme est conforme à la différence de potentiel redox entre les couples  $O_2/H_2O$  et  $Ag^+/Ag$ . Dans un premier temps, l'argent (Ag) est oxydé en  $Ag^+$  par l'oxygène, en présence de  $H^+$  provenant des thiols (notés RSH) et éventuellement de l'humidité de l'air. Les thiols en excès peuvent également réagir avec les ions  $Ag^+$ , former RAg et libérer des  $H^+$ . Les  $H^+$  ainsi libérés vont activer l'oxydation des nanoparticules d'argent par  $O_2$ . Un mécanisme similaire a été observé par Cho et al. pour la fabrication de nanocages d'or creuses. Des nanocages or-argent sont ainsi dispersées dans une solution aqueuse contenant de l'oxygène et des thiols. L'argent pur composant leur intérieur est sélectivement dissout par le thiol. Les nanocages obtenues sont alors exemptes d'argent en leur centre [CHO 2009]. L'or subsiste car son potentiel redox standard ( $E^0(Au^{3+}/Au) = 1,5V$ ) est supérieur à celui du couple  $O_2/H_2O$ .

Ainsi, si le mécanisme que nous proposons pour expliquer l'abrasion des nanoparticules d'argent organisées en mono- et bi-couches est avéré, alors les nanoparticules d'or organisées, synthétisées par un protocole similaire à celui utilisé pour les nanoparticules d'argent, devraient être stables à l'air ambiant. Nous avons reproduit la synthèse de nanoparticules d'or décrite par Portales et al. [PORTALES 2010]. Pour ce faire, 0,25 mmol de sel d'or précurseur  $ClAuPPh_3$  (254037 - Aldrich) sont solubilisées dans 25 mL de toluène, en boîte à gants, sous atmosphère d'azote. Après chauffage de la solution à une température de  $100^\circ$  C, 500  $\mu$ L de dodécane-thiol sont ajoutés dans la solution sous

agitation. Le sel d'or est ensuite réduit par ajout d'une solution de TBAB (5 mmol solubilisées dans 5mL de toluène), également chauffée à 100° C. Le changement de couleur, d'incolore à rouge, est significatif de la formation des nanoparticules d'or. Le mélange de réaction est continuellement agité pendant 5 minutes. Après l'arrêt de la réaction, la solution est refroidie progressivement à température ambiante, puis totalement évaporée et redispersée dans l'éthanol. Par centrifugation, toutes les nanoparticules précipitent et sont ensuite dispersées dans le toluène. Après synthèse, les nanoparticules d'or habillées de dodécane-thiol (notées AuC<sub>12</sub>) ont un diamètre moyen de 5,6 nm et une distribution de taille de 6%, similaire à celle obtenue pour l'argent (cf. chapitre2) (Figure 32B).

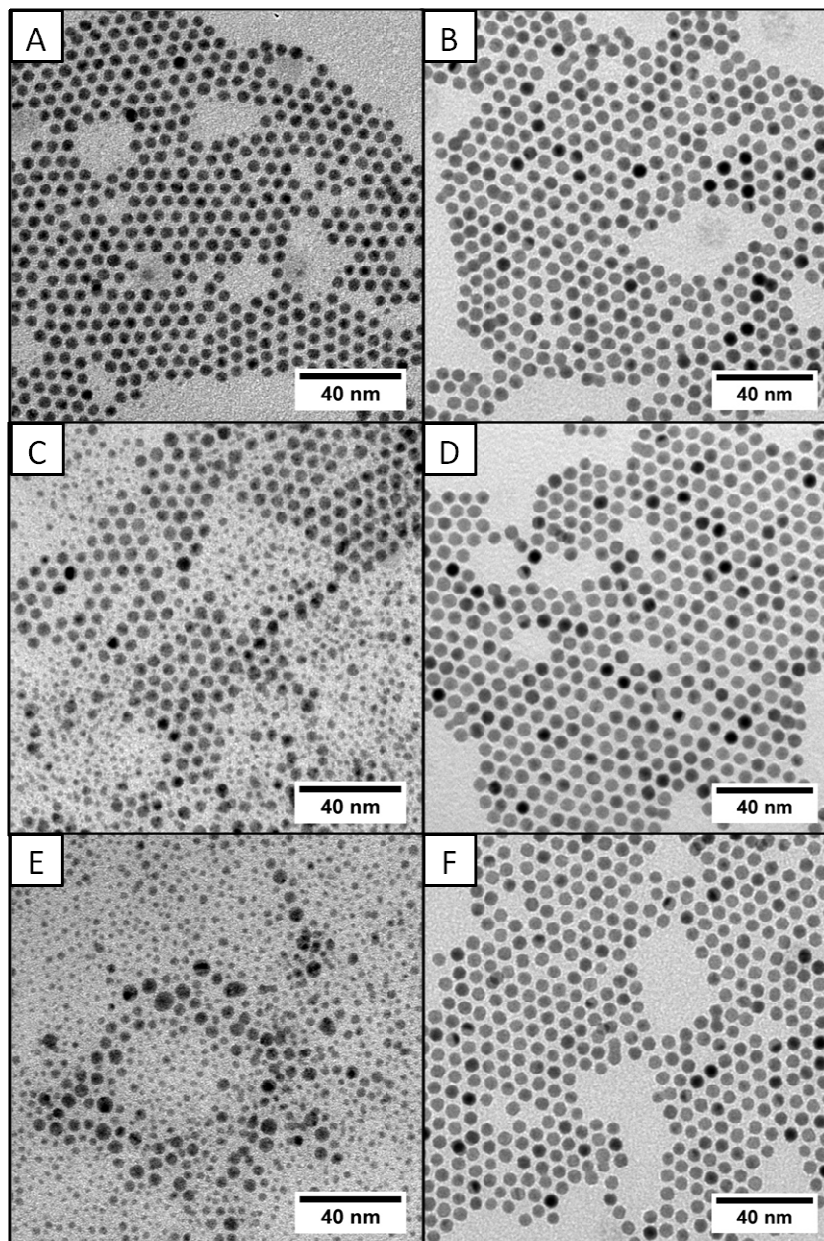
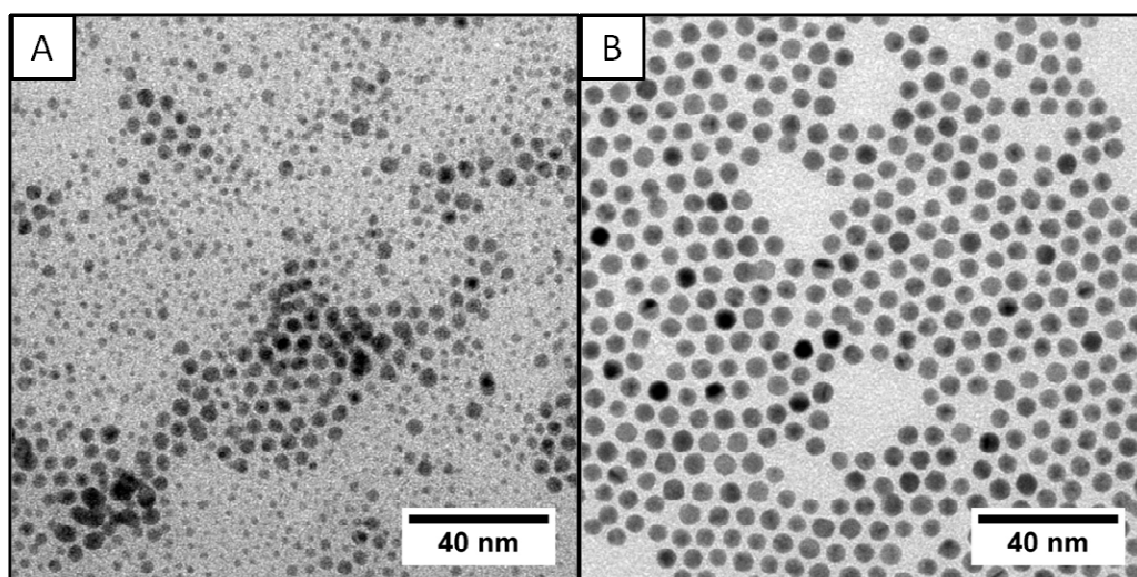


Figure 32 : Images de MET de nanoparticules AgC<sub>12</sub> et AuC<sub>12</sub> respectivement (A) et (B) à t = 0, (C) et (D) après 24 heures à l'air et (E) et (F) après 4 jours à l'air.



En parallèle, nous avons synthétisé des nanoparticules d'argent habillées de dodécane-thiol (notées  $\text{AgC}_{12}$ ), à partir du sel  $\text{ClAgPPh}_3$ , à  $100^\circ\text{C}$  (Figure 32A). Nous comparons ainsi la stabilité à l'air de nanoparticules ayant le même agent stabilisant et provenant de la réduction du même type de sel précurseur  $\text{ClXPPH}_3$  avec  $\text{X}=\text{Ag}$  ou  $\text{Au}$ .

Après 24 heures et 4 jours à l'air, nous observons l'abrasion des nanoparticules  $\text{AgC}_{12}$ . Ainsi, des petites particules de quelques nanomètres de diamètre apparaissent (Figure 32C et E), de manière similaire aux échantillons obtenus avec des nanoparticules  $\text{AgC}_{10}$  (Figure 26). Quelle que soit la longueur de chaîne alcanethiol utilisée pour habiller les nanoparticules d'argent, leur abrasion à l'air est donc observée.



**Figure 33 : Images de MET des nanoparticules (A)  $\text{AgC}_{12}$  et (B)  $\text{AuC}_{12}$  après 24 heures sous atmosphère d'oxygène saturée en eau**

Dans le cas des nanoparticules d'or, après exposition à l'air pendant 24 heures ou 4 jours, les échantillons ne présentent aucune différence (Figure 32D et F). Contrairement aux nanoparticules  $\text{AgC}_{12}$  (Figure 33A), nous n'observons également aucune différence après 24 heures sous atmosphère d'oxygène saturée en eau (Figure 33B). Ceci confirme le mécanisme réactionnel que nous proposons pour expliquer l'abrasion des nanoparticules d'argent organisées en mono- et bi-couches et exposées à l'air ambiant.

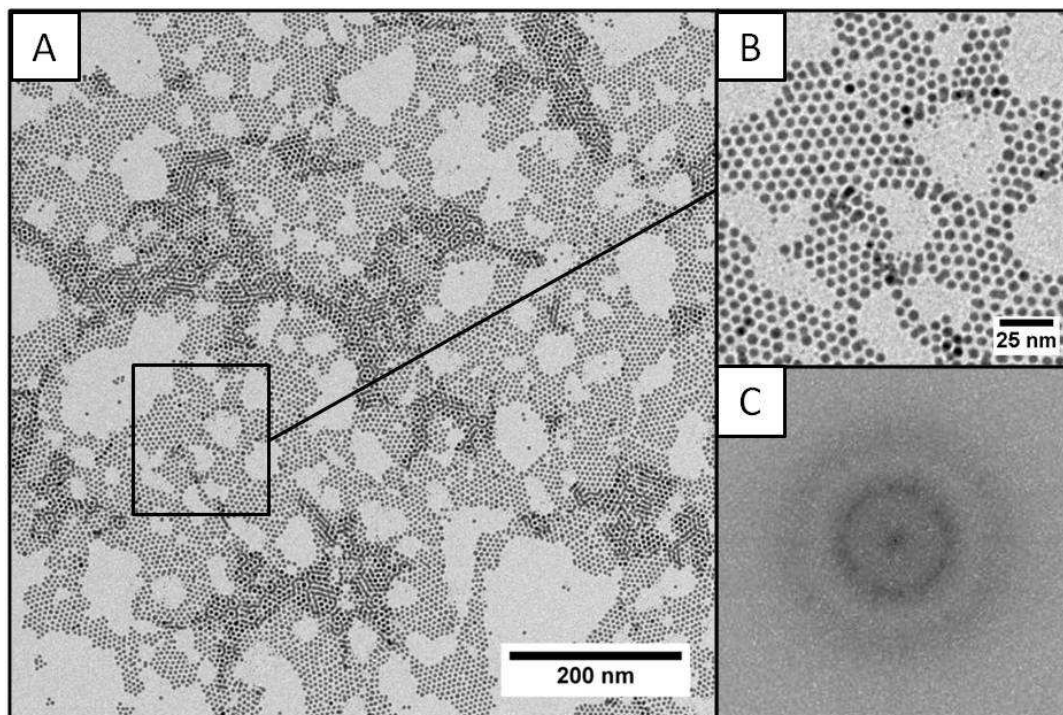
## II. Stabilité sous chauffage doux à $50^\circ\text{C}$

Nous avons étudié par la suite la stabilité des organisations de nanoparticules d'argent, synthétisées par réduction de sels métallo-organiques, sous chauffage doux à

50° C. Il a en effet été observé, dans le cas de nanoparticules d'argent habillées de décanethiol ( $\text{AgC}_{10}$ ) et synthétisées par voie micellaire inverse, la formation de triangles d'argent monocristallins dus à la coalescence des organisations 2D, induite par le chauffage [COURTY 2007]. Le processus de dépôt consistait alors à immerger une grille de MET (recouverte de carbone amorphe ou HOPG) dans une solution de nanoparticules  $\text{AgC}_{10}$  dispersées dans le décane. Cette solution était placée dans un four à l'air et chauffée à 50° C. Courty et al. ont alors observé d'abord l'organisation puis la coalescence progressive des nanoparticules avec le temps.

La coalescence intervenant après une première étape d'organisation, nous avons donc dans notre cas, décidé de réaliser des dépôts de solution de nanoparticules  $\text{AgC}_{10}$  sur une grille de MET posée sur du papier absorbant afin d'obtenir directement des organisations de nanoparticules que nous chauffons par la suite à 50° C. Comme nous venons de mettre en évidence l'instabilité des nanoparticules d'argent, synthétisées par réduction de sels métallo-organiques, vis-à-vis de la combinaison thiol en excès-air-humidité, nous avons décidé dans un premier temps de chauffer les organisations de nanoparticules d'argent dans un four sous flux d'azote.

## II.1. Sous atmosphère d'azote

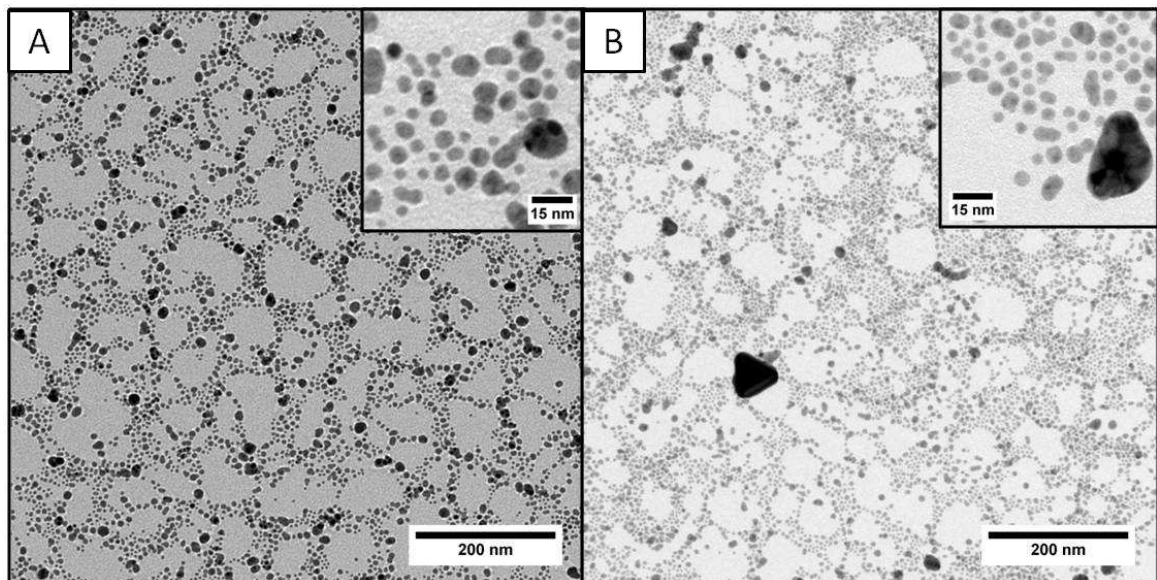


**Figure 34 :** (A) Image de MET à  $t=0$  de nanoparticules  $\text{AgC}_{10}$  déposées sur carbone amorphe. (B) Un plus fort grandissement et (C) la transformée de Fourier correspondante.

Les nanoparticules d'argent habillées de décanethiol ( $\text{AgC}_{10}$ ), dispersées dans le toluène ( $2 \cdot 10^{-3}$  mol/L), sont déposées en boîte à gants sur une grille de MET recouverte de carbone amorphe (CA).

L'image de MET du dépôt (Figure 34A) montre de petits arrangements bidimensionnels (monocouche) et tridimensionnels de nanoparticules. Ces derniers sont formés par la superposition de deux monocouches de nanoparticules, encore appelée bicouche. Les nanoparticules organisées en monocouche (contraste plus faible) s'étendent sur une dizaine d'hexagones du réseau hexagonal compact tandis que celles arrangées en bicouche (plus fort contraste) présentent des organisations moins étendues. Les Figure 34B et C présentent un plus fort grandissement d'une monocouche ainsi que sa transformée de Fourier (TF). Comme nous l'avons déjà mentionné dans le paragraphe précédent, la TF de l'image donne une estimation du degré d'ordre. Dans ce cas, celle-ci présente uniquement des anneaux diffus caractéristiques d'un ordre local et de la présence de défauts dans la monocouche.

Nous plaçons ensuite la grille de MET dans un four sous flux d'azote, réglé à une température de  $50^\circ \text{C}$ , à l'abri de la lumière. Nous observons, après 24 heures de chauffage, sur l'ensemble de la zone étudiée une nouvelle population de particules, formées par coalescence des nanoparticules (Figure 35A). Leur forme est arrondie et leur taille (environ 10 nm) est supérieure à celle des nanoparticules initiales. Une partie de la population de nanoparticules d'argent initiale reste clairement intacte après chauffage.



**Figure 35 : Images de MET de nanoparticules d'argent habillées de décanethiol déposées sur carbone amorphe après (A) 24 heures et (B) 4 jours de chauffage à  $50^\circ \text{C}$ , sous atmosphère d'azote. En insert, des plus forts grandissements.**



Après 4 jours de chauffage à 50° C sous azote, nous observons des particules coalescées de taille identique à celles obtenues à 24 heures et, ponctuellement sur le substrat, quelques particules de plus grande taille, sans forme particulière (Figure 35B). Nous pouvons voir qu'il reste également des nanoparticules d'argent intactes.

Les nanoparticules chauffées à 50° C sous atmosphère d'azote évoluent donc très peu entre 24 heures et 4 jours. Les tailles des particules coalescées sont globalement inférieures à celles obtenues par Courty et al. après chauffage à 50° C à l'air pendant 8 jours d'organisations 2D de nanoparticules d'argent sur un substrat identique [COURTY 2007]. Cependant, selon les auteurs, l'air favorise la coalescence des nanoparticules via la désorption des thiols oxydés en disulfures. Nous avons donc réalisé des dépôts similaires à l'air, bien que, dans ce cas, nous ayons observé une dégradation des nanoparticules au bout de 4 jours pour donner des petites particules inférieures à 2nm.

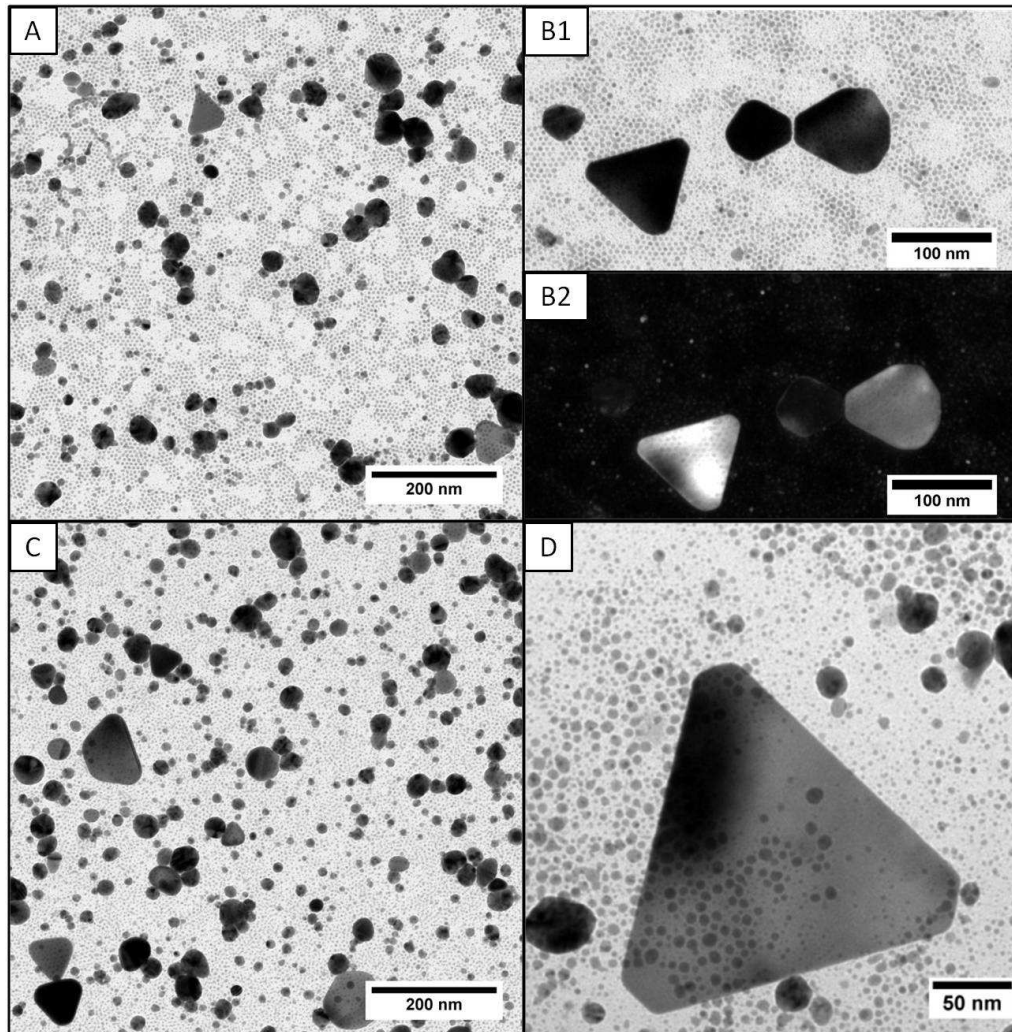
## II.2. A l'air

### II.2.1. Organisations de nanoparticules d'argent sur carbone amorphe

Les organisations de nanoparticules d'argent obtenues sur carbone amorphe juste après dépôt en boîte à gants (Figure 34) sont placées dans un four sous une atmosphère d'air à une température de 50° C. L'image de MET des organisations après 24 heures de chauffage est présentée sur la Figure 36A. Nous observons l'apparition d'une nouvelle population de particules, formées par coalescence des nanoparticules initiales. Leur nombre et leur taille sont plus importants que pour les échantillons obtenus précédemment après chauffage pendant 24 heures sous azote. Leur taille maximale (définie comme le diamètre d'un cercle incluant les particules) est d'environ 150 nm et leur taille minimale est d'environ 40 nm. Il est à noter que dans cette analyse, les nanoparticules utilisées dès le départ du processus de dépôt et qui restent sur le substrat n'ont pas été prises en compte. L'air apparaît donc favoriser la coalescence des nanoparticules d'argent lors du chauffage.

Les particules coalescées sont de forme arrondie et nous observons également quelques particules facettées (triangulaires plus ou moins tronquées). L'image de MET à plus fort grandissement (Figure 36B1) montre que ces particules de forme géométrique bien définie sont plates et de faible épaisseur. Sur l'image de MET en champ sombre correspondante, les particules facettées apparaissent en clair et sont donc bien cristallisées (Figure 36B2). Nous pouvons noter également que, comme sous azote, les particules coalescées reposent sur une monocouche de nanoparticules non modifiées par le chauffage à l'air. Ceci suggère que ces particules sont formées à partir des bicouches

ordonnées à courte distance. Klecha et al. ont observé un comportement similaire lors de l'exposition à un plasma d'oxygène d'organisations de nanoparticules d'argent sur CA [KLECHA 2009]. Par ailleurs, nous n'avons pas observé sur les images MET (Figure 36B1) la formation de petites particules (<2nm), en accord avec les résultats précédents qui montrent que les nanoparticules restent stables à l'air ambiant pendant 24 heures (cf. paragraphe précédent).



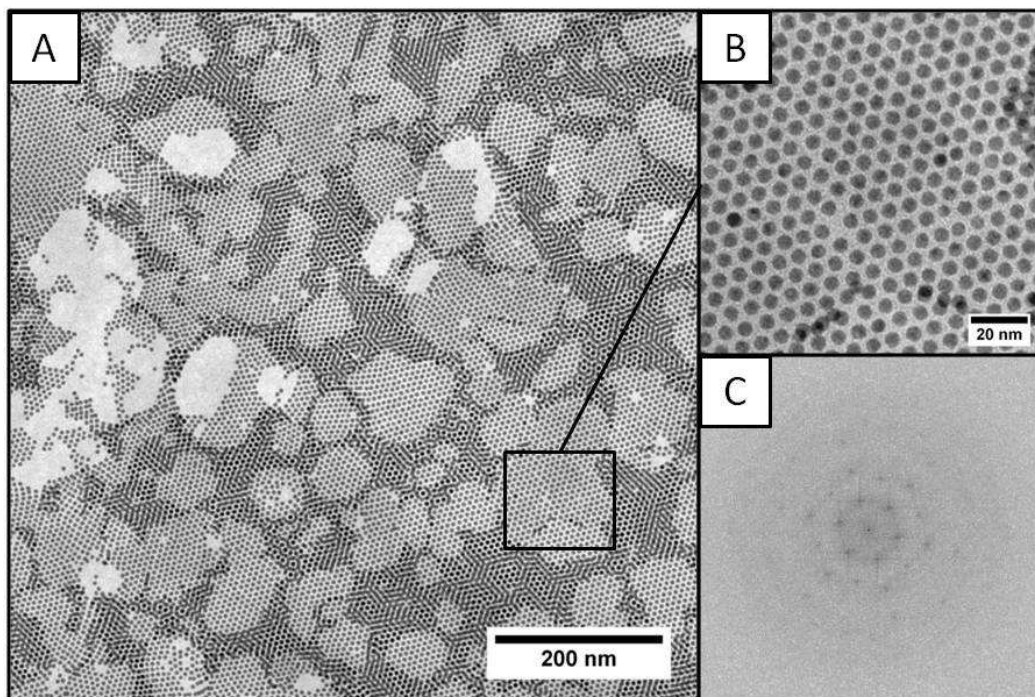
**Figure 36 :** Images de MET en champ clair de nanoparticules  $Ag_{10}$  déposées sur carbone amorphe après (A) et (B1) 24 heures avec (B2) image en champ sombre correspondante et (C) et (D) 4 jours de chauffage à  $50^{\circ} C$  à l'air.

Nous prolongeons ensuite le chauffage à  $50^{\circ} C$  jusqu'à 4 jours. Nous observons sur les images de MET la présence de particules coalescées, de forme arrondie et facetées (triangulaires plus ou moins tronquées) (Figure 36C). A plus fort grandissement, l'image de MET montre que ces particules de forme géométrique bien définie sont plates et de faible épaisseur (Figure 36D). Leur taille, mesurée comme précédemment avec un

cercle, varie de 40 à 250 nm. Dans cette analyse, les nanoparticules utilisées dès le départ du processus de dépôt et qui restent sur le substrat ainsi que les plus petites particules n'ont pas été prises en compte.

Les particules coalescées sont donc de formes similaires à celles observées après 24 heures de chauffage mais de taille moyenne plus grande. Cette évolution en taille est attribuée à la coalescence progressive des nanoparticules d'argent durant le chauffage [COURTY 2007]. De plus, les monocouches intactes de nanoparticules que nous avons observées après 24 heures de chauffage ont quasiment toutes disparues. Ceci suggère qu'elles ont été remplacées par les particules coalescées et par les particules de très petites tailles (inférieures à 2 nm). Le chauffage étant réalisé à l'air, la présence de ces dernières peut être corrélée à l'abrasion des nanoparticules initiales par la combinaison excès de thiol-air-humidité, comme nous l'avons vu au paragraphe I.2. de ce chapitre (Figure 26G, H et I). Il est important de noter que les tailles des particules obtenues après coalescence sont supérieures (jusqu'à 2,5 fois plus grandes) à celles obtenues par Courty et al., et ce seulement après 4 jours de chauffage.

### II.2.2. Organisations de nanoparticules d'argent sur HOPG



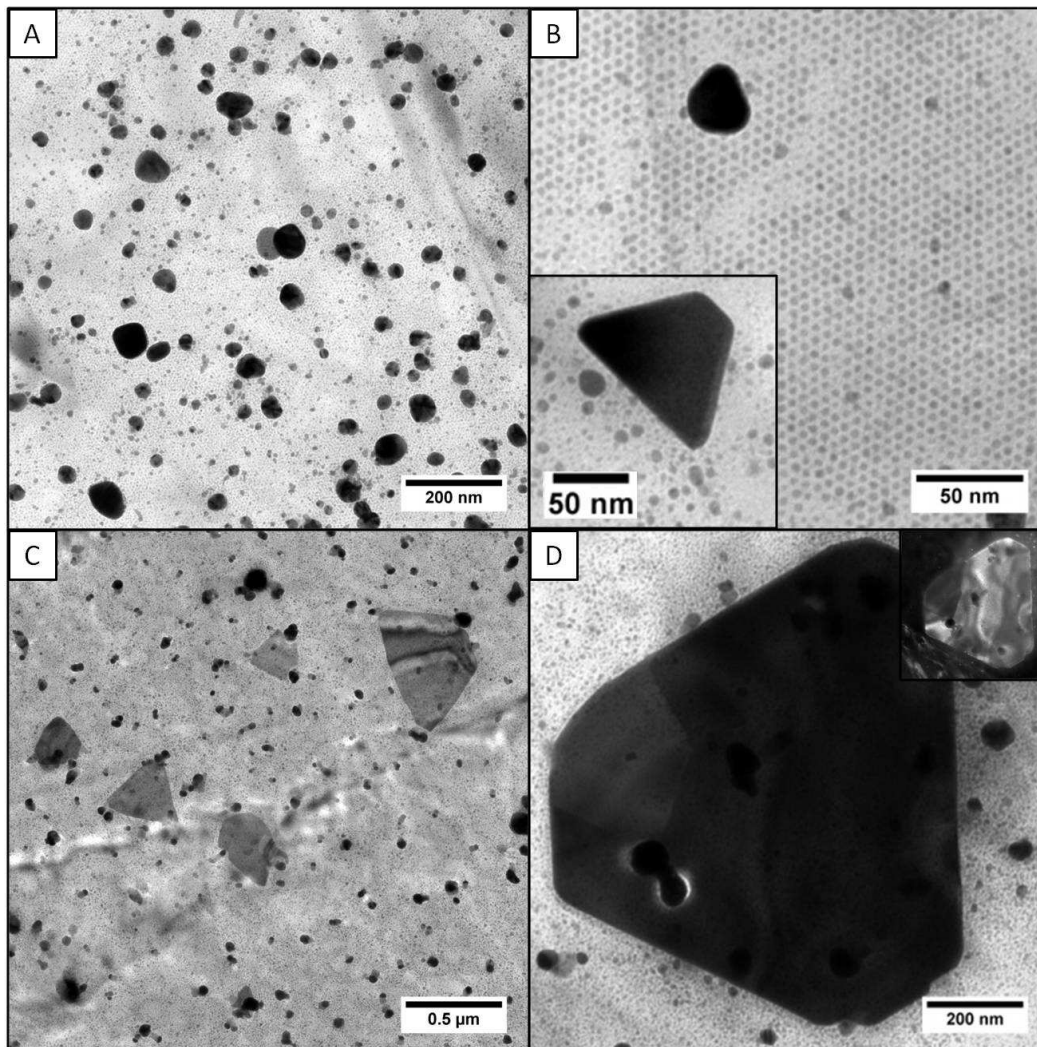
**Figure 37 :** (A) Image de MET de nanoparticules  $AgC_{10}$  déposées sur HOPG. (B) Image de MET à plus fort grandissement et (C) la transformée de Fourier correspondante.

Le second substrat utilisé est une grille de MET recouverte de HOPG. Les nanoparticules AgC<sub>10</sub> déposées sont issues de la même synthèse, c'est-à-dire avec un diamètre moyen et une distribution de taille identique. Alors que sur carbone amorphe, les organisations de nanoparticules sont locales, sur HOPG elles sont plus étendues (Figure 37A). Une image de MET à plus fort grandissement et la transformée de Fourier (TF) correspondants à l'arrangement d'environ 500 nanoparticules d'argent sont présentées sur la Figure 37B et C respectivement. La TF est caractéristique d'un réseau hexagonal à 2D, les points bien définis et la présence irréfutable des second et troisième ordres indiquant un ordre à longue distance. Les différences d'organisations observées sur les deux substrats sont liées à leur différence de rugosité. Le HOPG étant moins rugueux que le CA, la mobilité des nanoparticules sur le substrat s'en trouve facilitée et donc leur organisation également.

Les images de MET du dépôt après 24 heures de chauffage (Figure 38A et B) sont similaires à celles obtenues sur CA. Nous observons en effet l'apparition d'une nouvelle population de particules, formées par coalescence des nanoparticules d'argent initiales (Figure 38A). La plupart des particules coalescées sont de forme arrondie. Nous observons cependant quelques particules facettées (triangles plus ou moins tronqués) (insert Figure 38B). La taille des particules coalescées, comprise entre 40 et 150 nm (les nanoparticules utilisées dès le départ du processus de dépôt et qui restent sur le substrat n'ont pas été prises en compte), est donc similaire à celle obtenue sur CA.

La présence d'une monocouche intacte (Figure 38B) suggère comme sur CA, que les particules coalescées sont formées à partir des bicouches. Ces dernières étant peu étendues sur HOPG et sur CA, les particules obtenues après leurs coalescences sont de tailles similaires pour les deux substrats. Leurs formes sont également similaires mais dans ce cas, le rôle du substrat est en effet négligeable.

En poursuivant le chauffage à 50° C jusqu'à 4 jours, nous observons comme sur carbone amorphe, la disparition de la monocouche, remplacée par des particules coalescées de différentes formes plus ou moins bien définies (Figure 38C). Nous observons également la formation de particules de très petites tailles (inférieures à 2 nm). Ces dernières sont à corrélérer avec l'abrasion des nanoparticules par la combinaison excès de thiol-air-humidité. Parmi les particules coalescées nous notons la formation de particules facettées plates et de forme triangulaire plus ou moins tronquée (Figure 38D). L'image de MET en champ sombre montre que ces particules sont bien cristallisées (insert Figure 38D). Leur taille varie de 60 à 600 nm, ce qui est bien supérieur à ce que nous avons observé à 24 heures sur HOPG. De plus, elles sont jusqu'à 2,5 fois plus grande que celles observées sur CA pour un même temps de chauffage.



**Figure 38 : Image de MET de nanoparticules  $AgC_{10}$  déposées sur HOPG (A), (B) après 24 heures (en insert, un plus fort grandissement) et (C), (D) après 4 jours de chauffage à  $50^{\circ} C$ . En insert de (D) le champ sombre correspondant.**

Les expériences étant réalisées dans des conditions identiques, nous déduisons que le changement de la taille des particules coalescées après 4 jours de chauffage est induit par le substrat. Ces particules sont en effet dues à la coalescence de la monocouche résiduelle à 24 heures qui est plus étendue sur HOPG que sur carbone amorphe. Ceci favorise donc la formation de particules coalescées de plus grande taille sur HOPG. Ceci est en accord avec Courty et al. qui ont montré que la taille finale des particules coalescées après chauffage à  $50^{\circ} C$  dépend de la taille des domaines initialement ordonné [COURTY 2007]. La différence de rugosité des deux substrats peut également expliquer cette différence de comportement sous chauffage. Les nanoparticules d'argent vont ainsi diffuser plus rapidement sur HOPG que sur carbone amorphe ce qui peut favoriser la croissance de particules de plus grande taille.

Les tailles et les formes des particules obtenues après coalescence induite par chauffage à 50° C pendant 4 jours sont ainsi similaires aux tailles de particules obtenues par Courty et al. au bout de 8 jours de chauffage à la même température et sur le même substrat (HOPG). Les premières 24 heures correspondent dans ce dernier cas au temps nécessaire à l'organisation des nanoparticules et les 7 jours suivant, à leur coalescence. Ces résultats indiquent donc une cinétique de coalescence des nanoparticules d'argent plus rapide dans notre cas, que nous pouvons expliquer par :

(i) une distribution de taille des nanoparticules (8%) inférieure à celle des nanoparticules synthétisées par voie micellaire inverse (13%), qui favorise l'ordre dans les assemblages de nanoparticules qui, en les rapprochant, facilite donc leur coalescence.

(ii) dans le processus de dépôt des nanoparticules d'argent synthétisées en micelles inverses, les nanoparticules sont solubilisées dans le décane et le substrat immergé dans la solution est chauffé pendant 8 jours. Le décane est un solvant lourd ( $T_{\text{ébullition}} = 174^{\circ}\text{C}$ ), il peut donc rester piégé dans les organisations de nanoparticules et ralentir leur coalescence.

Ces résultats confirment donc le rôle de l'organisation initiale des nanoparticules d'argent sur la cinétique de formation et la taille des particules triangulaires. Nous avons en effet observé que la cinétique de coalescence des nanoparticules est plus rapide lorsque la qualité de l'ordre dans les assemblages augmente. De plus, la taille des particules coalescées dépend de la taille des domaines initialement ordonnés.

Ces résultats montrent également le rôle prépondérant de l'air sur la coalescence des nanoparticules via la désorption des thiols oxydés sous forme de disulfures. Enfin, la combinaison thiol en excès-air-humidité n'apparaît pas empêcher la formation de particules triangulaires d'argent (plus ou moins tronquées), de grande taille (jusqu'à 600 nm). Cependant, il faut noter que les grilles sont placées dans une enceinte fermée chauffée à 50° C, l'humidité de cet air chauffé est donc inférieure à celle d'un volume égal d'air non chauffé. Le processus de d'abrasion des nanoparticules d'argent peut donc se trouver ralenti dans ce cas.



## CHAPITRE 4

# Organisations de nanoparticules d'argent

L'assemblage spontané d'entités uniformes en taille est un phénomène universel observé pour des objets de toute taille. De la même façon que les atomes et les molécules, les nanoparticules peuvent s'auto-assembler en structures ordonnées [GOUBET 2011]. L'intérêt porté aux assemblages de nanoparticules en réseaux tridimensionnels provient des propriétés physiques intrinsèques et collectives liées à l'ordre [COURTY 2005; LISIECKI 2008]. Les premières organisations à 3D ont été observées avec des nanoparticules d'Ag<sub>2</sub>S [MOTTE 1995] et CdSe [MURRAY 1995]. Depuis, de nombreux groupes ont réussi à réaliser ce type d'édifice, appelés supracristaux, avec des nanoparticules de divers matériaux.

Au laboratoire, des organisations sur longue distance correspondant à l'empilement de plusieurs dizaines de couches ont été obtenues avec des nanoparticules d'argent [COURTY 2001] et des nanoparticules de cobalt [LISIECKI 2003]. Plus récemment, Demortière et al. ont mis en évidence la formation de supracristaux de forme pyramidale et triangulaire, à partir de nanocubes tronqués de platine [DEMORTIERE 2008].

La structure cristalline de ces assemblages peut être contrôlée par les conditions extérieures (température, solvant, taille des nanoparticules, nature des ligands habillant les nanoparticules). Courty et al. ont montré l'influence de la température, du solvant de dépôt et de la longueur de chaîne alcanethiol sur la structure cristalline des supracristaux de nanoparticules d'argent sphériques (5 nm de diamètre), synthétisées par voie micellaire inverse [COURTY 2011]. Selon ces différentes conditions de dépôt, ils ont observé des arrangements cubiques centrés (cc), cubiques à faces centrées (cfc) et hexagonal compact (hc). Goubet et al. ont quant à eux reporté l'influence de la taille des nanoparticules d'or (synthétisées par voie métallo-organique) et du solvant de dépôt sur le mode de croissance de supracristaux [GOUBET 2011].



Dans ce chapitre, nous verrons dans un premier temps, par microscopie électronique à transmission (MET), l'auto-assemblage à 2D et 3D de nanoparticules d'argent habillées de décane-thiol ( $C_{10}$ ) et de dodécane-thiol ( $C_{12}$ ). Elles forment à 2D des réseaux hc et à 3D des arrangements cfc et hc. Dans un deuxième temps, nous présenterons l'étude réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) et diffraction des rayons X aux petits angles (SAXRD) sur les supracristaux constitués de nanoparticules d'argent habillées de  $C_{10}$  et  $C_{12}$ , de différentes tailles (3,4 à 7,1 nm). Cette étude nous a permis d'analyser la morphologie des supracristaux et leur structure cristalline en fonction de la taille des nanoparticules, du solvant et de la longueur de chaîne alcanethiol, notée  $C_n$ . Enfin, nous avons mis en évidence l'influence du substrat via les phénomènes de mouillage sur l'organisation à 3D de nanoparticules d'argent, en raison de la présence du solvant lors du dépôt.

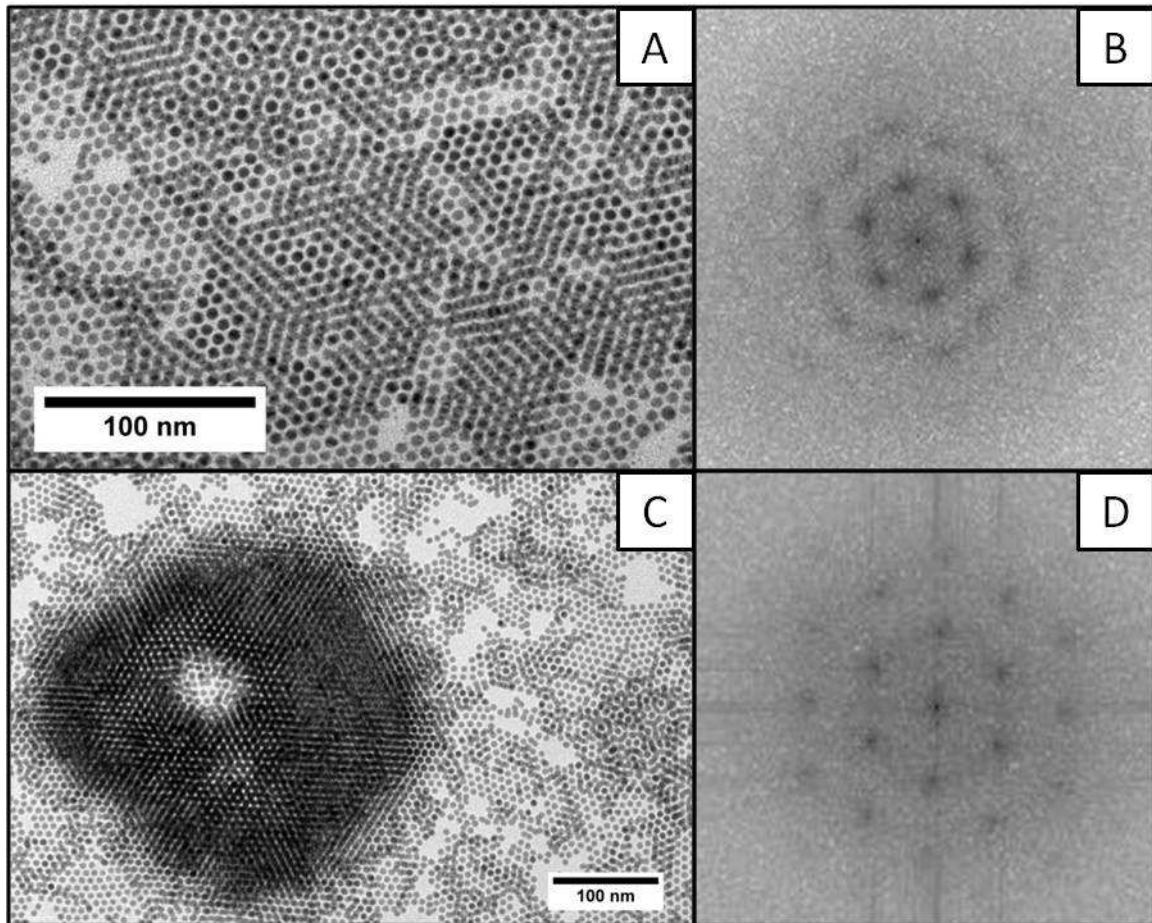
## I. Organisations à 2D et 3D

Nous avons déposé la solution de nanoparticules d'argent habillées de décane-thiol ou dodécane-thiol (notées  $AgC_{10}$  ou  $AgC_{12}$  respectivement) sur une grille conventionnelle de cuivre recouverte de carbone amorphe, à l'aide de deux méthodes différentes. Les échantillons réalisés sont ensuite analysés en microscopie électronique à transmission (MET).

**\*Méthode 1 : dépôt de goutte sur grille de MET.** Typiquement, nous déposons deux gouttes de  $10\mu\text{l}$  de solution sur une grille de MET (3 mm) de diamètre, elle-même placée sur un papier filtre absorbant. La solution déposée est drainée par le papier filtre, nous considérons donc que c'est un film de solution plutôt qu'une goutte qui se dépose sur la grille de MET. Le temps d'évaporation du solvant varie de quelques minutes à plusieurs dizaines de minutes selon la nature du solvant utilisé (hexane ou toluène). Notons qu'il n'est pas possible de contrôler la quantité de nanoparticules déposée sur la grille de MET, du fait du drainage.

Cette méthode de dépôt simple et rapide a permis d'obtenir les premières auto-organisations 2D et 3D avec des nanoparticules d' $Ag_2S$  [MOTTE 1997; MOTTE 1995]. Lors du dépôt d'une solution de nanoparticules  $AgC_{10}$  (environ 5 nm de diamètre) concentrée ( $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L), dispersées dans le toluène, nous observons par MET la formation de monocouches, en coexistence avec des organisations 3D (Figure 39A et C). Ces assemblages sont formés de quelques couches de nanoparticules et n'ont pas de forme particulière.

La Figure 39A présente une organisation 3D dont l'épaisseur n'excède pas deux à trois couches de nanoparticules d'argent. La Figure 39C montre quant à elle une organisation plus épaisse, d'environ cinq à six couches de nanoparticules d'argent. Les transformées de Fourier correspondantes (Figure 39B et D respectivement) montrent des points bien définis et un deuxième ordre caractéristique d'un ordre à longue distance au sein de ces assemblages 2D et 3D. Notons que l'organisation est hexagonale à 2D et cfc à 3D.

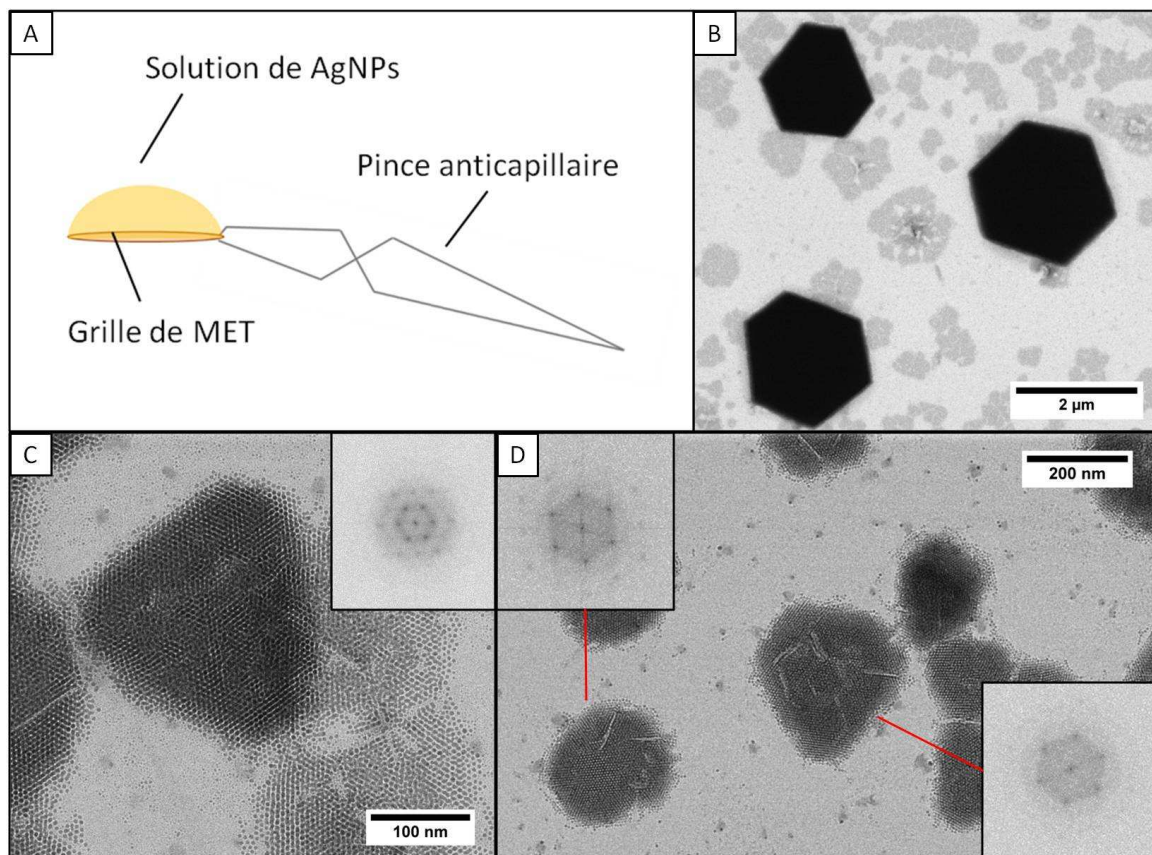


**Figure 39 :** (A) et (C) Images de MET d'organisations 3D des nanoparticules d'argent obtenues par dépôt de deux gouttes de solution concentrée ( $5.10^3$  mol/L). (B) et (D) Transformées de Fourier correspondantes.

**\*Méthode 2 : dépôt de goutte sur grille de MET maintenue par une pince anticapillaire.** L'utilisation d'une pince anticapillaire permet de localiser le dépôt de la solution colloïdale sur la grille de MET (Figure 40A). Contrairement au mode de dépôt précédent, sur papier filtre, le solvant n'est pas drainé. Le processus d'évaporation du solvant est ainsi ralenti et les forces capillaires évitées. Cependant, il a été observé, au laboratoire, que quelle que soit la nature des nanoparticules, leur taille et leur polydispersité,

lorsque le solvant s'évapore rapidement (typiquement l'hexane ou le chloroforme,  $T_{\text{ébullition}} = 68$  et  $62^{\circ}\text{C}$  respectivement), des flux de convection se créent sous l'effet de gradients de température. Les nanoparticules s'organisent alors en anneaux de taille micro-métrique de faible largeur (instabilités de Bénard-Marangoni) [MAILLARD 2000].

Afin d'éviter les effets décrits ci-dessus, nous avons dispersé les nanoparticules d'argent ( $\text{AgC}_{10}$  de 5 nm de diamètre moyen) dans le toluène, solvant qui s'évapore lentement ( $T_{\text{ébullition}} = 111^{\circ}\text{C}$ ) par rapport à d'autres solvants organiques comme l'hexane. Nous avons ensuite déposé  $10\ \mu\text{L}$  de cette solution à une concentration de  $5 \cdot 10^{-3}\ \text{mol/L}$ , à l'aide de la pince anticapillaire. L'évaporation totale du solvant dure une vingtaine de minutes, à température ambiante.



**Figure 40 :** (A) schéma du dépôt de goutte sur grille de MET maintenue par une pince anticapillaire. (B), (C) et (D) Images de MET d'organisations 3D de nanoparticules d'argent déposées sur une grille de MET maintenue par une pince anticapillaire. En insert, les transformées de Fourier réalisées sur les organisations 3D.

Nous obtenons à la fois des monocouches et des assemblages 3D ordonnés de nanoparticules d'argent majoritairement de forme hexagonale ou triangulaires plus ou

moins tronquées (Figure 40B, C et D). La taille de ces organisations 3D est comprise entre 200 nm et 2  $\mu$ m. Leur épaisseur n'excède pas une dizaine de couches de nanoparticules. En insert, les transformées de Fourier réalisées sur ces arrangements 3D montrent des points bien définis, au premier et parfois au second ordre. Ceci est caractéristique d'un bon degré d'ordre, avec peu de défauts. La TF de la Figure 40C correspond à un arrangement 3D hexagonal compact, ceux de la Figure 40D à des arrangements cubiques à faces centrées. Des morphologies similaires ont été observées via le même mode de dépôt pour des nanoparticules d'or de taille similaire, habillées de dodécane-thiol et dispersées dans le toluène [STOEVA 2003].

Plusieurs paramètres peuvent être invoqués pour expliquer la formation de ces supracristaux de morphologie bien définie qui sont caractéristiques d'une croissance homogène en solution. Un premier paramètre à prendre en compte est la vitesse d'évaporation du solvant. Le dépôt de goutte via la pince anticapillaire ralentit l'évaporation du solvant par rapport au drainage effectué via le papier filtre. La quantité non négligeable de thiol libre résiduel (cf. chapitre 3), ayant un point d'ébullition élevé ( $T_{\text{ébullition}} = 241^{\circ}$  C), contribue également au ralentissement de l'évaporation de la solution [SIDHAYE 2010]. Cette évaporation lente de la solution est généralement nécessaire à la croissance en solution [SIGMAN 2004].

Qui plus est, nous devons considérer l'affinité entre le solvant et les chaînes d'alcanethiol. Le potentiel d'interaction dans le cas du toluène est très attractif [GOUBET 2011]. Les interactions attractives entre les nanoparticules étant importantes, elles vont favoriser la formation de supracristaux en solution. Par ailleurs, nous pouvons souligner l'étroitesse de la distribution de taille des nanoparticules que nous synthétisons (inférieure à 8%) qui est favorable à la formation de supracristaux de formes bien définies en solution [ZAITSEVA 2005].

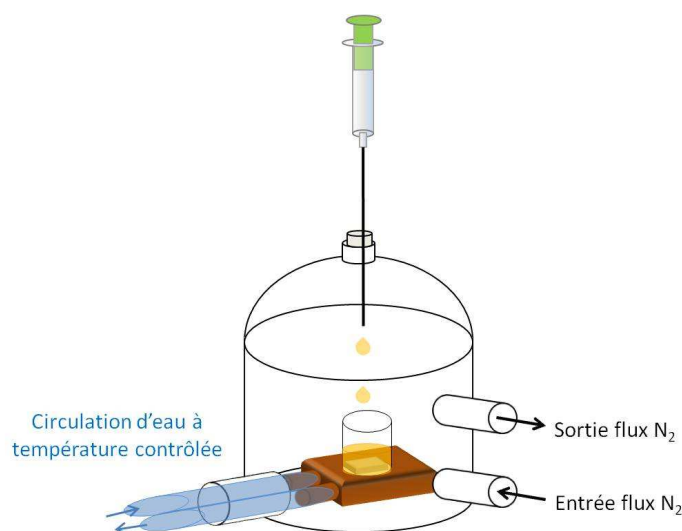
## II. Supracristaux de nanoparticules d'argent

Après avoir obtenu des assemblages de nanoparticules d'argent auto-organisées à l'échelle des multicouches, nous avons essayé d'avoir une croissance à plus grande échelle afin d'obtenir des supracristaux correspondants à l'empilement des plusieurs centaines de couches de nanoparticules. Pour former ces supracristaux, nous avons utilisé les méthodes de dépôt par immersion et interface.

## II.1. Dépôt par immersion du substrat dans la solution de nanoparticules d'argent

Le principe de cette méthode de dépôt est de placer un substrat (HOPG, Si,...) au fond d'un godet cylindrique (8 mm de diamètre et 15 mm de hauteur). Le godet est placé dans une enceinte où circule un flux d'azote, les nanoparticules étant stables sous cette atmosphère (cf. chapitre 3). La solution de nanoparticules d'argent (200  $\mu$ L) de concentration connue est ensuite introduite dans le godet à l'aide d'une seringue, au travers d'un septum (Figure 41).

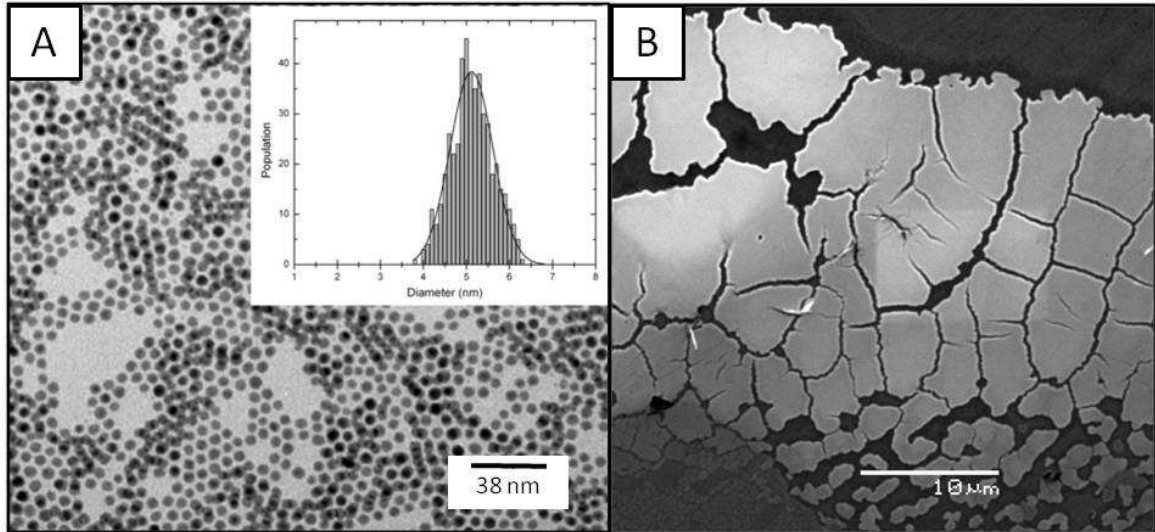
Les nanoparticules s'organisent consécutivement à l'évaporation du solvant et forment des supracristaux. L'avantage de ce mode de dépôt est de pouvoir réguler la vitesse d'évaporation du solvant via plusieurs paramètres tels que la température du substrat et la nature du solvant (point d'ébullition).



**Figure 41 : schéma représentatif du montage expérimental pour le dépôt par immersion.**

Cette méthode a permis, avec des nanoparticules d'argent ( $5,0 \pm 0,6$  nm de diamètre, habillées de C<sub>10</sub> et C<sub>12</sub>, Figure 42A) synthétisées en micelles inverses, d'obtenir des supracristaux de structure compacte (cfc ou hc) ou non compact selon la température de dépôt, la nature du solvant et la longueur de chaîne alcanethiol habillant les nanoparticules [COURTY 2010]. Les dépôts se présentent alors sous la forme de films 3D, recouvrant l'ensemble du substrat. Ces films sont composés de plusieurs supracristaux et présentent des craquelures liées à l'évaporation du solvant (Figure 42B).

Dans notre étude, la concentration de la solution déposée est de  $2.10^{-3}$  mol/L. Les nanoparticules AgC<sub>10</sub> et AgC<sub>12</sub> sont de différentes tailles (de 3,4 à 7,1 nm de diamètre), dispersées dans l'hexane ou le toluène. La température du substrat est fixée à 50°C.



**Figure 42 :** (A) Image de MET de nanoparticules AgC<sub>12</sub> synthétisées par voie micellaire inverse. En insert l'histogramme de taille correspondant. (B) Image de MEB de supracristaux de nanoparticules AgC<sub>12</sub>.

### II.1.1. Structure et morphologie des supracristaux

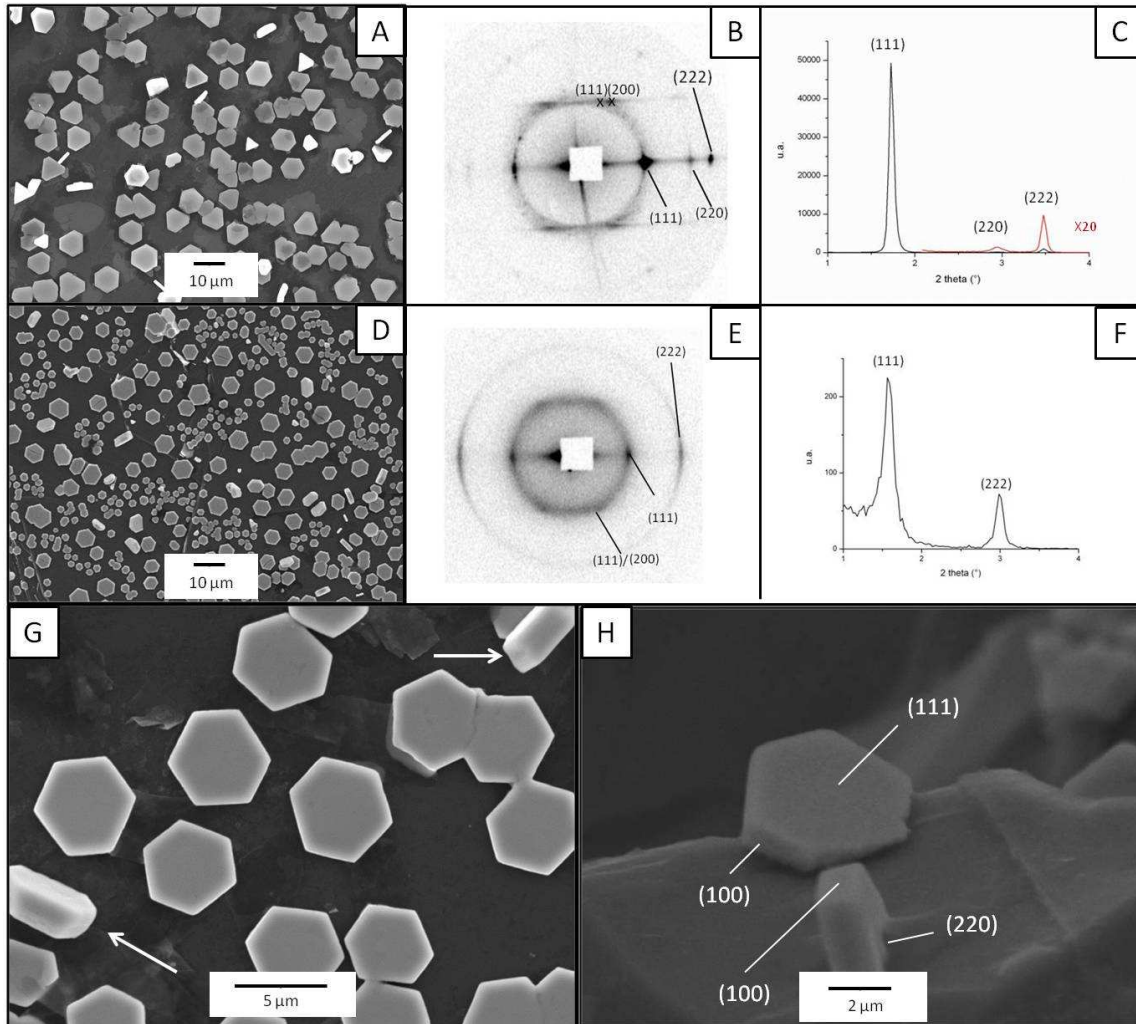
Nous avons étudié les évolutions de morphologies et de structures cristallines des supracristaux de nanoparticules d'argent en fonction de la taille des nanoparticules, du solvant, et de la longueur de chaîne alcanethiol les habillant. Les morphologies et les structures cristallines des échantillons obtenus sont caractérisées respectivement par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction des rayons X aux petits angles (SAXRD) (Annexe 2 et Annexe 3, respectivement).

**\*AgC<sub>10</sub>-hexane :** Nous avons tout d'abord étudié le cas de nanoparticules d'argent de 4,0 nm de diamètre, habillées de décane-thiol (notées AgC<sub>10</sub>) et dispersées dans l'hexane. Nous observons par MEB un grand nombre de supracristaux bien facettés de formes hexagonales et triangulaires (Figure 43A). La forme hexagonale est majoritaire et la taille moyenne des supracristaux est de 10 μm.

Le cliché de diffraction X aux petits angles correspondant à cet échantillon présente des taches de diffractions et des anneaux de diffraction attribués à des supracristaux



orientés aléatoirement sur le substrat. Nous avons indexé le diffractogramme selon une structure cubique à faces centrées (cfc) (Figure 43B). La largeur des taches de diffractions est de l'ordre de la résolution expérimentale. L'élongation de certaines taches de diffraction est caractéristique de défauts d'empilement.



**Figure 43 :** (A) et (D) Images de MEB, (B) et (E) cliché de SAXRD et (C) et (F) diffractogrammes  $\theta$ - $2\theta$  de supracristaux de nanoparticules  $AgC_{10}$  de 4,0 nm et 5,1 nm de diamètre respectivement, dispersées dans l'hexane. (G) et (H) Images de MEB à plus fort grandissement de supracristaux de nanoparticules  $AgC_{10}$  de 4,0 nm de diamètre.

Les fortes intensités des taches de diffraction (111) et (220) suggèrent qu'une grande partie des supracristaux ont leur plan de base (111) ou (220) parallèle au substrat. Ceci est en accord avec l'image de MEB (Figure 43A) qui montre une majorité des supracristaux de forme hexagonale reposant sur leur face (111) la plus large. Cependant, une quantité non négligeable de ces supracristaux (Figure 43G et H) reposent sur leur tranche. Les formes hexagonales étant terminées par les surfaces (111) ou (100)

[COMPTON 2007; WANG 2000], le plan (220) peut être envisagée comme plan de base pour la croissance des ces formes hexagonales uniquement dans le cas d'une croissance hétérogène à partir du substrat, ce qui pourrait être le cas des hexagones reposant sur leur tranche. En effet sur l'image de MEB de la Figure 43H, nous voyons clairement que le supracristal de forme hexagonal qui repose sur une de ses tranches, s'est formé au contact du substrat HOPG. La base de la forme hexagonale épouse ainsi un "défaut" du substrat. L'observation de supracristaux de formes hexagonales reposant sur leur face (111) et en équilibre sur le bord du substrat, suggère une croissance homogène en solution (sans doute favorisée par la présence d'impuretés) des supracristaux qui précipitent au delà d'une certaine taille. Ces derniers peuvent également continuer à croître de façon hétérogène sur le substrat. Nous reviendrons plus en détails sur ce dernier point dans le paragraphe II.1.2.

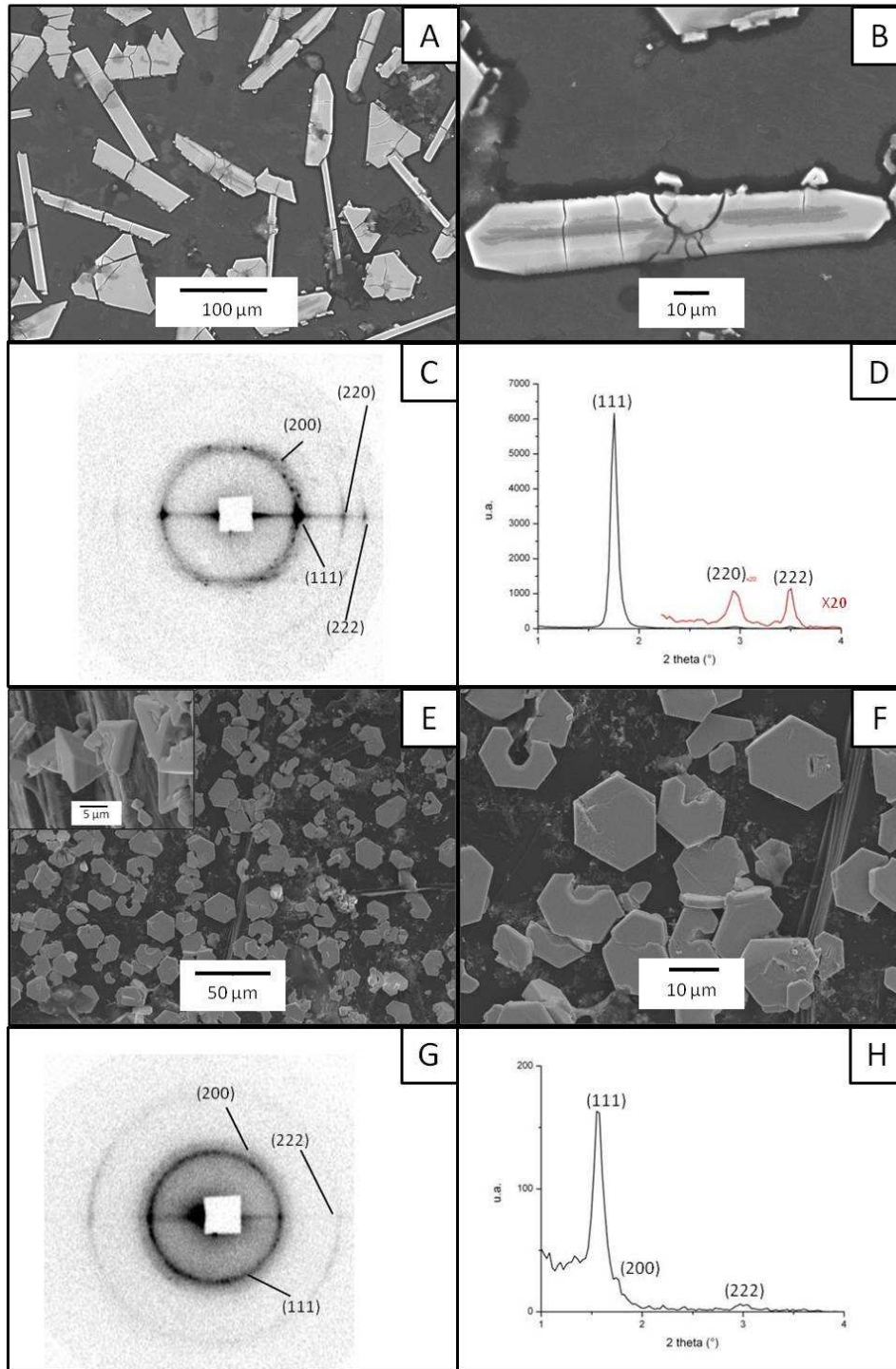
La distance moyenne entre les nanoparticules (distance bord à bord) notée  $d_{BB}$  déduite de la distance inter-réticulaire  $d_{111}$  déterminée à l'aide du diffractogramme  $\theta$ -2 $\theta$  (Figure 43C et Annexe 3) est de  $1,9 \pm 0,2$  nm et est donc légèrement plus grande qu'une longueur de chaîne de décanethiol (1,54 nm).

Pour des nanoparticules de plus grande taille (5,1 nm de diamètre), nous observons par MEB la formation de supracristaux de morphologies similaires et de distribution en tailles plus large de 2 à 10  $\mu$ m (Figure 43D). Le cliché de diffraction X aux petits angles correspondant à cet échantillon présente des taches de diffraction et des anneaux de diffraction indexés selon une structure cfc (Figure 43E). Le premier anneau est diffus et ne peut être attribué à une phase amorphe car le second ordre n'est pas plus large que le premier. Il indique des petits supracristaux désorientés qui correspondent à la contribution de deux anneaux non résolus c'est-à-dire aux familles de plans {111} et {200}. Ceci est en accord avec le MEB (Figure 43D) qui montre des supracristaux orientés aléatoirement sur le substrat, de forme hexagonale plus ou moins régulière et de les  $\mu$ m. La distance moyenne entre les nanoparticules  $d_{BB}$  déduite de la distance inter-réticulaire  $d_{111}$  déterminée à l'aide du diffractogramme  $\theta$ -2 $\theta$  (Figure 43F) est de  $1,8 \pm 0,2$  nm et est donc similaire à celle obtenue précédemment.

**\*AgC<sub>10</sub>-toluène :** L'utilisation du toluène au lieu de l'hexane comme solvant de dépôt a un effet important sur la taille et la morphologie des supracristaux obtenus après évaporation du solvant (Figure 44A et E). Les supracristaux, obtenus pour des nanoparticules de tailles similaires (4,0 et 5,1 nm de diamètre), ont en effet une taille comprise entre 20 et 100  $\mu$ m soit jusqu'à 10 fois plus grande que celle obtenue avec l'hexane. Nous pouvons expliquer ce résultat en prenant en compte les températures d'ébullition des deux solvants. Le toluène ayant une température d'ébullition plus élevée que



l'hexane, la solution va s'évaporer plus lentement. Le temps de formation des supracristaux est donc augmenté ce qui entraîne une taille finale des supracristaux plus grande.



**Figure 44 :** (A), (B) et (E), (F) Images de MEB, (C), (G) clichés de SAXRD et (D), (H) diffractogrammes  $\theta$ - $2\theta$  correspondants aux supracristaux de nanoparticules  $AgC_{10}$  de 4,0 nm et 5,1 nm de diamètre respectivement, dispersées dans le toluène. En insert de (E) une image de MEB à plus fort grandissement.

Avec le toluène, les morphologies diffèrent selon la taille des nanoparticules (Figure 44A et E). Pour les nanoparticules d'argent de 4,0 nm de diamètre, nous observons la formation de supracristaux facettés de forme triangulaire et allongée (Figure 44A). Les supracristaux allongés ont une épaisseur de quelques  $\mu\text{m}$  et une longueur de plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$  (Figure 44B). Les supracristaux triangulaires et allongés présentent des craquelures qui sont dues à des tensions de surfaces induites par l'évaporation finale du solvant [NGO 2008]. Ces craquelures sont d'autant plus facilement observables que la taille des supracristaux est grande [NGO 2012].

Le cliché de diffraction X aux petits angles correspondant à cet échantillon présente des taches de diffraction de forte intensité et des anneaux de diffraction attribués à des supracristaux orientés aléatoirement sur le substrat. Nous avons indexé le diffractogramme selon une structure cfc, comme indiqué sur la Figure 44C. Les fortes intensités des taches de diffraction (111) et (220) suggèrent qu'une grande partie des supracristaux ont leur plan de base (111) ou (220) parallèle au substrat. Pour un arrangement cfc les faces (111) et (100) sont énergétiquement les plus stables. Nous les retrouvons pour les formes hexagonales ou triangulaires et pour la plupart des formes allongées (octogonale, pentagonale, rectangulaire...) [XIA 2009]. Ceci est en accord avec le MEB où nous observons des supracristaux triangulaires reposant sur leur plus grande face (111) (Figure 44A). Les supracristaux allongés sans géométrie particulière peuvent quant à eux être à l'origine de l'observation des taches de diffraction (220) mais aussi (111).

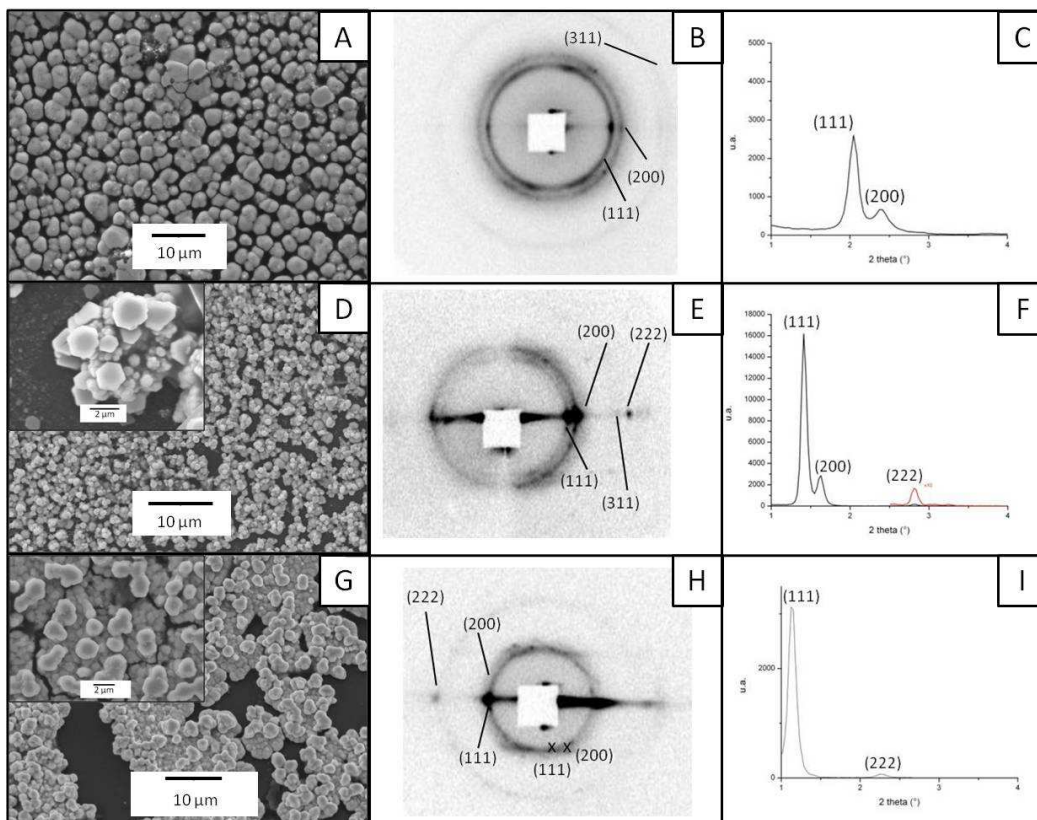
Nous déterminons à partir de la distance inter réticulaire  $d_{111}$  déterminée à l'aide du diffractogramme  $\theta$ - $2\theta$  (Figure 44D) une distance  $d_{\text{BB}}$  de  $1,9 \pm 0,2$  nm qui est donc similaire à celles obtenues précédemment.

Dans le cas des nanoparticules de 5,1 nm de diamètre, les supracristaux sont majoritairement de forme hexagonale (Figure 44E et F). Ils sont cependant plus grands, moins réguliers et plus morcelés que ceux observés avec l'hexane (Figure 43D) et certains présentent des craquelures. Le cliché de SAXRD associé montre uniquement des anneaux de diffraction (Figure 44G). Il correspond donc à une poudre de supracristaux en accord avec les images de MEB qui montrent des agglomérats de supracristaux et des supracristaux uniques de différentes orientations (Figure 44F).

Les positions des anneaux de diffraction sont caractéristiques d'une structure cfc. En tenant compte de l'incertitude expérimentale, nous n'observons pas d'évolution de la distance interparticule avec la taille (Figure 44H).

**\*AgC<sub>12</sub>-hexane :** Nous avons observé que les morphologies et les tailles des supracristaux évoluent avec la longueur de la chaîne d'alcanethiol. En effet, dans le cas de nanoparticules d'argent habillées de dodécane-thiol (notées AgC<sub>12</sub>), quel que soit leur diamètre (de 3,4 à 7,1 nm de diamètre), nous observons dans l'hexane la formation de petits supracristaux plus ou moins facettés et agglomérés (Figure 45A, D et G), dont la taille est inférieure ou égale à 2 μm et donc beaucoup plus petits que ceux observés pour AgC<sub>10</sub> dans les mêmes conditions (taille des nanoparticules et concentration de la solution déposée identiques).

Pour des particules de 3,4 nm, le cliché de SAXRD associé montre des anneaux de diffraction indexés selon une structure cfc (Figure 45B). Il indique clairement que les supracristaux n'ont pas d'orientation préférentielle. Il s'agit d'une poudre de supracristaux en accord avec l'image de MEB associée (Figure 45A). La distance  $d_{BB}$  est de  $1,9 \pm 0,2$  nm (Figure 45C) et est donc similaire aux distances mesurées dans les supracristaux d'AgC<sub>10</sub> bien que la longueur de chaîne alcanethiol habillant les nanoparticules soit plus grande (1,77 nm).



**Figure 45 :** (A), (D), (G) Images de MEB, (B), (E), (H) clichés de SAXRD et (C), (F), (I) diffractogrammes  $\theta$ - $2\theta$  correspondants aux supracristaux de nanoparticules AgC<sub>12</sub> de 3,4 nm, 5,0 nm et 7,1 nm de diamètre respectivement, dispersées dans l'hexane. En insert, des images de MEB à plus forts grossissements.

Pour des tailles de particules de 5,0 et 7,1 nm, les clichés de SAXRD présentent également des anneaux de diffraction mais aussi des taches indiquant des orientations préférentielles (Figure 45E et H). Pour les nanoparticules de 5,0 nm de diamètre, les fortes intensités des taches de diffraction (111) et (200) suggèrent qu'une grande partie des supracristaux cfc ont leur plan de base (111) ou (200) parallèle au substrat (Figure 45E). Sur l'image de MEB associée (Figure 45D), nous distinguons des supracristaux de forme hexagonale qui peuvent être à l'origine de ces taches. Pour les nanoparticules de 7,1 nm de diamètre, nous distinguons essentiellement la forte intensité de la tache de diffraction (111) indiquant que la plupart des supracristaux cfc ont leur plan de base (111) parallèle au substrat (Figure 45H). L'image de MEB associée montre des agglomérats compacts de petits supracristaux dont il est difficile de distinguer les formes exactes (Figure 45G).

En tenant compte des incertitudes expérimentales, pour les deux échantillons de nanoparticules de diamètre 5,0 et 7,1 nm, nous trouvons des distances  $d_{BB}$  de  $2,0 \pm 0,4$  nm et de  $2,3 \pm 0,4$  nm respectivement (Figure 45F et I) qui sont donc légèrement plus grandes que celles obtenues précédemment et en accord avec une augmentation de la longueur de la chaîne alcanethiol.

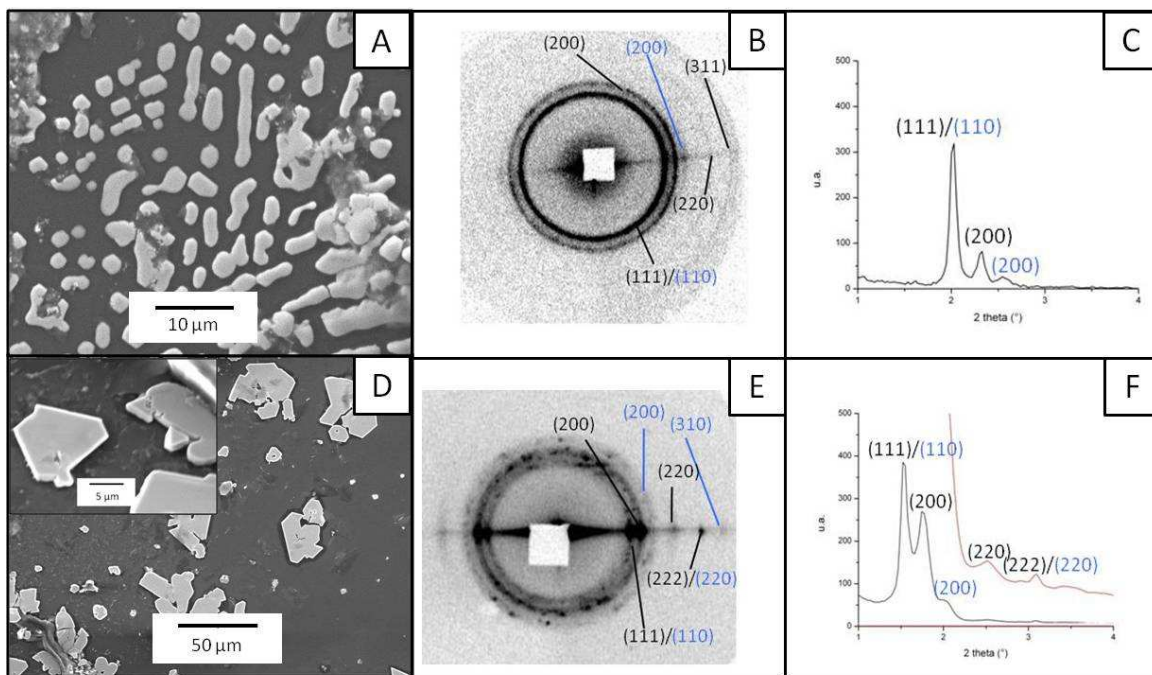
**\*AgC<sub>12</sub>-toluène :** Comme pour les nanoparticules AgC<sub>10</sub>, la taille des supracristaux de nanoparticules AgC<sub>12</sub> augmente lorsque le dépôt est effectué dans le toluène pour des tailles de nanoparticules de 3,4 et 5,0 nm de diamètre (Figure 45 A et D, Figure 46A et D). Sur les images MEB, les supracristaux apparaissent peu facettés avec des nanoparticules d'argent de 3,4 nm de diamètre (Figure 46A).

Le cliché de SAXRD associé présente plusieurs anneaux concentriques indexés selon un arrangement mixte cfc/cc comme indiqué sur la Figure 46B. Ceci suggère qu'il n'y a pas d'orientation préférentielle. Nous déterminons à partir de la distance inter réticulaire  $d_{111}$  (Figure 46C) une distance  $d_{BB}$  de  $1,9 \pm 0,2$  nm qui est similaire à celle obtenue avec l'hexane.

Pour des nanoparticules de 5,0 nm de diamètre, nous observons par MEB des supracristaux facettés de formes triangulaires plus ou moins tronquées et rectangulaires, dont les tailles varient de 5 à 50  $\mu$ m (Figure 46D). Le cliché de SAXRD correspondant montre des anneaux de diffraction ainsi que des taches de diffraction de forte intensité dues à l'existence de grands supracristaux, orientés aléatoirement par rapport au substrat (Figure 46E). Nous avons indexé le diffractogramme selon un arrangement mixte cfc/cc. Un anneau et une tache assez intenses ont pu clairement être indexés selon un arrangement cc. En associant les taches de diffraction de plus forte intensité aux taches (111) et (200) d'assemblages cfc, il est possible s'associer ces taches aux supracristaux de forme

triangulaires plus ou moins tronquées reposant sur leur plus grande face (insert Figure 46D). Il faut noter cependant que la tache (111) peut-être également une tache (110) d'un arrangement cc. Nous avons déterminé à partir de la distance inter réticulaire  $d_{111}$  (Figure 46F) une distance  $d_{BB}$  de  $2,2 \pm 0,4$  nm, similaire à celle obtenue avec l'hexane.

Il est à noter que cette méthode de dépôt n'a pas été utilisée pour former des supracristaux de nanoparticules de 7,1 nm dispersées dans le toluène car au-delà d'un diamètre de 6 nm, les nanoparticules d'argent qui sont stables dans le solvant de synthèse (oDCB) ne le sont plus dans le toluène. Elles précipitent très rapidement en formant des supracristaux (induisant une coloration verte de la solution).



**Figure 46 :** (A) et (D) Images de MEB, (B) et (E) clichés de SAXRD et (C) et (F) diffractogrammes  $\theta$ - $2\theta$  correspondants aux supracristaux de nanoparticules  $AgC_{12}$  de 3,4 nm et 5,0 nm de diamètre respectivement, dispersées dans le toluène.

Nous n'avons donc pas observé d'effet de la taille des nanoparticules sur la structure cristalline des supracristaux. Cette dernière dépend clairement de la longueur de la chaîne alcanethiol et du solvant. Seulement dans le toluène et pour des nanoparticules  $AgC_{12}$ , nous observons des arrangements mixtes cfc/cc (Tableau 5). Dans tous les autres cas que nous avons traités ( $AgC_{10}$  dans l'hexane et le toluène ou  $AgC_{12}$  dans l'hexane) nous avons des arrangements cfc. Par ailleurs, nous avons observé que l'utilisation du toluène induit une augmentation de la taille finale des supracristaux par rapport à l'hexane quelle que soit la taille des nanoparticules et la longueur de la chaîne alcanethiol les habillant. Ceci peut être attribué à un effet cinétique comme nous l'avons men-

tionné précédemment, mais aussi à la différence de solvatation des chaînes alcanethiol par l'hexane et le toluène. L'hexane est un très bon solvant des chaînes habillant les nanoparticules contrairement au toluène. En conséquence, les interactions entre les nanoparticules sont fortement modifiées. Des calculs théoriques sur les interactions entre particules en solution prenant en compte les interactions de van der Waals entre cœur métallique, l'énergie libre du mélange des ligands avec les molécules de solvant et la compression élastique des ligands, montrent que dans le toluène, les interactions sont plus attractives que dans l'hexane (où elles peuvent parfois être répulsives) favorisant l'agrégation en solution [GOUBET 2011].

Solvant	Longueur de chaîne alcanethiol	Diamètre des nanoparticules (nm)	Taille des supracristaux ( $\mu\text{m}$ )	$d_{\text{BB}}$ (nm)	Structure cristalline
Hexane	$\text{C}_{10}$	4,0	10	$1,9 \pm 0,2$	cfc
		5,1	2 à 10	$1,8 \pm 0,2$	cfc
Toluène	$\text{C}_{10}$	4,0	20 à 100	$1,9 \pm 0,2$	cfc
		5,1		$1,9 \pm 0,2$	cfc
Hexane	$\text{C}_{12}$	3,4	< 2	$1,9 \pm 0,2$	cfc
		5,0		$2,0 \pm 0,4$	cfc
		7,1		$2,3 \pm 0,4$	cfc
Toluène	$\text{C}_{12}$	3,4	2 à 10	$1,9 \pm 0,2$	cfc/cc
		5,0	5 à 50	$2,2 \pm 0,4$	cfc/cc

**Tableau 5 : Evolution de la structure cristalline et des distances bord à bord dans les supracristaux de nanoparticules d'argent synthétisées par réduction de sels métallo-organiques en fonction de la nature du solvant, de la longueur de chaîne alcanethiol, du diamètre des nanoparticules.**

Par la suite, nous allons essayer de comprendre comment se sont formés ces supracristaux et quels processus interviennent dans leur mécanisme de formation.

### II.1.2. Mode de croissance

Les supracristaux de nanoparticules d'argent sont obtenus en immergeant un substrat de HOPG dans la solution colloïdale. L'évaporation du solvant provoque ensuite une augmentation progressive de la concentration de la solution qui a pour conséquence d'induire une transition d'un état dispersé désordonné vers un état solide ordonné. Le



processus de formation des supracristaux à partir d'une solution colloïdale peut être décrit comme un processus de cristallisation [SIGMAN 2004]. En effet, nous pouvons supposer que la nucléation des supracristaux peut se faire de manière soit hétérogène sur le substrat soit de manière homogène dans la solution. Dans notre cas, les supracristaux se forment en solution et parfois aussi à partir du substrat avec l'hexane et le toluène, en accord avec nos observations par MEB et avec les clichés de SAXRD associés.

Les chaînes alcanethiol habillant les nanoparticules assurent la cohésion dans les supracristaux et leurs interactions avec le solvant peuvent ainsi jouer un rôle sur la croissance des supracristaux. Comme nous l'avons déjà évoqué, le potentiel d'interaction dans le toluène est attractif et va donc favoriser la formation des supracristaux en solution, comme cela a déjà été observé dans le cas de la croissance de supracristaux de nanoparticules d'or synthétisées par réduction du sel  $\text{ClAuPPh}_3$  [GOUBET 2011]. Cependant, dans le cas de l'hexane, les travaux de Goubet et al. montrent la formation de films de supracristaux de nanoparticules d'or, suggérant une croissance hétérogène couche par couche, contrairement à ce que nous avons observé. Ils attribuent ce résultat aux interactions entre particules moins attractives voire répulsives dans l'hexane. De plus, les supracristaux formés à une température de  $50^\circ\text{C}$ , à partir de nanoparticules d'argent synthétisées en micelles inverses, se présentent également sous la forme de films quel que soit le solvant (hexane ou toluène) et ils ont été attribués à une croissance hétérogène couche par couche [COURTY 2011]. Ceci nous conforte dans l'idée que le solvant n'est pas le seul responsable du mode de croissance des supracristaux de nanoparticules d'argent.

Pour expliquer cette différence de comportement, nous pouvons évoquer le rôle des impuretés. Bien qu'il s'agisse, pour l'or et l'argent, de synthèse par réduction de sel métallo-organique, les protocoles de synthèse ne sont pas identiques et le sel d'or est commercial, contrairement aux différents sels d'argent utilisés dans ce travail qui ont été synthétisés au laboratoire (cf. chapitre 2). Le rôle des impuretés sur la cristallisation est bien connu mais reste peu étudié pour les solutions colloïdales. Cacciuto et al. ont réalisé des simulations numériques de type Monte-Carlo, afin de déterminer l'influence de la taille de « nano-saleté » sur la cristallisation dans ce type de solution [CACCIUTO 2004]. Cette étude suggère que lorsque la taille des impuretés est inférieure à dix fois la taille des particules, elles vont être incorporées dans le cristal qui va ensuite croître autour. Si les impuretés sont plus larges, elles ne vont plus être incorporées dans le cristal mais vont jouer le rôle de catalyseur de la cristallisation. De très petits nucléi apparaissent sur les impuretés et vont croître radialement à leur surface. La courbure de cette surface fait qu'il est difficile pour cette structure de rester accrochée. Le nucléi va donc se détacher et ayant atteint la taille critique, il ne va pas se redisperser mais va poursuivre sa croissance dans la solution. Une fois le nucléi détaché, l'impureté est à nouveau dis-

ponible pour produire de nouveaux nucléi. Le nombre de cristaux formé est par conséquent plus important que le nombre d'impuretés. La présence d'impuretés, sites de nucléation potentiels peut donc expliquer la croissance en solution observée dans les cas que nous avons étudiés, et ce quelle que soit la nature des solvants.

### II.1.3. Morphologie spécifique

En terme de morphologie, le cas d'AgC<sub>10</sub> dans l'hexane est remarquable par la présence d'hexagones réguliers dont la taille maximale est d'une dizaine de micromètres, recouvrant une grande partie du substrat (Figure 43A et D). Compton et Osterloh détaillent le mécanisme complet de formation de cette morphologie [COMPTON 2007].

Les nucléi formés se trouvent sous la forme de « framboise » (Figure 47). La croissance consécutive transforme les clusters en tétraèdres tronqués. La taille des supracristaux continue d'augmenter, la croissance continuant selon les directions [111] et [100]. Ils précipitent et continue de croître de façon hétérogène sur le substrat. L'accès étant bloqué par le dessous, la croissance continue uniquement sur le dessus et les côtés, transformant les tétraèdres tronqués en morphologies hexagonales plates.

La grande majorité des supracristaux hexagonaux que nous avons observés ont en effet leur plus grande face (111) parallèle au substrat (Figure 43A). Quelques supracristaux échappent à cette règle et sont posés sur une tranche (repérés par des flèches blanches sur la Figure 43G). Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, dans ce cas, les supracristaux épousent les défauts du substrat, ce qui indique une croissance hétérogène à partir du substrat.

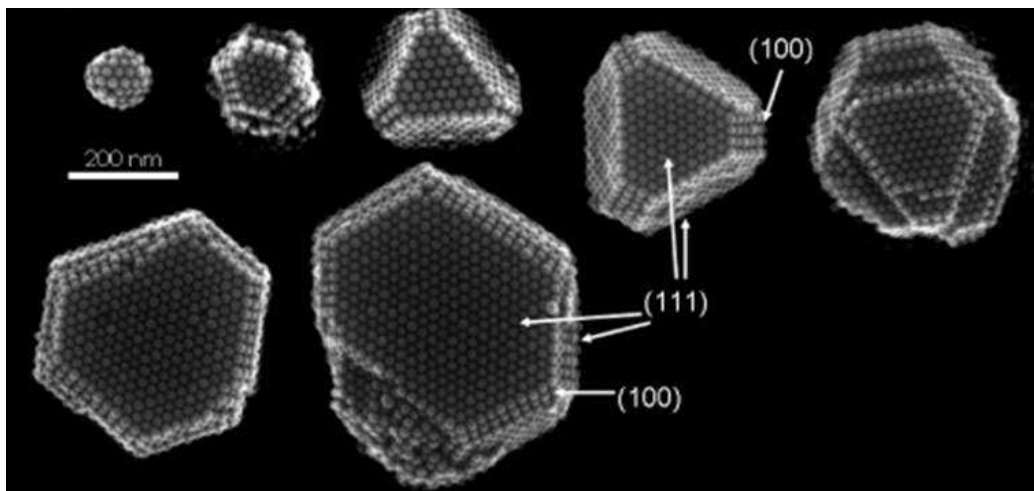


Figure 47 : Images de MEB montrant les différentes étapes de formation des supracristaux de nanoparticules de forme hexagonale d'après [COMPTON 2007].

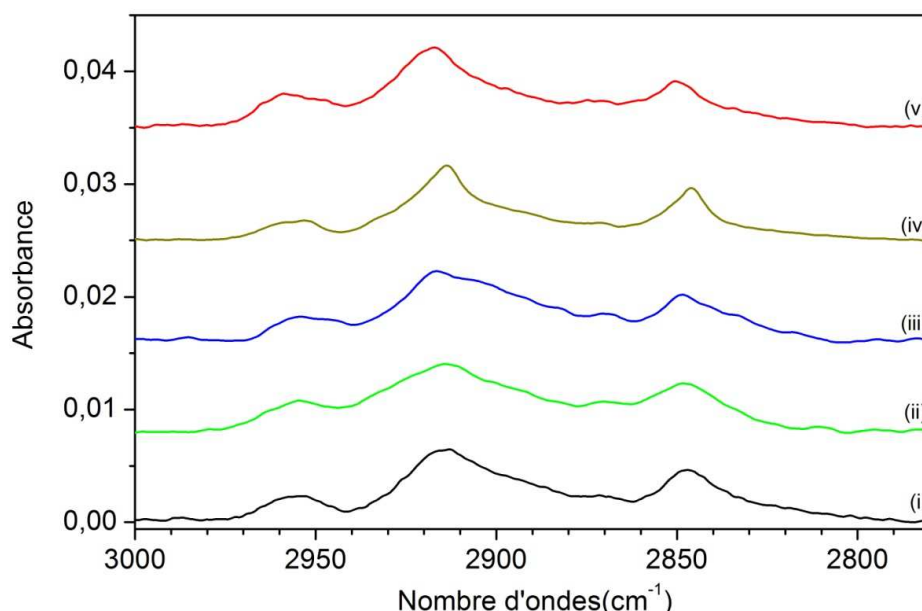


Avec les nanoparticules  $\text{AgC}_{12}$  dispersées dans l'hexane, les résultats obtenus par MEB et SAXRD suggèrent également une croissance en solution des supracristaux, mais ces derniers sont de forme géométrique moins bien définie et plus petits en taille pour des tailles de nanoparticules similaires. Ceci peut-être attribué à une diminution de l'énergie d'attraction entre particule lors que la longueur de chaîne augmente.

#### II.1.4. Structure cristalline des supracristaux

Nous allons à présent discuter de la structure cristalline des supracristaux obtenus pour différentes tailles de nanoparticules d'argent, de longueurs de chaîne alcanethiol ( $\text{C}_{10}$  et  $\text{C}_{12}$ ) et différents solvants (hexane et toluène). Comme nous l'avons mentionné précédemment, nous n'avons pas observé d'effet de la taille des nanoparticules d'argent sur la structure cristalline des supracristaux quelle que soit la longueur de chaîne alcanethiol.

Les spectres infrarouge des supracristaux de nanoparticules  $\text{AgC}_{12}$  obtenus pour différentes tailles indiquent une grande densité de thiols dans les supracristaux quelle que soit la taille des nanoparticules (Figure 48). Nous observons en effet un décalage en fréquence important du mode  $\text{CH}_2$  antisymétrique  $\Delta\nu_a(\text{CH}_2) = 12 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  par rapport aux thiols libres en solution, pour des tailles des nanoparticules comprises entre 3,4 et 5,8 nm (Tableau 6).



**Figure 48 :** Spectres infrarouge des supracristaux de nanoparticules d'argent habillées de dodécane-thiol de (i) 3,4 nm, (ii) 4,0 nm, (iii) 4,6 nm, (iv) 5,3 nm et (v) 5,8 nm, obtenus par dépôt de gouttes d'une solution concentrée sur un miroir.

L'incertitude sur les positions provient essentiellement du fait que les bandes sont larges. Ce décalage est identique à celui observé pour des monocouches d'alcanethiols compactes assemblées sur un substrat plan [PORTER 1987] et est en faveur d'un arrangement compact de type cfc des nanoparticules dans les supracristaux en accord avec les calculs de Korgel et al. [KORGEL 1998]. Ces derniers montrent en effet que le volume spécifique occupé par un dodécane-thiol dans une structure cfc est proche de celui d'une monocouche assemblée sur un substrat. Des décalages similaires en fréquences du mode CH<sub>2</sub> antisymétrique pour les supracristaux AgC<sub>10</sub> ont été observés et vont donc dans le sens de structures compact cfc pour les supracristaux.

Assignation	C <sub>12</sub> libre	3,4 nm	4,0 nm	4,6 nm	5,3 nm	5,8 nm
v <sub>a</sub> (CH <sub>2</sub> )	2927,7	2914,0 (-13,7)	2913,2 (-14,5)	2917,0 (-10,7)	2916,3 (-11,4)	2913,7 (-14,0)
v <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> )	2854,6	2847,1 (-7,5)	2848,0 (-6,6)	2849,0 (-5,6)	2846,5 (-8,1)	2850,3 (-4,3)

**Tableau 6 : Positions (en cm<sup>-1</sup>) des modes d'étirement asymétrique et symétrique des groupements méthylène observées sur le spectre d'absorption IR du dodécane-thiol libre et des supracristaux de nanoparticules d'argent habillées de C<sub>12</sub>. Les décalages en fréquence notés entre parenthèse sont calculés par rapport au dodécane-thiol libre.**

Ceci est en accord avec nos résultats de SAXRD qui indiquent généralement des structures compactes cfc pour les supracristaux et parfois mixte cfc/cc. Ces dernières ne sont pas incompatibles avec une forte densité de thiols. Ces résultats ne sont pas totalement concordant avec ceux obtenus à partir des nanoparticules synthétisées en micelles inverses (MI) (Tableau 7).

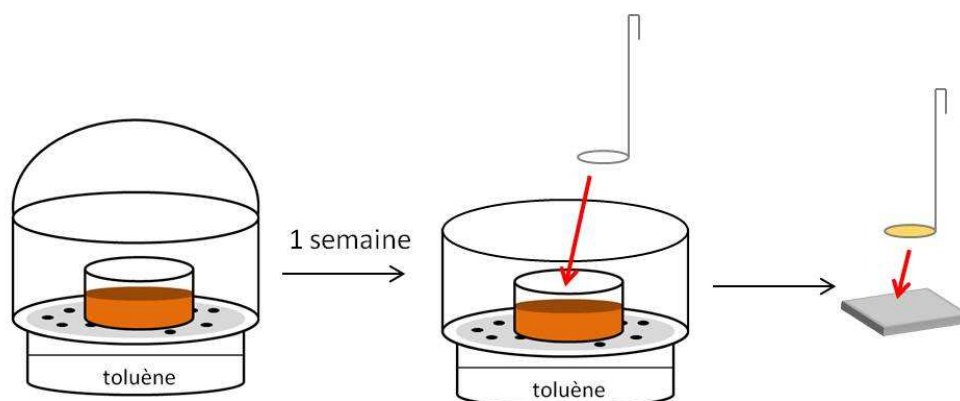
En effet si pour C<sub>10</sub>, nous observons également des arrangements cfc pour une température de dépôt de 50° C, pour C<sub>12</sub>, nous observons des différences. Via les MI, des supracristaux cc sont obtenus avec l'hexane et le toluène, alors que notre travail montre des supracristaux cfc avec l'hexane et cfc/cc avec le toluène. Comme nous l'avons déjà mentionné dans le paragraphe précédent le mode de croissance des supracristaux n'est pas le même dans les deux systèmes et pourrait être à l'origine de la différence de structure cristalline observée. Cependant comme pour les résultats obtenus via les nanoparticules AgC<sub>12</sub> synthétisées en MI, nous observons uniquement des arrangements cfc pour une température de dépôt de 25° C. Ceci confirme le rôle de la température dans la transition cfc vers cc [COURTY 2011].

Solvant	Longueur de chaîne alcanethiol	Diamètre des nanoparticules (nm)	Taille des supracristaux ( $\mu\text{m}$ )	$d_{\text{BB}}$ (nm)	Structure cristalline
Hexane	C <sub>12</sub>	5,0	Films	$2,7 \pm 0,2$	cc
Toluène				$2,5 \pm 0,2$	cc
Hexane	C <sub>10</sub>	5,0	Films	$2,3 \pm 0,2$	cfc
Toluène				$2,3 \pm 0,2$	cfc

**Tableau 7 : Evolution de la structure cristalline et des distances bord à bord dans les supracristaux de nanoparticules d'argent, synthétisées par voie micellaire inverse, en fonction de la nature du solvant et de la longueur de chaîne alcanethiol.**

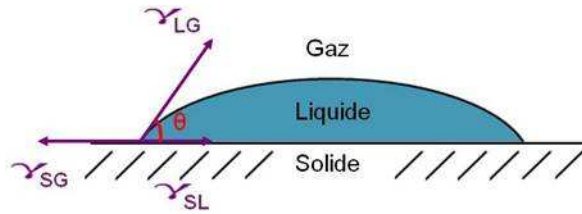
## II.2. Dépôt du film de nanoparticules d'argent formé à l'interface toluène/air saturé en toluène sur un substrat

Dans cette méthode, les nanoparticules d'argent habillées de C<sub>10</sub> et C<sub>12</sub>, de 4,5 à 6,0 nm de diamètre, sont dispersées dans le toluène. 5 mL de cette solution de nanoparticules d'argent ( $2 \cdot 10^{-3}$  mol/L) sont placés dans un mini-cristalliseur sous une atmosphère saturée en toluène, à l'équilibre thermodynamique. En quelques jours, un film fin et brillant, à l'apparence d'un miroir, apparaît à la surface de la solution. Il est caractéristique de l'organisation des nanoparticules d'argent à l'interface toluène/air saturé en toluène. Progressivement, le film s'étend, les nanoparticules étant très mobiles à l'interface [RAO 2008]. L'inconvénient de cette méthode est le temps nécessaire à la formation de ce film qui est au minimum d'une semaine.



**Figure 49 : Schéma représentatif du montage expérimental et des différentes étapes pour le dépôt par interface.**

Le prélèvement de ce film est ensuite réalisé à l'aide d'un anneau de tungstène, approché progressivement de la surface. Une fois proche, la solution monte par capillarité dans l'anneau et peut être déposée sur un substrat. Le film déposé via l'anneau de tungstène est composé de nanoparticules et de solvant (toluène). Nous allons montrer que, dans ces conditions, le mouillage du substrat par le toluène a un rôle prépondérant sur la morphologie des supracristaux de nanoparticules d'argent obtenus après évaporation du solvant.

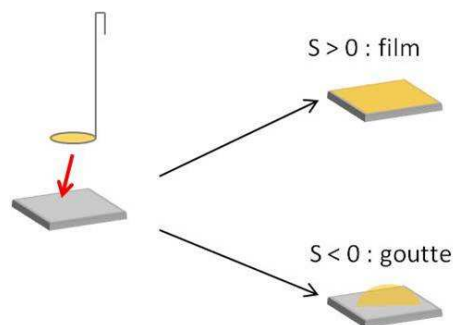


**Figure 50 : Angle de contact et mouillage.**

La qualité du mouillage d'un liquide sur un substrat solide est le degré d'étalement du liquide sur ce solide. On parle de mouillage total lorsque le liquide s'étale totalement, et de mouillage partiel lorsque le liquide forme une goutte sur le solide. Le type de mouillage (total ou partiel) est déterminé par le signe du coefficient d'étalement noté  $S$ .

$$S = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad (7)$$

Avec  $\gamma_{SG}$ : tension interfaciale du substrat nu,  $\gamma_{SL}$  celle du substrat recouvert de liquide et  $\gamma_{LG}$  celle du liquide avec la phase gaz.



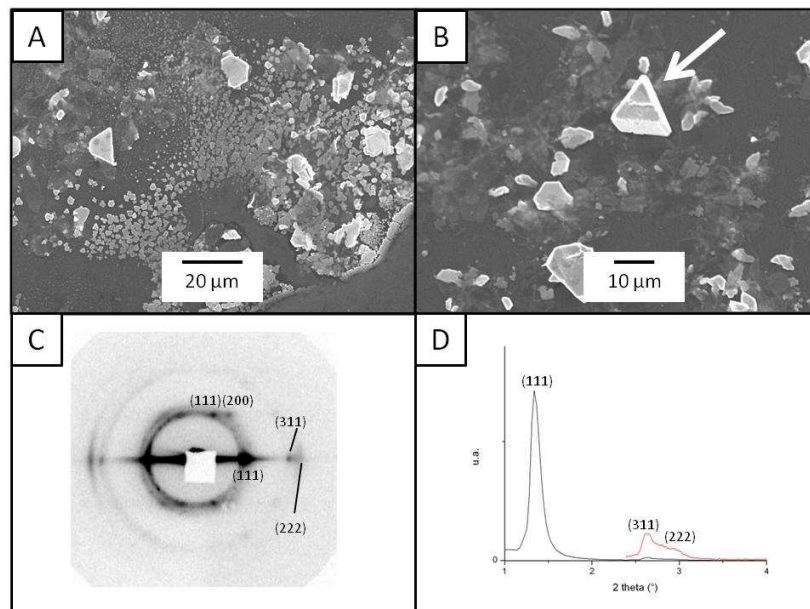
**Figure 51 : Schéma représentatif du mouillage total et mouillage partiel du substrat par le film formé à l'interface toluène/air saturé en toluène.**

Lorsque le coefficient d'étalement  $S$  est positif, le liquide s'étale jusqu'à former un film. On parle de mouillage total. L'angle de contact est alors nul. À l'inverse, lorsque le coefficient d'étalement est négatif, le liquide se rétracte et forme une goutte. On parle de mouillage partiel. L'angle de contact (Figure 50) résulte alors de l'équilibre des tensions de surfaces et est donné par la loi de Young :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (8)$$

La forme d'une goutte déposée sur un solide dépend de l'angle de contact et de sa taille. Si le rayon de la goutte est inférieur à la longueur capillaire, la goutte est une calotte sphérique dont la taille est fixée par le volume et l'angle de contact. A plus grande échelle, la goutte est aplatie par la gravité et a la forme d'une flaque.

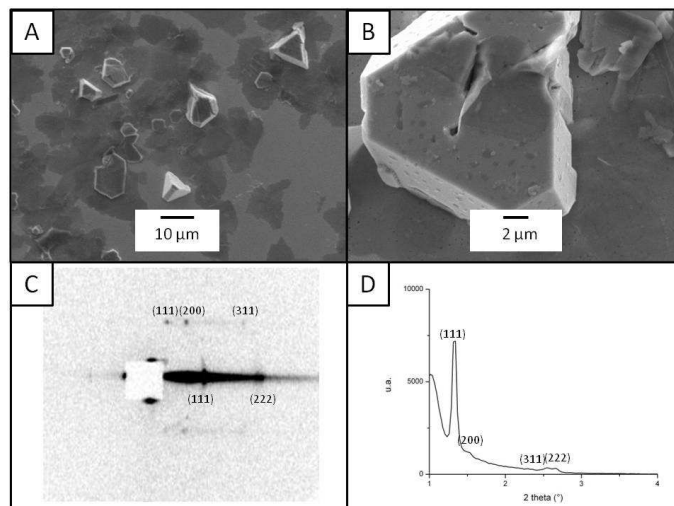
Ainsi lors du dépôt du film de nanoparticules formé à l'interface toluène /air saturée en toluène, en raison de la présence de toluène dans le film, nous avons observé que ce dernier s'étale plus ou moins en fonction de la nature du substrat de dépôt (Figure 51). Ceci va entraîner une modification de la morphologie des supracristaux de nanoparticules d'argent obtenus après évaporation du solvant.



**Figure 52 : (A) et (B) Images de MEB et (C) cliché de SAXRD et (D) diffractogramme correspondants aux supracristaux obtenus par dépôt sur un substrat de HOPG du film de nanoparticules de nanoparticules  $AgC_{12}$  (6,0 nm de diamètre) formé à l'interface toluène/air saturé en toluène.**

Les différents substrats étudiés sont HOPG, Au et ITO. La valeur de l'angle de contact avec l'eau est un bon indicateur de la relative hydrophobicité ou hydrophilicité des substrats. L'hydrophobicité augmente avec l'angle de contact [ARKLES 2006]. Les angles de contact avec l'eau sont de  $65 \pm 5^\circ$  [ABDELSALAM 2005; ARKLES 2006],  $74 \pm 2^\circ$  [BESBES 2006] et  $81 \pm 4^\circ$  [CARRILLO 2003] pour Au, ITO et HOPG respectivement. Ceci suggère différentes qualités du mouillage par le toluène de ces substrats.

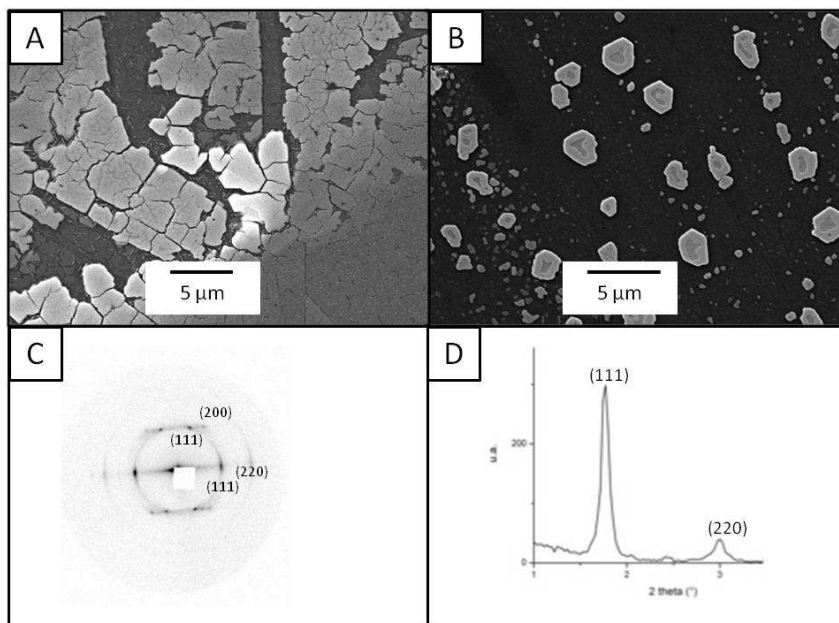
En effet sur HOPG, après dépôt d'un film de nanoparticules  $\text{AgC}_{12}$  (6,0 nm de diamètre) formé à l'interface, nous observons que le film s'étale sur tout le substrat. Dans ce cas, après évaporation du solvant, une grande partie du substrat est recouverte d'un film 3D (d'épaisseur environ 500 nm) et de quelques supracristaux uniques (taille moyenne 10  $\mu\text{m}$ ), bien facettés, de formes hexagonales et triangulaires plus ou moins tronquées (Figure 52A et B). Les supracristaux sont formés de l'empilement de plusieurs centaines de couches de nanoparticules comme le montre la Figure 52B, sur laquelle par exemple nous mesurons une épaisseur d'environ 7  $\mu\text{m}$  pour le supracristal indiqué par une flèche. Le cliché de diffraction X aux petits angles est caractéristique d'arrangements cfc (Figure 52C). Les fortes intensités des taches de diffraction (111) et (311) suggèrent qu'une grande partie des supracristaux ont leur plan de base (111) ou (311) parallèle au substrat. Les taches de diffraction observables dans les anneaux indiquent la présence de supracristaux de grande taille, en accord avec les images MEB (Figure 52B). La distance moyenne entre les nanoparticules (distance bord à bord) notée  $d_{\text{BB}}$ , déduite de la distance inter-réticulaire  $d_{111}$ , déterminée à l'aide du diffractogramme  $\theta$ - $2\theta$  (Figure 52D) est de  $1,9 \pm 0,2$  nm.



**Figure 53 :** (A) et (B) Images de MEB et (C) cliché de SAXRD et (D) diffractogramme correspondants aux supracristaux obtenus par dépôt sur un substrat d'or du film de nanoparticules de nanoparticules  $\text{AgC}_{12}$  (6,0 nm de diamètre) formé à l'interface toluène/air saturé en toluène.

Si nous déposons cette même interface sur un substrat d'or, le film se rétracte et forme une goutte. Après évaporation du solvant, nous observons des supracristaux isolés bien facettés de formes hexagonales ou triangulaires plus ou moins tronquées (plus nombreux que sur HOPG) reposant sur un film fin correspondant à l'empilement de 2 à 3 couches de nanoparticules (Figure 53A et B). Leur taille moyenne est de 10  $\mu\text{m}$  et leur épaisseur est variable (jusqu'à 10  $\mu\text{m}$ ).

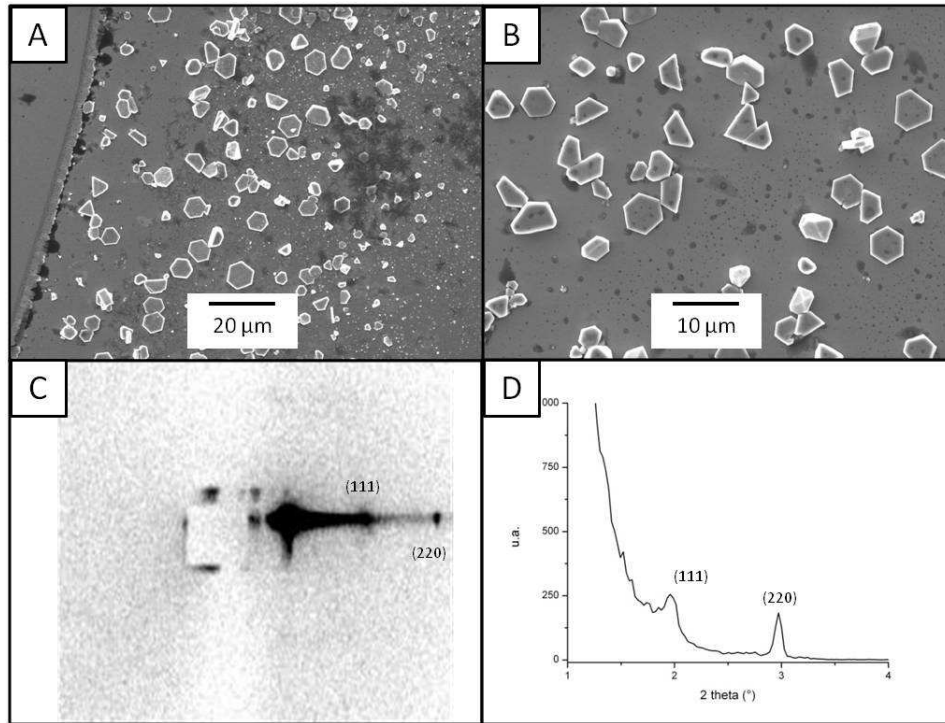
Le cliché de diffraction X aux petits angles correspondant à cet échantillon présente des taches de diffraction et des anneaux de diffraction de très faible intensité, attribués à des supracristaux orientés aléatoirement sur le substrat (Figure 53C). Nous avons indexé le diffractogramme selon une structure cfc comme indiqué sur la Figure 53C. La forte intensité de la tache de diffraction (111) suggère qu'une grande partie des supracristaux ont leur plan de base (111) parallèle au substrat. La distance bord à bord déduite du diffractogramme  $\theta$ - $2\theta$  (Figure 53D) est de  $1,7 \pm 0,2$  nm soit inférieure à celle obtenue précédemment sur HOPG ( $1,9 \pm 0,2$  nm) (Figure 52D).



**Figure 54 :** (A) et (B) Images de MEB et (C) cliché de SAXRD et (D) diffractogramme correspondants aux supracristaux obtenus par dépôt sur un substrat de HOPG du film de nanoparticules de nanoparticules  $\text{AgC}_{10}$  (4,5 nm de diamètre) formé à l'interface toluène/air saturé en toluène.

Nous avons par la suite réalisé un dépôt de film de nanoparticules  $\text{AgC}_{10}$  (4,5nm de diamètre) formé à l'interface sur un substrat de HOPG. Comme précédemment, le film s'étale sur le substrat. Nous observons alors par MEB la formation de films 3D épais (environ 500 nm) et de petits supracristaux ( $<5\mu\text{m}$ ) plus ou moins bien facettés

(Figure 54A et B). Par diffraction des rayons X aux petits angles, nous déterminons que les nanoparticules sont organisées en réseau cfc (Figure 54C). La distance bord à bord,  $d_{BB}$ , déduite du diffractogramme  $\theta$ - $2\theta$ , est de  $1,8 \pm 0,2$  nm (Figure 54D) similaire à celle obtenue précédemment avec des nanoparticules  $AgC_{12}$ .



**Figure 55 : (A) et (B) Images de MEB et (C) cliché de SAXRD et (D) diffractogramme correspondants aux supracristaux obtenus par dépôt sur un substrat d'ITO du film de nanoparticules de nanoparticules  $AgC_{12}$  (4,5 nm de diamètre) formé à l'interface toluène/air saturé en toluène.**

Nous avons ensuite déposé cette même interface sur un substrat d'ITO (pour « indium tin oxide » en anglais). Comme pour l'or, après dépôt, le film se rétracte et nous observons, après évaporation du solvant, des supracristaux uniques très bien facetés reposant sur un film fin correspondant à l'empilement de 2 à 3 couches de nanoparticules (Figure 55A et B). Ces supracristaux sont clairement en plus grand nombre sur ITO que sur HOPG et sur or.

Le cliché de SAXRD correspondant à cet échantillon est très peu intense et nous observons seulement deux taches de diffraction (Figure 55C). Dans ces conditions, il nous est impossible de déterminer la structure cristalline des arrangements 3D de nanoparticules d'argent. Etant donné que nous avons toujours observé une structure cfc pour l'ensemble des dépôts par interface et immersion à température ambiante, nous avons indexé les deux taches de diffraction observables aux plans (111) et (220), d'un réseau



cfc. De plus, les morphologies observées (hexagonales ou triangulaires) sont en accord avec ce type de structure cristalline (Figure 55A et B).

La distance moyenne bord à bord entre les nanoparticules, déduite de la distance inter-réticulaire  $d_{111}$ , déterminée à l'aide du diffractogramme  $\theta$ - $2\theta$  (Figure 55D) est de  $1,5 \pm 0,2$  nm. Elle est nettement inférieure à celle mesurée précédemment sur HOPG pour  $\text{AgC}_{10}$  ( $d_{\text{BB}}=1,8 \text{ nm} \pm 0,2$ ) et celle obtenue dans le cas d'un dépôt par immersion de nanoparticules de taille similaire dispersées dans le toluène et déposées sur HOPG.

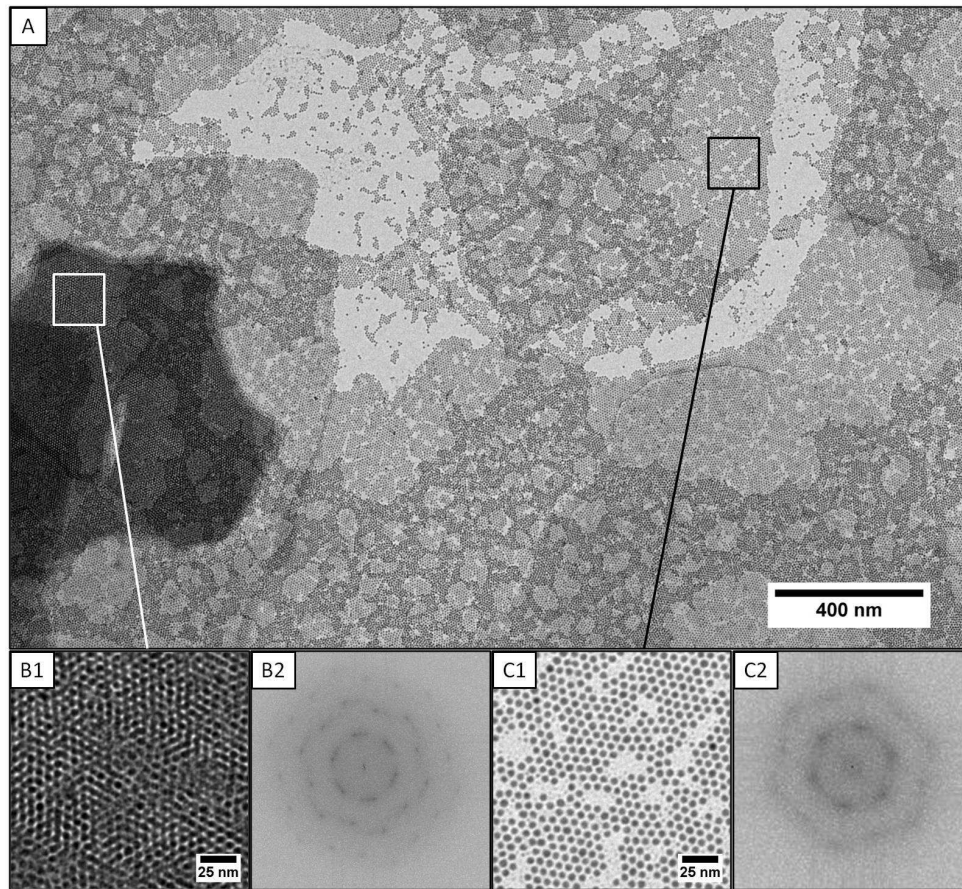
Ces résultats montrent qu'en fonction des propriétés du mouillage du substrat, différentes morphologies de supracristaux de nanoparticules d'argent peuvent être obtenues (Tableau 8).

Substrat	Longueur de chaîne alcanethiol	Diamètre des nanoparticules (nm)	Taille et morphologie des supracristaux	$d_{\text{BB}}$ (nm)	Structure cristalline
HOPG	$\text{C}_{12}$	6,0	10 $\mu\text{m}$ (hexagones) et films	$1,9 \pm 0,2$	cfc
Or			10	$1,7 \pm 0,2$	cfc
HOPG	$\text{C}_{10}$	4,5	10 $\mu\text{m}$ (hexagones et triangles) et films	$1,8 \pm 0,2$	cfc
ITO			2 à 10	$1,5 \pm 0,2$	cfc

**Tableau 8 : Evolution de la distance bord à bord, de la taille, de la morphologie et de la structure cristalline dans les supracristaux de nanoparticules d'argent, synthétisées par réduction de sels métallo-organiques, en fonction du substrat et de la longueur de chaîne alcanethiol.**

Nous observons ainsi des supracristaux uniques très bien facettés en grand nombre sur Au et ITO alors que sur HOPG nous avons majoritairement des films. Ceci suggère que ces supracristaux uniques bien facettés ne sont pas formés à l'interface toluène /air saturé en toluène. Dans ce cas, cela implique leur formation en un temps très court lors de l'évaporation du solvant (en quelques minutes). Nous avons déposé le film de nanoparticules  $\text{AgC}_{10}$  (4,5 nm de diamètre) formé à l'interface sur une grille de MET recouverte de carbone amorphe (Figure 56A) déposée sur un papier absorbant, qui draine le solvant. Dans ce cas, nous n'observons pas de supracristaux uniques bien facettés, mais seulement la formation d'un dépôt composé à la fois de multicouches (Figure 56B1) et de monocouches (Figure 56C1) ordonnées sur longue distance (les TF correspondantes (Figure 56B2 et C2) montrent jusqu'à trois ordres). Ceci conforte l'idée que

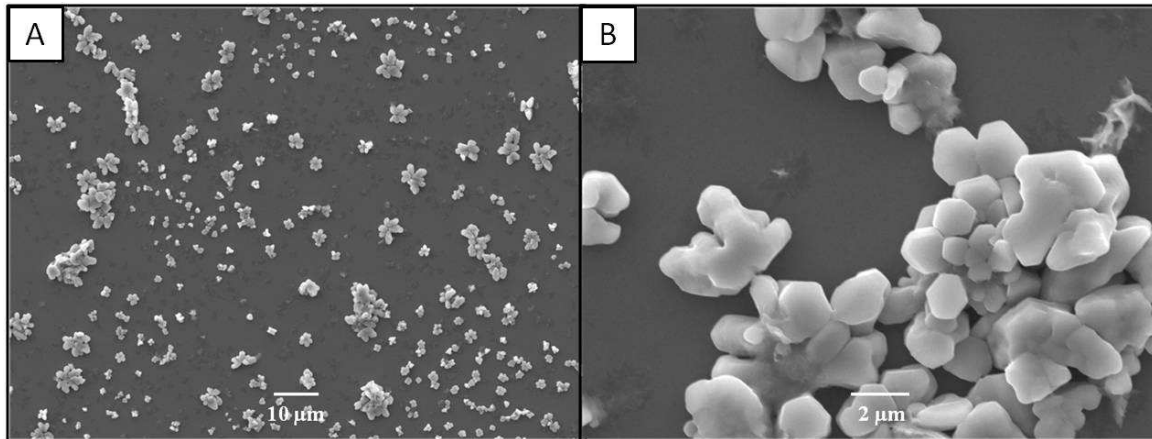
les supracristaux uniques facettés se forment après dépôt du film formé à l'interface sur le substrat et durant l'évaporation du solvant.



**Figure 56 :** (A) Image de MET d'un dépôt d'interface de nanoparticules  $AgC_{10}$  (4,5 nm de diamètre) sur une grille de MET recouverte de carbone amorphe et déposée sur du papier filtre. Images de MET à plus fort grandissement (B1) d'organisation 3D et (C1) de monocouche et (B2) et (C2) les TF correspondantes.

Néanmoins après un dépôt de gouttes sur un substrat d'ITO de la solution de nanoparticules  $AgC_{10}$ , nous observons un dépôt très différent de celui obtenu par dépôt du film formé à l'interface. Des amas de supracristaux plus ou moins bien facettés et de plus petite taille sont observés sur tout le substrat (Figure 57A et B).

Ceci montre que l'étape de croissance du film de nanoparticules à l'interface est primordiale dans la formation de ces supracristaux uniques. Dans l'avenir, il serait intéressant de suivre par microscopie environnementale la formation du film de nanoparticules d'argent formé à l'interface [PARK 2012]. Ceci nous permettrait de mieux le caractériser (épaisseur, distance interparticule) et de mieux comprendre la formation des supracristaux après dépôt sur un substrat et évaporation du solvant.



**Figure 57 :** (A) Image de MEB des amas de supracristaux de nanoparticules  $AgC_{10}$  (4,5 nm de diamètre), obtenus par dépôt de gouttes de solution sur un substrat d'ITO. (B) Un plus fort grandissement.

L'obtention de supracristaux uniques de nanoparticules d'argent de forme géométrique bien définie sur l'ITO, substrat conducteur et transparent dans le domaine du visible, permet d'envisager des applications de microscopie de photoémission d'électrons (PEEM) et microscopie électronique à basse énergie (LEEM), techniques de choix pour la cartographie spatiale du champ proche optique via l'émission d'électrons [HRELESCU 2011].

## CHAPITRE 5

# Spectroscopie Raman appliquée aux nanoparticules d'argent

Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps, le principe général de la diffusion Raman et son application à l'étude des nanocristaux. Nous introduisons la notion de Raman résonnant en évoquant le rôle primordial joué par l'excitation du plasmon de surface dans le processus de diffusion inélastique de la lumière par les nanoparticules métalliques. Nous reportons ensuite l'étude par diffusion Raman à basse fréquence de l'effet de la cristallinité des nanoparticules d'argent sur leurs vibrations acoustiques. La comparaison des fréquences mesurées aux fréquences théoriques nous permet d'assigner les bandes observées aux différents modes de vibration. Enfin, nous introduisons la notion de diffusion Raman exaltée en surface (SERS). Nous montrons que les nanoparticules d'argent organisées à 2D et 3D ont une activité SERS remarquable.

### I. La diffusion Raman

La diffusion Raman est un phénomène physique, mis en évidence expérimentalement en 1928 par le physicien indien C.V. Raman (prix Nobel de physique en 1930). Il est le premier à s'intéresser au phénomène de diffusion inélastique de la lumière avec la matière.

L'effet Raman peut être traité de façon simplifiée par la mécanique classique. Lorsqu'un cristal est excité par une onde électromagnétique, les électrons se déplacent par rapport au noyau de l'atome créant un moment dipolaire électrique. La réponse du système de charges va alors être dictée par la susceptibilité diélectrique  $\chi$  du milieu qui

détermine la capacité du cristal à se déformer sous l'effet du champ électrique  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  de la lumière incidente.

La polarisation  $\vec{P}(\vec{r}, t)$ , à la position  $\vec{r}$  et au temps  $t$ , est définie à partir du tenseur de susceptibilité  $\chi(\vec{r}, t)$  et de  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  :

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \chi \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (9)$$

Le mouvement des atomes autour de leur position d'équilibre, c'est-à-dire les vibrations du réseau atomique, module la susceptibilité diélectrique  $\chi$ . Si nous considérons que les vibrations dans un cristal sont des ondes planes  $\vec{u}(\vec{r}, t)$ , de fréquence  $\Omega$  et de vecteur d'onde  $\vec{q}$ , cette dépendance peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\chi(\vec{r}, t) = \chi_0 + \left( \frac{\partial \chi(\vec{r}, t)}{\partial \vec{u}(\vec{r}, t)} \right)_0 \vec{u}(\vec{r}, t) \quad (10)$$

$$\text{avec } \vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{u}_0 \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \Omega t)$$

Le champ électrique incident, sous la forme d'une onde plane électromagnétique de vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  et de fréquence  $\omega_i$  s'écrit :

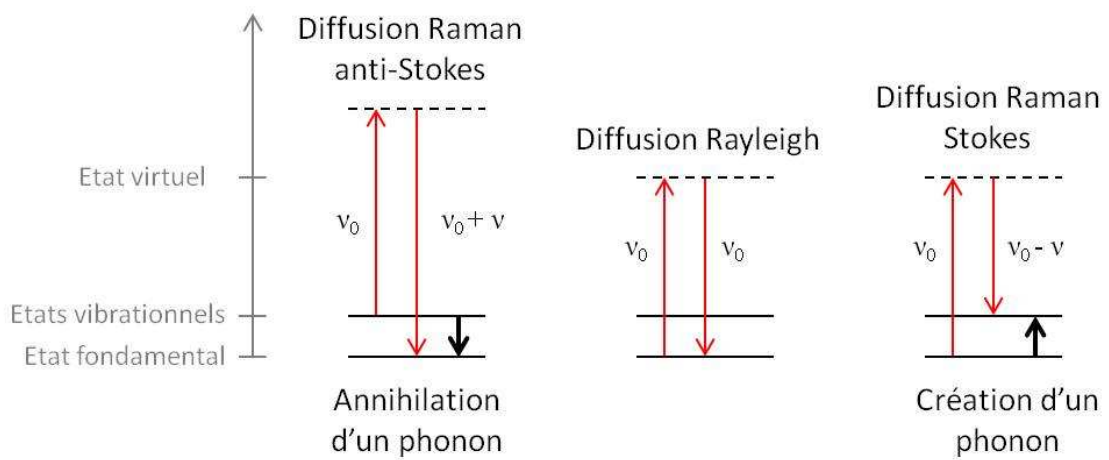
$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \quad (11)$$

La combinaison des équations (9), (10) et (11) permet d'expliciter la polarisation sous la forme :

$$\begin{aligned} \vec{P} = & \varepsilon_0 \chi_0 \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \\ & + \frac{\varepsilon_0 \vec{E}_0 \cdot \vec{u}_0}{2} \left( \frac{\partial \chi}{\partial \vec{u}} \right)_0 (\cos[(\vec{k}_i + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i + \Omega)t] \\ & + \cos[(\vec{k}_i - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i - \Omega)t]) \end{aligned} \quad (12)$$

Ainsi, l'interaction d'un rayonnement électromagnétique de fréquence  $\omega_i$  avec un échantillon moléculaire donne lieu à trois types d'émissions, correspondant aux différents termes de l'équation. Le premier terme correspond à une collision élastique ne comportant aucun échange d'énergie. Le rayonnement diffusé a la même fréquence que le rayonnement incident  $\omega_i$ . Ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. Le second terme correspond à des collisions inélastiques et sont symétriques de part et d'autre de la

fréquence incidente. L'énergie peut être transférée du photon incident à la molécule sondée, de sorte qu'un photon soit alors diffusé avec une fréquence plus basse. C'est la diffusion Raman Stokes ( $\omega_i - \Omega$ ), qui génère la vibration de la molécule. Dans le cas inverse, l'énergie est transférée de la molécule au photon, de sorte que le rayonnement diffusé soit de plus haute fréquence. C'est la diffusion Raman anti-Stokes ( $\omega_i + \Omega$ ), qui génère l'annihilation d'une vibration. L'approche classique prédit la même intensité pour la diffusion Raman Stokes et anti-Stokes. Expérimentalement, la diffusion Stokes est plus intense que la diffusion anti-Stokes. Ceci peut être décrit par une approche quantique du phénomène qui ne sera pas détaillée ici.



**Figure 58 : Représentation énergétique des diffusions Stokes, Rayleigh et anti-Stokes.**

L'approche classique simple permet de mettre en lumière les lois de conservation qui régissent la diffusion Raman dans un cristal : la conservation de l'énergie et la conservation du vecteur d'onde permise par la symétrie de translation du cristal.

$$\omega_i = \omega_d \pm \Omega \quad \text{et} \quad \vec{k}_i = \vec{k}_d \pm \vec{q} \quad (13)$$

$\omega_i$  et  $\vec{k}_i$  caractérisent le rayonnement incident,  $\omega_d$  et  $\vec{k}_d$  le rayonnement diffusé et  $\Omega$  et  $\vec{q}$  la vibration du réseau.

La Figure 58 représente la conservation de l'énergie lors de la diffusion Raman et lors de la diffusion Rayleigh. Le niveau intermédiaire virtuel n'a pas de signification physique réelle dans la mesure où le processus Raman fait intervenir deux photons au cours de la même étape. Seuls les états électroniques initiaux et finaux doivent être des états électroniques réels. Dans le cas où un niveau électronique réel proche en énergie du niveau intermédiaire virtuel existe, le processus Raman peut être résonnant, ce qui se traduit par une plus grande probabilité de transition et donc un signal Raman plus intense.

## II. Application de la diffusion Raman à l'étude des nanoparticules

Comme nous l'avons dit précédemment, la diffusion Raman dans un cristal est régie par les lois de conservation de l'énergie et du vecteur d'onde (13). Si l'énergie est toujours conservée dans le processus Raman lorsque la taille des cristaux diminue, en revanche la symétrie de translation est rompue et le vecteur d'onde n'est plus conservé. En conséquence, le spectre Raman de nanoparticules sera sensiblement différent de celui d'un cristal infini du même matériau. Cela se traduit par l'apparition d'un signal à basse-fréquence se présentant, dans la plupart des cas, sous la forme d'une raie située au pied du pic de diffusion Rayleigh.

Compte tenu des faibles énergies qu'elles mettent en jeu, les vibrations dans le cas des nanoparticules sont de type acoustique et peuvent être modélisées grâce à la théorie de l'élasticité des milieux continus. Le problème qui se pose alors est de calculer les fréquences d'une onde sonore confinée dans une sphère. Il a été résolu par Lamb en 1882 [LAMB 1882]. Le problème équivalent, à une dimension, est celui de la description des vibrations d'une corde et permet d'explicitier simplement cette théorie.

**Cas d'un système à une dimension : analogie avec une corde.** Si une corde est très longue, alors elle peut vibrer à de très nombreuses fréquences, très proches les unes des autres. Si la longueur de la corde est réduite, la corde va vibrer naturellement à des fréquences bien déterminées, comme une corde de guitare par exemple. Il existe donc un mode de vibration fondamental d'énergie différente de zéro. Ces modes de vibration peuvent être calculés à partir de l'équation du mouvement de la corde et des conditions aux limites imposées aux extrémités de la corde. Une démarche similaire est nécessaire pour calculer les énergies de vibration de nanoparticules, qui sont assimilées à des sphères.

**Cas d'un système à trois dimensions : les nanoparticules.** Le calcul des modes propres de vibration de sphères homogènes isotropes est basé sur la résolution des équations du mouvement. Dans le cas de vibrations acoustiques, elle est donnée par la relation suivante :

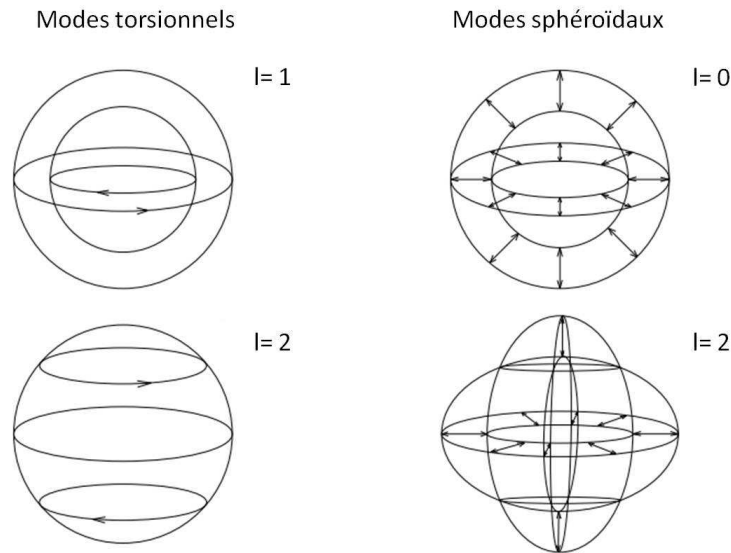
$$v_L^2 \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) - v_T^2 \vec{\nabla}_x (\vec{\nabla}_x \vec{u}) = -\omega^2 \vec{u} \quad (14)$$

avec  $\vec{u}$  le déplacement de la forme  $\vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{u}(\vec{r}) \exp(i\omega t)$ ,  $v_L$  et  $v_T$  sont les vitesses du son longitudinale et transversale.

Dans la suite, nous considérons que la surface de la particule n'est soumise à aucune force et est donc libre de tout mouvement. Les modes de vibration d'une sphère

élastique peuvent être classés en modes sphéroïdaux (avec déplacement radial et changement de volume) et torsionnels (sans déplacement radial, vibration à volume constant) (Figure 59). Chaque mode possède un mode fondamental ( $n=0$ ) et des harmoniques ( $n \geq 1$ ).

**Règle de sélection.** Seuls certains modes de vibration d'une sphère sont susceptibles de diffuser la lumière par processus Raman. Les règles de sélection ont été établies à partir de la théorie des groupes par Duval dans le cas des spectroscopies Raman et infrarouge [DUVAL 1992]. Il en résulte que les modes torsionnels ne sont pas actifs et que parmi les modes sphéroïdaux, seuls les modes  $l=0$  (sphérique) et  $l=2$  (quadrupolaire) sont actifs en Raman.



**Figure 59 : Illustration des déplacements pour différents modes propres de vibration d'une sphère élastique.**

**Calculs des fréquences de vibration.** Pour des nanoparticules sphériques de taille supérieure à 1 nm, les vibrations sont décrites en modélisant les nanoparticules par des sphères de diamètre  $D$ . La fréquence  $\omega_{l,n}$  d'un mode de vibration, caractérisée par les nombres quantiques  $n$  et  $l$ , est inversement proportionnelle au rayon de la sphère. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\omega_{l,n} = \frac{S_{l,n}v_L}{D} \quad (15)$$

avec  $S_{l,n}$  est un coefficient sans dimension qui dépend du rapport  $v_L/v_T$ , pour chaque valeur des nombres  $l$  et  $n$ ,  $v_L$  et  $v_T$  sont respectivement les vitesses du son longitudinale et transverse.



La validité des travaux théoriques de Lamb dans le cas particulier des sphères de taille nanométrique a été confirmée notamment par l'étude expérimentale par diffusion inélastique de la lumière de nanocristaux de spinelles enchâssés dans des vitrocéramiques [DUVAL 1986]. Cette étude a permis de vérifier expérimentalement la relation (15). En une vingtaine d'années, cette technique s'est révélée être un outil extrêmement performant dans la caractérisation de la dynamique vibrationnelle de nanoparticules de nature très diverses. Les nanoparticules de semi-conducteurs, métalliques ou de diélectriques (nanobilles de silice, nanosphères de polymères...) sont autant de systèmes à avoir été étudiés à ce jour par diffusion Raman basse fréquence. Ces systèmes ont des réponses Raman très différentes, du fait des conditions d'excitation (Raman résonnant ou non-résonnant, taille des particules vis-à-vis de la longueur d'onde excitatrice...) ou bien du fait de leurs caractéristiques propres (distributions en taille et en forme des nanoparticules, couplage avec la matrice hôte).

Dans le cas de l'étude de nanoparticules métalliques, le couplage des modes de vibration avec le plasmon de surface conduit à l'exaltation du processus de diffusion de la lumière par ces mêmes modes [PALPANT 1999]. Une conséquence de ce couplage vibration-plasmon est que tous les facteurs qui entraînent une modification des caractéristiques du plasmon (taille, distribution de taille, forme des nanoparticules...) sont susceptibles d'avoir une influence notable sur la diffusion Raman [BACHELIER 2004]. Nous allons voir dans la suite de ce chapitre que la cristallinité des nanoparticules peut également influencer leurs vibrations acoustiques.

### III. Diffusion Raman basse-fréquence par les nanoparticules d'argent : effet de leur cristallinité

Récemment, il a été mis en évidence par diffusion Raman basse-fréquence que la cristallinité des nanoparticules métalliques peut influencer significativement leurs vibrations acoustiques, dans le cas d'un métal avec une haute anisotropie élastique, comme l'or. Il a en effet été observé une levée de dégénérescence du mode quadrupolaire lié à la présence de nanoparticules d'or monocristallines [PORTALES 2008], en accord avec les calculs théoriques via l'approche ultrasonore résonnante [SAVIOT 2009].

Comme nous l'avons montré au chapitre 2, en faisant varier la température de synthèse, nous avons obtenu des nanoparticules d'argent de différentes cristallinité (ayant une structure polycristalline ou présentant à la fois des structures poly- et monocristallines). Dans cette partie, nous allons montrer que la cristallinité des nanoparticules

d'argent modifie, comme pour les nanoparticules d'or, leurs vibrations, et ce, même dans le cas d'une synthèse où la proportion de nanoparticules monocristallines apparaît en MET beaucoup plus faible. Ceci montre l'efficacité de la spectroscopie Raman basse fréquence pour la caractérisation de la cristallinité des nanoparticules. Nous avons également étudié l'effet de l'ordre dans les assemblages 3D sur la réponse Raman des nanoparticules d'argent.

### III.1. Préparation des échantillons et dispositif expérimental

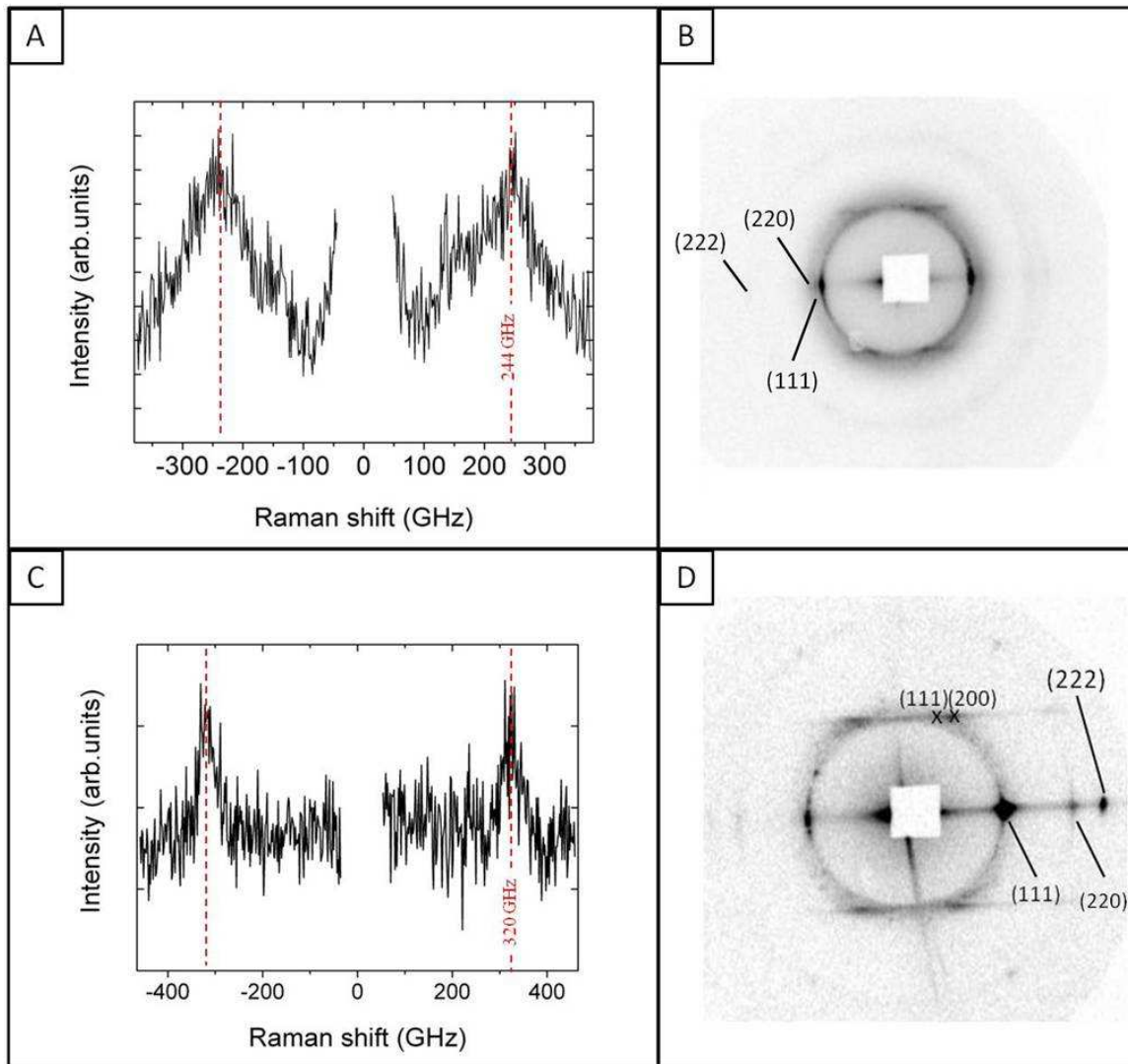
Les nanoparticules d'argent habillées de décane-thiol et dodécane-thiol utilisées dans cette partie sont synthétisées selon le protocole décrit au chapitre 2, à partir du sel  $\text{ClAg}(\text{PPh}_3)_3$  pour une température de réaction de 55 ou 100° C. La taille et la distribution de taille des nanoparticules obtenues ont été caractérisées par MET en champ clair, leur cristallinité, par MET en champ sombre conique. Les échantillons que nous avons étudiés par diffusion Raman basse-fréquence sont préparés par immersion d'un substrat de HOPG dans une solution de nanoparticules d'argent dispersées dans l'hexane. La température de dépôt est fixée à 50° C.

Toutes les expériences de diffusion Raman basse fréquence ont été réalisées à température ambiante. La lumière excitatrice monochromatique employée est la raie verte (532 nm) d'un laser YAG. Afin d'éviter au maximum les risques de détérioration des échantillons qui pourraient survenir suite au long temps d'irradiation, la puissance du laser a été volontairement limitée à 5 mW. Dans tous les cas, les spectres de diffusion Raman basse fréquence (LFRS pour « Low Frequency Raman Scattering » en anglais) sont enregistrés dans une géométrie classique rétrodiffusée avec un interféromètre Fabry-Pérot multi-passage. Le signal détecté sur nos échantillons étant faible, le temps d'acquisition nécessaire à l'obtention d'un spectre avec un assez bon rapport signal sur bruit est de 24 heures.

### III.2. Mesures expérimentales et interprétations

Dans un premier temps, nous avons déposé des nanoparticules  $\text{AgC}_{12}$  ( $5,1 \pm 0,4$  nm) et  $\text{AgC}_{10}$  ( $4,0 \pm 0,4$  nm) synthétisées pour une température de réaction de 100° C. Les spectres de diffusion Raman basse-fréquence Stokes / anti-Stokes des échantillons  $\text{AgC}_{12}$  (5,1) et  $\text{AgC}_{10}$  (4,0) sont présentés sur la Figure 60A et C respectivement. Dans les deux cas, ces spectres montrent une bande unique située à très basse fréquence (< 500 GHz). Pour  $\text{AgC}_{12}$  (5,1), la bande se situe à 244 GHz, alors que pour  $\text{AgC}_{10}$  (4,0), elle se situe à 320 GHz.

Nous pouvons noter le déplacement très net de la raie Raman vers les hautes fréquences lorsque la taille des particules diminue. Ceci est conforme, d'un point de vue qualitatif, aux prédictions théoriques selon lesquelles les fréquences des modes de vibration d'une sphère de rayon  $R$  suivent une loi de variation en  $1/R$  (Equation (15)). Cette dépendance en taille de la fréquence nous confirme que le signal observé est bien celui des nanoparticules d'argent. Cette unique bande peut être attribuée au mode quadrupolaire, en accord avec les résultats obtenus par Courty et al. pour des nanoparticules  $\text{AgC}_{10}$  et  $\text{AgC}_{12}$ , de taille similaire, synthétisées en micelles inverses [COURTY 2005].



**Figure 60 : Spectre de diffusion Raman basse fréquence Stokes / anti-Stokes ( $\lambda=532$  nm) mesuré pour les supracristaux de nanoparticules d'argent (A) habillées de dodécane-thiol de  $5,1 \pm 0,4$  nm de diamètre et (C) habillées de décanethiol de  $4,0 \pm 0,4$  nm de diamètre. (B) et (D) sont les caractérisations structurales par diffraction des rayons X aux petits angles correspondantes.**

L'assignation de cette bande au mode de vibration quadrupolaire est confirmée par la comparaison de sa position expérimentale avec sa position théorique (Tableau 9). Pour cela, les calculs des modes propres de vibration d'une sphère libre, homogène et isotrope, ont été effectués à partir du programme de Lucien Saviot (disponible sur <http://icb.u-bourgogne.fr/nano/MANAPI/saviot/lamb/index.html>). Ces calculs sont basés sur la théorie de Lamb, que nous avons présenté précédemment. Plusieurs paramètres sont nécessaires au calcul (entre parenthèses les valeurs pour l'argent) : les vitesses du son longitudinale ( $v_L = 3747$  m/s) et transverse ( $v_T = 1740$  m/s), le diamètre de la nanoparticule assimilée à une sphère ( $D_{MET}$ ), la symétrie du mode de vibration (sphéroïdal), la valeur du moment angulaire ( $l=2$ ) ainsi que l'harmonique ( $n=1$ ). En comparant les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques pour  $AgC_{12}$  (5,1) et  $AgC_{10}$  (4,0), nous trouvons des écarts relatifs inférieurs à 16% (Tableau 9). Ces derniers sont relativement faibles et nous permettent donc d'attribuer raisonnablement la bande observée au mode de vibration quadrupolaire.

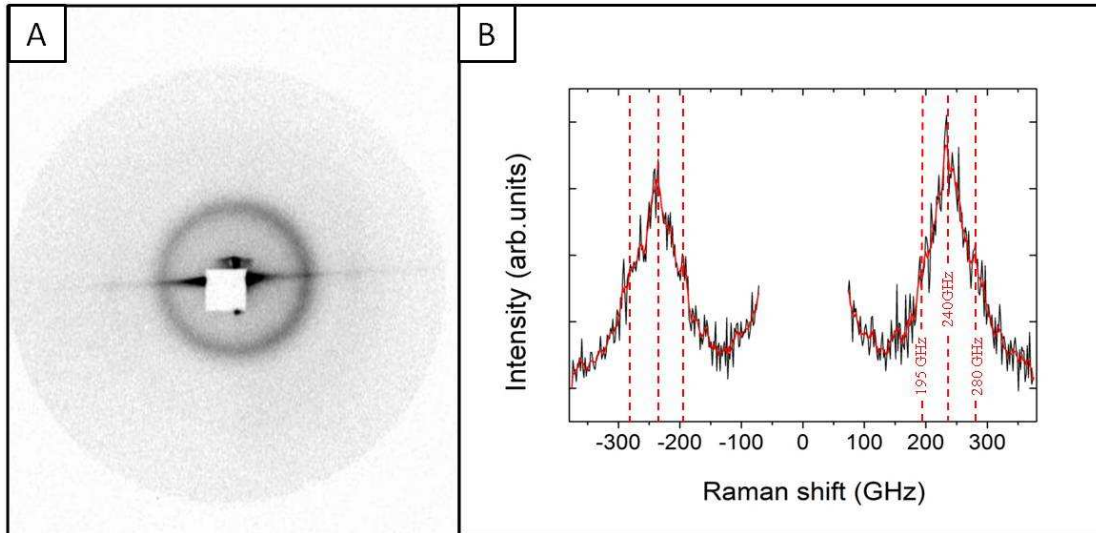
Echantillon	$D_{MET}$ (nm)	Isotrope		Fréquences expérimentales (GHz)
		Mode	Fréquences théoriques (GHz)	
$AgC_{12}$ (5,1)	5,1	$l=2, n=1$	288	244 (15,3 %)
$AgC_{10}$ (4,0)	4,0	$l=2, n=1$	367	320 (12,8%)

**Tableau 9 : Comparaison des fréquences de vibration de nanoparticules  $AgC_{12}$  (5,1) et  $AgC_{10}$  (4,0) mesurées expérimentalement avec les fréquences calculées pour le mode quadrupolaire d'une sphère d'argent homogène et isotrope. Entre parenthèses les écarts relatifs.**

De plus, pour l'échantillon  $AgC_{12}$  (5,1), la position de la bande est strictement identique à celle obtenue par Portales et al. pour des nanoparticules  $AgC_{12}$ , de taille et distribution de taille identique, obtenues par un protocole de synthèse similaire [PORTALES 2008]. Ils ont attribué cette unique bande à la contribution globale des nanoparticules polycristallines. Ceci est en accord avec nos observations réalisées par MET en champ clair et en champ sombre conique qui montrent que pour une température de réaction de 100° C, la plupart des nanoparticules d'argent synthétisées sont polycristallines. Il est important de noter que, comme dans le cas de Goubet et al., les échantillons que nous avons étudiés sont des assemblages de nanoparticules d'argent ordonnés à 3D, en réseau cfc (Figure 60B et D) (cf.chapitre 4).

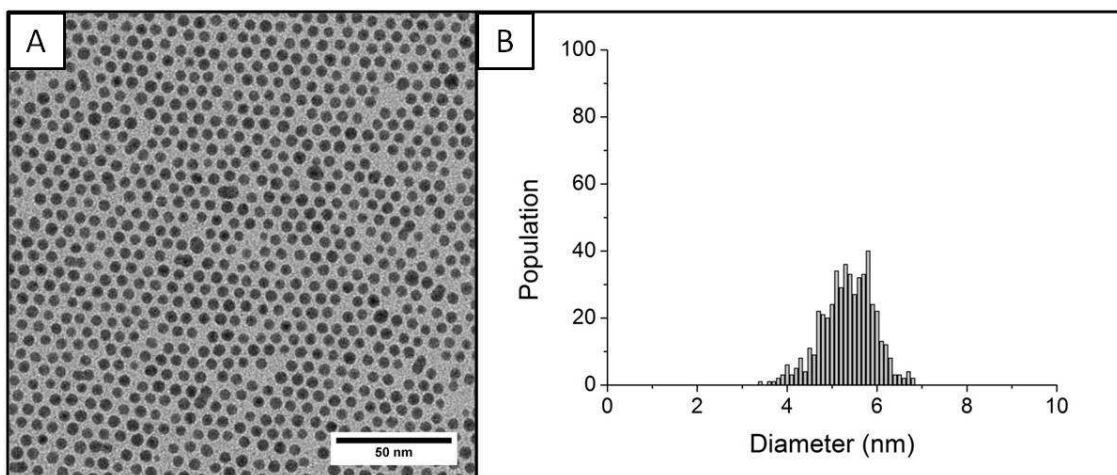
Comme nous l'avons évoqué au chapitre 4, la reproductibilité des structures cfc des assemblages de nanoparticules  $AgC_{12}$  se trouve affectée par l'évaporation rapide de l'hexane et des assemblages désordonnés peuvent être obtenus [COURTY 2011]. Dans

ces conditions, il nous a été possible d'obtenir un assemblage désordonné de nanoparticules  $\text{AgC}_{12}$ , de taille et de distribution de taille similaire à celles étudiées précédemment. Le cliché de SAXRD montre un anneau diffus, sans renforcement (Figure 61A).



**Figure 61 :** (A) Cliché de SAXRD et (B) spectre de diffusion Raman basse fréquence Stokes / anti-Stokes mesuré pour les supracristaux de nanoparticules  $\text{AgC}_{12}$  ( $5,3 \pm 0,4$  nm).

Le spectre de diffusion Raman basse fréquence réalisé sur cet échantillon montre une bande large intense située à 240 GHz. Cette bande semble présenter une sous-structure avec, en parallèle à la contribution majoritaire des nanoparticules polycristallines (240 GHz), deux faibles contributions (épaulements) autour de 190 et 280GHz (Figure 61B).



**Figure 62 :** (A) image de MET des nanoparticules d'argent habillées de dodécane-thiol ( $5,3 \pm 0,4$  nm) synthétisées à  $100^\circ \text{C}$  et (B) histogramme de taille correspondant.

Ces deux contributions additionnelles ne peuvent s'expliquer par la présence de nanoparticules de tailles différentes en raison de la faible dispersion de taille et du profil gaussien de leur distribution (Figure 62B). De plus, toutes les particules présentent une forme quasi-sphérique (Figure 62A) ce qui exclut également l'hypothèse d'un effet de forme sur la diffusion Raman [MARGUERITAT 2006].

D'après les travaux théoriques de Saviot et al., cette structure de bande peut être corrélée à la cristallinité des nanoparticules d'argent. Ces calculs utilisent l'approche ultrasonore résonnante (RUS), qui est une méthode numérique standard appropriée pour le calcul des fréquences de vibration des nanocristaux avec une anisotropie élastique, Saviot et al. ont montré que l'introduction de l'anisotropie élastique dans le calcul des fréquences lève la dégénérescence de la plupart des modes de vibration [SAVIOT 2009]. Le mode quadrupolaire  $l=2$  cinq fois dégénéré d'une sphère élastique se sépare en deux niveaux différents correspondants aux modes deux fois dégénéré  $E_g$  et trois fois dégénéré  $T_{2g}$ .

Les fréquences de vibration de sphères d'argent mesurées par LFRS pour cet échantillon sont listées dans le Tableau 10 et comparées à celles calculées pour les sphères isotrope et anisotrope de taille identique au diamètre des nanoparticules déterminé par MET ( $D_{MET}$ ). Nous pouvons voir que les fréquences mesurées et calculées concordent.

Echantillon	$D_{MET}$ (nm)		Mode	Fréquences théoriques (GHz)	Fréquences expérimentales (GHz)
AgC <sub>12</sub> (5,3)	5,3	Anisotrope	$E_g$	195	190 (2,6%)
			$T_{2g}$	320	280 (12,5%)
		Isotrope	$l=2,$ $n=1$	277	240 (13,3%)

**Tableau 10 : Comparaison des fréquences de vibration de nanoparticules AgC<sub>12</sub> (5,3) mesurées expérimentalement avec les fréquences calculées pour le mode quadrupolaire d'une sphère d'argent isotrope et pour les modes  $E_g$  et  $T_{2g}$  d'une sphère d'argent élastiquement anisotrope.**

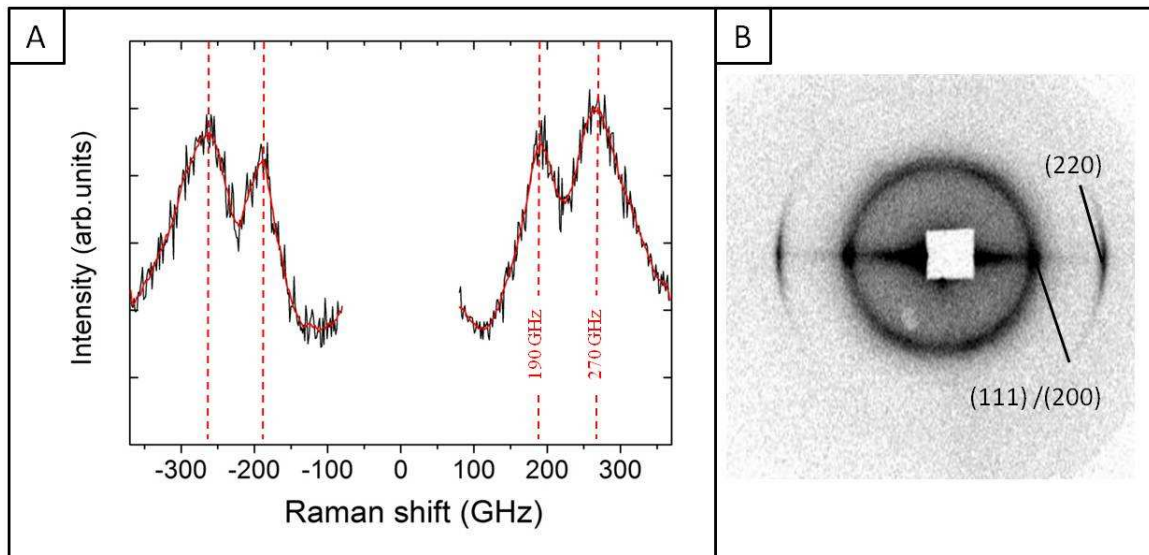
La bande à plus basse fréquence (190 GHz) est ainsi attribuée à la diffusion par le mode  $E_g$  des nanoparticules d'argent monocristallines. La seconde bande à plus haute fréquence (240 GHz) est attribuée au mode quadrupolaire et correspond à la contribution des nanoparticules polycristallines. La troisième contribution, à 280 GHz, correspond à la diffusion par le mode  $T_{2g}$  des nanoparticules monocristallines. Les contributions des

modes  $E_g$  et  $T_{2g}$  apparaissent sous la forme de « sous-structures » de bande, ce qui corrobore le faible taux de présence des nanoparticules monocristallines observées par MET.

En fait, la présence de nanoparticules monocristallines n'avait pu être détectée précédemment. La seule différence entre les deux échantillons est l'ordre dans les assemblages 3D. Nous pouvons penser que l'ordre nuit à l'observation de ces nanoparticules monocristallines via un phénomène de ségrégation. La quantité de nanoparticules monocristallines étant faible, il est plus difficile dans ce cas de les observer, c'est-à-dire de sonder une zone de l'échantillon où elles se trouvent.

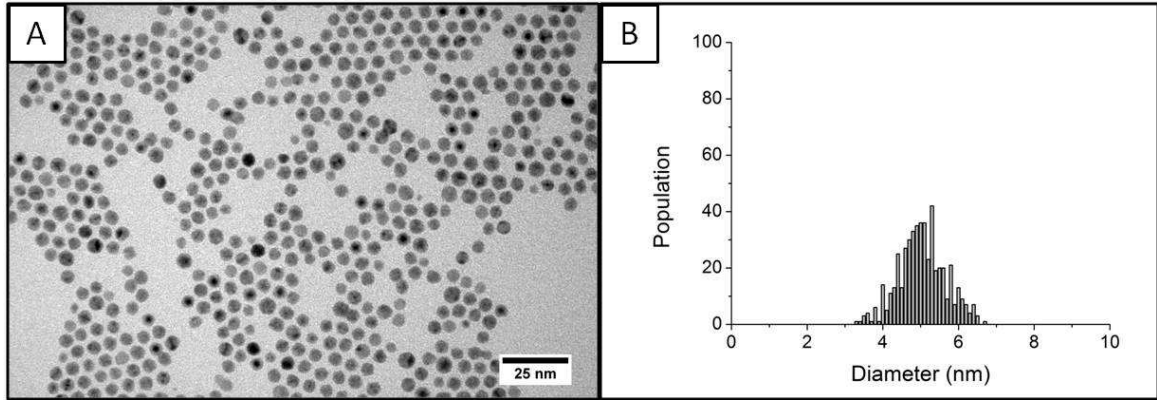
La proportion de nanoparticules monocristallines dans les échantillons que nous venons d'étudier est relativement faible. Afin de montrer clairement l'effet de la cristallinité des nanoparticules sur leurs vibrations acoustiques, nous avons réalisé le spectre de diffusion Raman basse fréquence d'un échantillon présentant, au vu des images de MET, une quantité plus importante de monocristaux (cf. chapitre 2). Les nanoparticules sont obtenues selon le protocole décrit au chapitre 2, à une température de  $55^\circ\text{C}$ . Le diamètre moyen déterminé par MET est de  $5,0 \pm 0,6\text{ nm}$ .

Le spectre Raman montre deux bandes bien définies, d'intensités comparables, à 190 et 270 GHz (Figure 63A). Comme nous l'avons mentionné précédemment, plusieurs paramètres peuvent être à l'origine de cette double bande : la taille, la forme et la cristallinité des nanoparticules.



**Figure 63 :** (A) *Spectre de diffusion Raman basse-fréquence Stokes/anti- Stokes et* (B) *cliché de SAXRD des nanoparticules d'argent habillées de décanethiol synthétisées à  $55^\circ\text{C}$ .*

L'image de MET (Figure 64A) montre que les nanoparticules sont toutes quasi-sphériques et la distribution de taille des nanoparticules d'argent montre clairement un profil gaussien (Figure 64B) (12 %). Ces deux facteurs ne sont donc pas, là encore, à l'origine de cette double bande. Nous pouvons ainsi invoquer la cristallinité des nanoparticules pour expliquer l'émergence de cette double bande. Les calculs théoriques des fréquences de vibration d'une sphère d'argent vont supporter cette hypothèse.



**Figure 64 :** (A) image de MET des nanoparticules d'argent habillées de décane-thiol ( $5,0 \pm 0,6$  nm) synthétisées à  $55^\circ$  C et (B) histogramme de taille correspondant.

Nous avons ainsi, comme précédemment, réalisé les calculs des fréquences théoriques des différents modes et les avons comparées aux fréquences expérimentales. Cette comparaison rend possible l'assignation des différentes contributions (Tableau 11). La bande à 190 GHz correspond à la diffusion par le mode  $E_g$  des nanoparticules d'argent monocristallines. La bande à 270 GHz peut raisonnablement être attribuée à l'enveloppe de deux contributions de fréquences voisines, à savoir le mode isotrope et le mode  $T_{2g}$  des nanoparticules d'argent poly – et monocristallines respectivement. De plus, le chevauchement des bandes sous la forme d'une enveloppe peut s'expliquer par une distribution de taille relativement large et l'élargissement des bandes Raman qui en découle.

Echantillon	$D_{MET}$ (nm)		Mode	Fréquences théoriques (GHz)	Fréquences expérimentales (GHz)
AgC <sub>10</sub> (5,0)	5,0	Anisotrope	$E_g$	206	190 (8%)
			$T_{2g}$	338	270
		Isotrope	$l=2,$ $n=1$	294	

**Tableau 11 :** Comparaison des fréquences de vibration de nanoparticules AgC<sub>10</sub> (5,0) mesurées expérimentalement avec les fréquences calculées pour le mode quadrupolaire d'une sphère d'argent isotrope et pour les modes  $E_g$  et  $T_{2g}$  d'une sphère d'argent d'élasticité anisotrope.



Ces résultats sont ainsi interprétables par l'hypothèse d'un effet de la cristallinité des nanoparticules sur leurs propriétés vibrationnelles. Il est important de noter que les nanoparticules AgC<sub>10</sub> (5,0) sont organisées à 3D en réseau fcc (Figure 63B), ce qui semble indiquer que lorsque la quantité de nanoparticules monocristallines est suffisamment importante, l'ordre des nanoparticules dans les assemblages 3D n'empêche pas l'observation de l'effet de la cristallinité sur leurs propriétés vibrationnelles. Ceci confirme notre hypothèse de ségrégation de cristallinité dans les assemblages. Lorsque les nanoparticules monocristallines sont en nombre suffisant, il est plus probable de trouver une zone où elles sont présentes et de les détecter via l'effet de la cristallinité sur leurs vibrations acoustiques et la modification du spectre de diffusion Raman qui en résulte.

#### IV. Diffusion Raman exaltée de surface (SERS)

Le premier rapport sur l'observation de la diffusion Raman dans le voisinage d'une surface a été faite par Fleischmann et al. [FLEISCHMANN 1974] dans le milieu des années 1970, où, de manière inattendue, des signaux intenses Raman ont été obtenus à partir d'une monocouche de pyridine sur des électrodes rugueuses d'argent. Le phénomène fut attribué initialement à la grande surface du substrat rugueux par rapport au cas des électrodes dites lisses. Il a été démontré plus tard par deux études que l'augmentation de cette intensité de diffusion (plus de 5 ordres de grandeur) par molécule de pyridine était due aux propriétés intrinsèques de la surface rugueuse de l'électrode [JEANMAIRE 1977] [CREIGHTON 1978]. Cette exaltation du signal Raman est connue sous le nom d'effet SERS (de l'anglais Surface-Enhanced Raman Scattering).

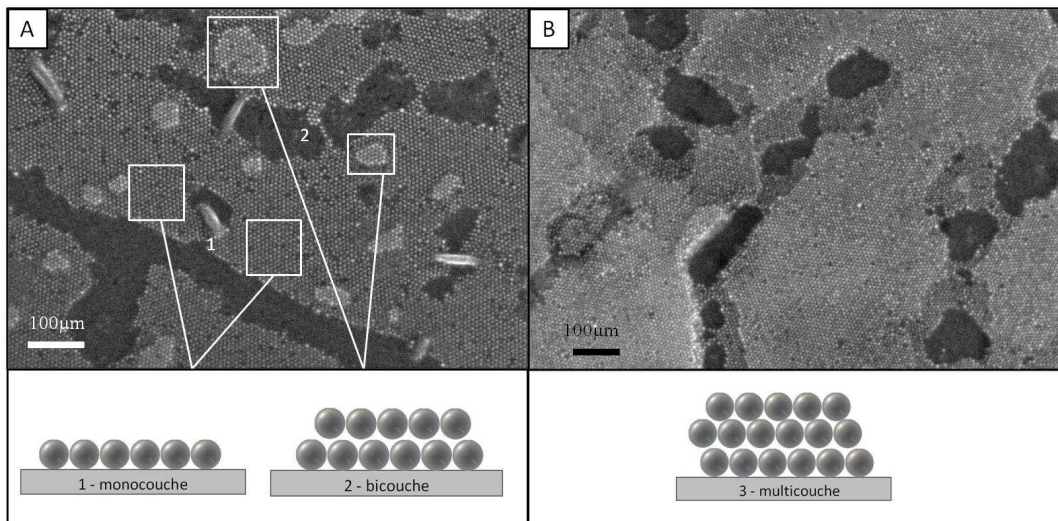
Depuis ces résultats, de nombreuses études de molécules adsorbées sur des surfaces métalliques rugueuses ont été effectuées et ont révélées que leur comportement est analogue à un composé nanostructuré et donc ayant une résonance de plasmon de surface dans le domaine de la lumière visible. La nature exacte du mécanisme responsable de cet effet n'est pas encore totalement établie et reste sujette à débat. Il met en jeu l'existence simultanée de phénomènes chimique et électromagnétique. Ce dernier dépend des plasmons de surface. L'hypothèse émise est que les amplifications les plus importantes du champ électromagnétique et donc de la diffusion Raman ont lieu dans des cavités ou des interstices de très petites dimensions et seraient supportés par des plasmons de surface résonants et très localisés. Le terme de « points chauds » (« hot spots » en anglais) a été introduit pour définir ces zones spatiales « sensibles », de dimensions plus petites que la longueur d'onde, qui peuvent emmagasiner une grande quantité d'énergie.

Des travaux récents ont montré que l'effet SERS est maximisé à la jonction d'agrégats de nanoparticules, ou lorsque les particules comportent des angles aigus [CULHA 2008; EUSTIS 2006; TIAN 2006]. Cependant ces travaux sont limités aux molécules (assez rares) pour lesquelles une amplification supplémentaire par résonance existe. Dans cette deuxième partie, nous montrons que les organisations de nanoparticules d'argent ont une activité SERS remarquable. Elles permettent en effet d'exalter le signal Raman des molécules de thiols (molécules ne présentant pas d'amplification supplémentaire par résonance) adsorbées à la surface des nanoparticules.

## V. Effet de l'organisation des nanoparticules d'argent sur l'exaltation du signal SERS des thiols adsorbés à leur surface

### V.1. Préparation des échantillons et dispositif expérimental

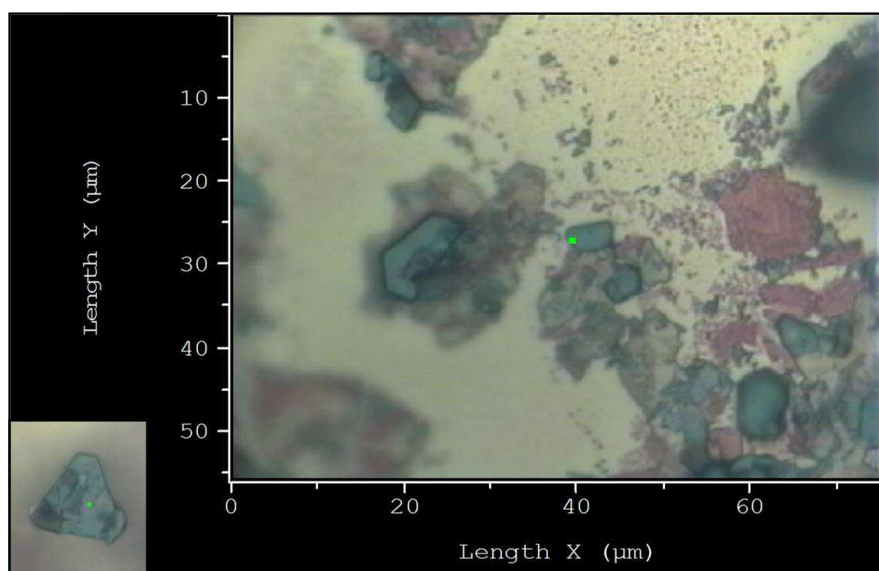
Les nanoparticules d'argent habillées de dodécane-thiol ( $\text{AgC}_{12}$ ) utilisées dans cette partie sont synthétisées selon le protocole décrit au chapitre 2, à partir du sel  $\text{NO}_3\text{AgPPh}_3$  à une température de réaction de  $140^\circ\text{C}$ . La taille des nanoparticules obtenues est d'environ 5 nm (écart type moyen de la distribution de tailles des nanoparticules  $\sigma = 8\%$ ). Nous déposons ensuite la solution de nanoparticules sur un substrat de HOPG soit par dépôt de gouttes ( $2 \times 10\mu\text{l}$  à  $2.10^{-3}\text{mol/L}$ ), soit en immergeant le substrat dans la solution (méthode décrite au chapitre 4).



**Figure 65 :** Images de MEB à haute résolution d'organisations de nanoparticules d'argent habillées de dodécane-thiol (A) en monocouche et bicouche et (B) en multicouches.

Après évaporation du solvant, dans le premier cas nous observons par MEB à haute résolution un dépôt de faible épaisseur constitué de monocouches, bicouches (Figure 65A) et multicouches (Figure 65B). Dans le deuxième cas, nous obtenons des multicouches et des supracristaux isolés bien facettés de grande taille (quelques  $\mu\text{m}$ ), comme nous l'avons montré au chapitre 4. Ces deux méthodes de dépôts nous permettent d'avoir différentes épaisseurs de dépôts, ceci afin de tester l'effet du nombre de couches dans les arrangements de nanoparticules sur leur effet SERS.

Lors des mesures de diffusion SERS, afin de repérer ces zones de différents épaisseurs, nous avons eu recours à l'utilisation d'un microscope optique en lumière polarisée. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 66, le substrat nu et les zones les moins épaisses, apparaissent en jaune pâle. Le dégradé de marron correspond à des zones plus épaisses. Les supracristaux les plus épais, remarquables notamment par leurs formes géométriques, apparaissent quant à eux gris foncé (insert Figure 66).

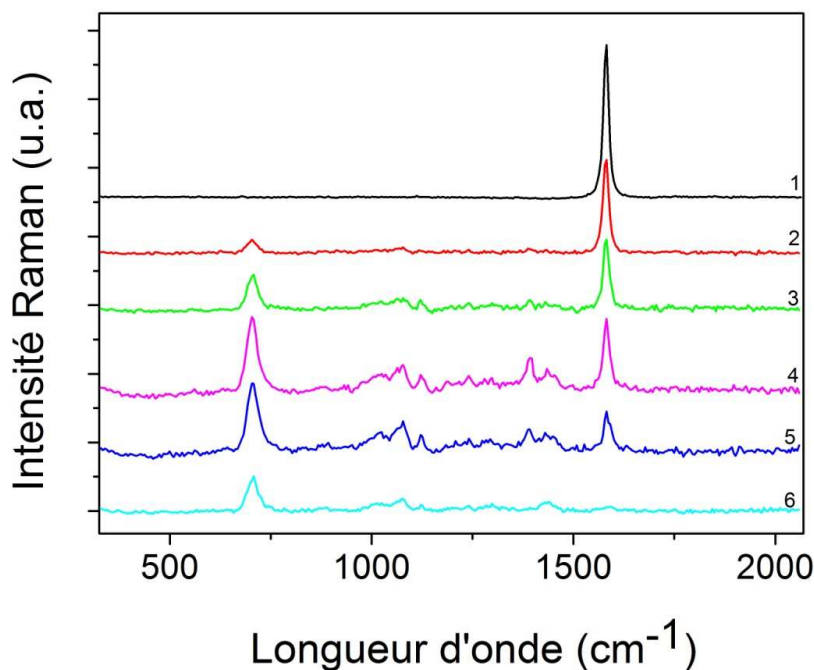


**Figure 66 : Image de microscope optique en lumière polarisée d'un dépôt de nanoparticules d'argent sur un substrat de HOPG.**

## V.2. Mesures expérimentales et interprétations

Nous avons réalisé les spectres de diffusion Raman exaltée en surface (SERS) de nanoparticules  $\text{AgC}_{12}$  en solution et organisées après dépôt sur HOPG. La longueur d'onde d'excitation du laser est de 514 nm et est donc proche du maximum de la résonance plasmon des organisations 3D de nanoparticules d'argent comme il a été montré par spectroscopie UV-visible par Taleb et al. [TALEB 1998]. La région d'étude s'étend de 325 à 2070  $\text{cm}^{-1}$ .

Dans le cas des nanoparticules  $\text{AgC}_{12}$  en solution, il n'a pas été observé de signal SERS des thiols. Lorsque les nanoparticules d'argent sont organisées après dépôt sur HOPG, nous observons le signal SERS des thiols dont l'intensité varie avec l'épaisseur du dépôt (Figure 67). La bande située à  $703\text{ cm}^{-1}$  correspond en effet à la vibration de la liaison C-S des thiols adsorbés à la surface des nanoparticules d'argent. La bande à  $1582\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de la liaison C-C du HOPG.



**Figure 67 :** Spectres de diffusion Raman SERS d'organisations de nanoparticules  $\text{AgC}_{12}$  de différentes épaisseurs et déposées sur un substrat de HOPG. La longueur d'onde d'excitation du laser est fixée à 514 nm. Fréquences de vibration des liaisons C-S des thiols et C-C du HOPG à  $703\text{ cm}^{-1}$  et  $1532\text{ cm}^{-1}$  respectivement.

Nous observons clairement une augmentation de l'intensité de la bande C-S avec l'épaisseur des organisations (de noir à bleu foncé soit de 1 à 5 sur la Figure 67). Les intégrales des bandes sont données dans le Tableau 12. Comme nous l'avons mentionné précédemment, les zones de différentes épaisseurs sont repérées à l'aide d'un microscope optique, c'est-à-dire selon les contrastes de couleur. Il nous est cependant impossible de déterminer le nombre exact de couches de nanoparticules dans ces différentes zones.

Cependant, l'observation de la bande du HOPG, nous permet d'avoir une meilleure idée des épaisseurs sondées les unes par rapport aux autres. En effet, son signal di-

minue lorsque l'épaisseur de l'organisation augmente. Nous observons néanmoins que la bande correspondant au HOPG sur le spectre rose numéro 4 est plus intense que sur les spectres précédents (numérotés de 1 à 3), alors que l'épaisseur de l'organisation est plus grande, d'après les images obtenues en microscopie optique. Ceci pourrait être dû à une exaltation du signal de la liaison C-C du HOPG.

Le spectre bleu clair n°6 correspond à une mesure de diffusion SERS réalisée sur un supracristal unique correspondant à l'empilement de plusieurs centaines de couches de nanoparticules que nous repérons à l'aide du microscope optique en lumière polarisée. Le signal du HOPG est très faible, ce qui confirme que l'épaisseur de l'organisation sondée est importante. Le signal SERS des thiols apparaît de façon surprenante moins intense que précédemment. Ceci suggère l'existence d'un nombre de couches optimal pour l'effet SERS, au-delà duquel le signal des thiols décroît.

HOPG	C-S	Numéro
3690	0	1 (noir)
2730	573	2 (rouge)
1915	1230	3 (vert)
2234	2615	4 (rose)
1306	2984	5 (bleu)
146	1373	6 (bleu clair)

**Tableau 12 : Tableau donnant les intégrales des bandes du HOPG et des thiols en unité arbitraire.**

Ces premiers résultats montrent que ces organisations de nanoparticules d'argent peuvent être utilisées comme substrat SERS. Il apparaît clairement que le signal SERS des thiols dépend du nombre de couches dans les organisations. Cependant, afin de déterminer le facteur d'exaltation induit par l'organisation des nanoparticules, il nous faut obtenir de grandes zones homogènes en épaisseur sur au moins  $1\mu\text{m}^2$  (taille de la sonde laser). S'il est possible d'avoir des supracristaux de quelques  $\mu\text{m}^2$  correspondant à l'empilement de plusieurs centaines de couches (comme nous l'avons montré au chapitre 4), il est plus difficile d'avoir une seule monocouche ou seulement deux couches sur au moins  $1\mu\text{m}^2$ . De plus, il nous faudra déposer les nanoparticules d'argent sur un substrat transparent afin de pouvoir travailler en transmission et de déterminer la profondeur de sonde du laser. Ceci devrait nous permettre de mieux comprendre pourquoi le signal des thiols diminue au-delà d'une certaine épaisseur du dépôt.

## CHAPITRE 6

### Synthèse de nanoparticules de cuivre

La capacité à synthétiser des nanoparticules métalliques de taille et de forme contrôlées est importante dans l'exploration de leurs propriétés optiques, catalytiques, microélectroniques et autres domaines des nanotechnologies. Parmi les métaux nobles, un grand intérêt est porté au cuivre car c'est un bon conducteur électrique et thermique et à moindre coût que l'argent ou l'or. De plus, les nanoparticules de cuivre métallique, de tailles et de forme contrôlées organisées à 2D ou 3D ouvrent de nombreuses perspectives dans le domaine optique de par leur résonance de plasmon de surface dans le visible. Cependant, le cuivre a tendance à s'oxyder dans les conditions ambiantes, ce qui limite son utilisation. Plusieurs méthodes d'élaboration de nanoparticules de cuivre ont été reportées dans la littérature.

La première approche consiste en la réduction d'ions cuivre en solution aqueuse, en présence de différents surfactants. Par exemple, au laboratoire, des nanoparticules de cuivre de taille et de forme contrôlées ont été synthétisées en micelles inverses soit mixtes Na(AOT)/Cu(AOT)<sub>2</sub> (correspondant au (2-ethylhexyl)sulfosuccinate de sodium et bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate de cuivre (II) respectivement), soit pures Cu(AOT)<sub>2</sub> en utilisant l'hydrazine comme agent réducteur. En micelles mixtes, il a été obtenu des nanoparticules quasi-sphériques de taille variable (2 à 12 nm), en jouant sur la teneur en eau des micelles [LISIECKI 1993]. Plus récemment, en jouant sur la concentration en réducteur, des nanoparticules présentant une large variété de morphologies ont été synthétisées [SALZEMANN 2004]. En micelles pures, différentes tailles et formes des nanoparticules ont pu être élaborées via la teneur en eau ou l'introduction de sels d'halogénures dans les micelles [FILANKEMBO 2003; TANORI 1997]. Parmi les formes obtenues, nous notons la présence de sphères, nanodisques, triangles et de nanobâtons. D'autres surfactants tels que le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), le dodecylbenzène sulfonate de sodium (DBS), l'éthylènediamine (EDA) ou la polyvinyl-

pyrrolidone (PVP) ont été utilisés pour synthétiser des nanoparticules de cuivre de différentes formes telles que sphères, cubes et particules allongées à partir de la réduction de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  par l'hydrazine, en présence de ces surfactants [WANG 2010]. De plus, des nanobâtons et des nanotubes relativement homogènes en taille ont été sélectivement synthétisés par la réduction de  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$  par l'hydrazine et le glucose en présence de CTAB, surfactant dirigeant la croissance [CAO 2003]. La population de chaque forme est contrôlée par la concentration en  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ .

La deuxième approche pour l'élaboration de nanoparticules de cuivre est réalisée en solvant organique par décomposition ou réduction de complexes du cuivre à une température de réaction plus ou moins élevée, en présence de ligands. Des nanoparticules de cuivre sphériques de différentes tailles ( $3,1 \pm 0,9$  nm et  $5,5 \pm 2,6$  nm) ont ainsi été obtenues par Barrière et al. [BARRIERE 2008]. Dans cette synthèse, le précurseur métallique (mésitylène de cuivre (MesCu)) dispersé dans le toluène, est réduit sous 4 bars de dihydrogène, en présence d'amine, à  $100^\circ$  C. La taille et la distribution de taille sont contrôlées par la longueur de la chaîne alkyl de l'amine. Cependant, les distributions de taille sont larges ( $> 30\%$ ). Nous pouvons noter également le travail de Pastoriza et al. qui ont obtenu lors de la réduction de l'acétate de cuivre ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) par l'hydrazine, dans le diméthylformamide (DMF), en présence de PVP, un mélange de nanoparticules de cuivre de formes hexagonales et triangulaires plus ou moins tronquées [PASTORIZA-SANTOS 2009]. Leur diamètre moyen est de 48 nm et, à nouveau, la distribution de taille est large, de l'ordre de 20%.

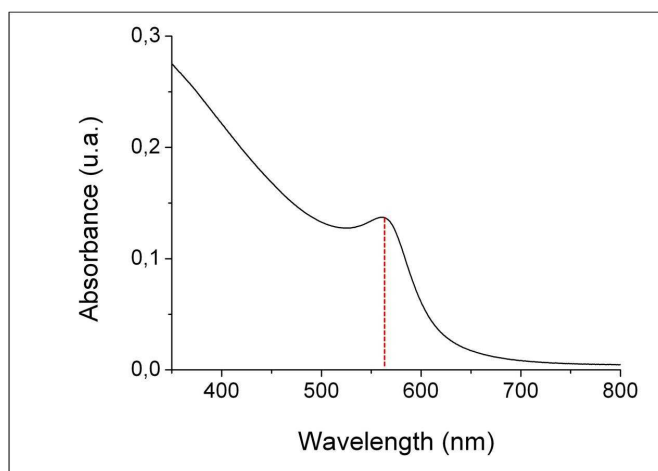
Dans la troisième approche, appelée méthode de réduction polyol, l'éthylène glycol est utilisé comme solvant et comme réducteur des ions cuivre avec le PVP comme agent stabilisant [CHA 2006]. Des nanoparticules de cuivre de différentes formes (sphères, nanodisques, nanobâtons, ou triangles) ont ainsi pu être obtenues. A l'heure actuelle, la difficulté dans ces différentes méthodes de synthèse est d'obtenir des populations uniques de nanoparticules de cuivre de taille et de forme contrôlées. Les distributions de taille reportées sont souvent assez larges et nous observons un mélange de formes.

Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse de nanoparticules de cuivre habillées d'oleylamine, à partir de la réduction du sel métallo-organique  $\text{ClCu}(\text{PPh}_3)_3$  par le tert-butylamine borane. Cette synthèse a été mise au point à partir des résultats que nous avons obtenus pour l'argent. Nous montrons que le choix flexible du nombre de triphénylphosphine et du groupement fonctionnel dans le sel d'argent peut s'étendre au choix du cation métallique dans le sel métallo-organique. Les résultats présentés ont été obtenus au cours des six derniers mois de la thèse. Les expériences ont été réalisées avec la

collaboration de Ben Aissa Med Ali, stagiaire de Master 2 au laboratoire, que j'ai co-encadrée avec le Professeur Alexa Courty, directrice de cette thèse.

## I. Elaboration du sel précurseur et des nanoparticules de cuivre

**\*Elaboration du sel précurseur.** Le sel de cuivre utilisé pour la synthèse de nanoparticules de cuivre est le chlorotris(triphénylphosphine)copper(I), abrégé en  $\text{ClCu}(\text{PPh}_3)_3$ . Il est synthétisé selon le protocole décrit par Yu et al. [YU 2009] et les références et fournisseurs des produits utilisés sont donnés dans le Tableau A1 de l'Annexe 1. Dans un Erlenmeyer de 1000mL, nous plaçons 22,28 g de triphénylphosphine et 380 mL d'éthanol. La solution est lentement chauffée, sous agitation, jusqu'à ce que la triphénylphosphine soit dissoute. Nous ajoutons alors progressivement 2,68 g de chlorure de cuivre (II). Le mélange hétérogène résultant est agité pendant 10 minutes puis refroidi à température ambiante. Par filtration de cette solution, nous isolons le produit final sous forme d'un solide blanc. Ce dernier est lavé plusieurs fois à l'éthanol et au diéther puis séché sous vide. La poudre blanche finale est conservée en boîte à gants, sous atmosphère d'azote, à l'abri de la lumière.



**Figure 68 : Spectre d'absorption UV-visible des nanoparticules de cuivre obtenues par réduction du sel  $\text{ClCu}(\text{PPh}_3)_3$  à  $100^\circ\text{C}$  pendant une heure à  $R=[\text{TBAB}]/[\text{ClCu}(\text{PPh}_3)_3]=10$**

**\*Elaboration des nanoparticules de cuivre.** Dans une synthèse typique, 0,25 mmol de précurseur métallique  $\text{ClCu}(\text{PPh}_3)_3$  sont solubilisées dans 25 mL de toluène, en boîte à gants, sous atmosphère d'azote. Après chauffage de la solution à la température désirée (entre  $30$  et  $100^\circ\text{C}$ ),  $500\ \mu\text{L}$  de dodécane-thiol ou  $520\ \mu\text{L}$  d'oleylamine sont rapidement injectés dans la solution sous agitation. Le précurseur métallique est ensuite ré-



duit par ajout d'une solution de tert-butylamine borane (noté TBAB) dans le toluène également chauffée à la température désirée, dont le rapport  $R = [\text{TBAB}] / [\text{ClCu}(\text{PPh}_3)_3]$  est de 10 ou 15. Le changement lent de couleur de la solution, d'incolore à rouge foncé est significatif de la formation des nanoparticules de cuivre. Ceci est confirmé par spectroscopie UV-visible (Figure 68).

La bande située à 560 nm est caractéristique de la résonance plasmon de surface de nanoparticules sphériques de cuivre. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant un certain temps qui varie selon la température de réaction. Après l'arrêt de l'agitation, la solution est refroidie progressivement à température ambiante. Nous obtenons alors une solution concentrée de nanoparticules. Cette solution est stable plusieurs semaines sous atmosphère d'azote. Afin de caractériser les nanoparticules de cuivre par MET, nous avons déposé deux gouttes de solution concentrée sur une grille de MET recouverte de carbone amorphe et déposée sur du papier absorbant.

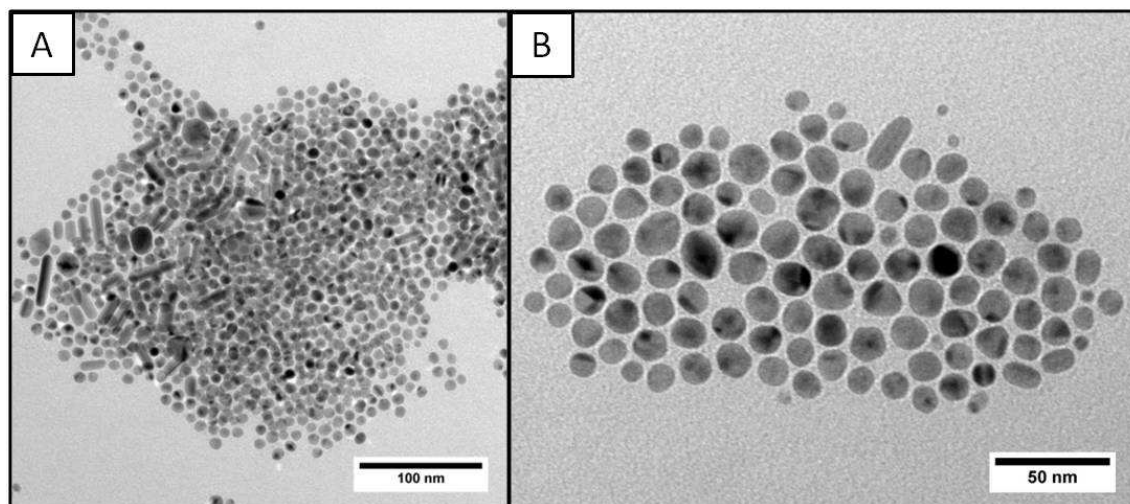
## II. Résultats expérimentaux et discussion

En se basant sur nos travaux réalisés pour les nanoparticules d'argent, nous avons, dans un premier temps, réalisé la synthèse de nanoparticules de cuivre en utilisant comme agent stabilisant des molécules de dodécane-thiol,  $R$  étant fixé à 10 et la température de réaction à 100° C. Le sel  $\text{ClCu}(\text{PPh}_3)_3$  n'est pas réduit par le TBAB. Nous pouvons expliquer ce résultat par le fait que l'ion cuivreux est plus difficile à réduire que l'ion argent [XIA 2009]. Nous avons donc choisi d'utiliser l'oleylamine comme agent stabilisant mais qui peut aussi jouer le rôle d'agent réducteur [TANG 2007]. Dans ce cas, après ajout du TBAB, nous observons la coloration de la solution d'incolore à rouge foncé, caractéristique de la formation des nanoparticules de cuivre.

R= [TBAB] / [ClCu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	Température (° C)	Temps (heures)	Formes et tailles					
			Sphères		Triangles		Particules allongées	
			Diamètre (nm)	%	Diamètre (nm)	%	rapport d'aspect	%
10	100	1	10 ± 2	80	18 ± 3	13	1,8	7
	50	1	5 ± 1	100	-		-	
		2	5,5 ± 0,8	100	-		-	
	30	1	-		-		-	
15			9 ± 3	88	15±2	10	1,1	2
15	100	1	80 ± 17	44	140±60	17	12	39

**Tableau 13 : Tableau récapitulatif des tailles, formes et proportion des nanoparticules de cuivre obtenues selon les différentes conditions de synthèse.**

Les observations par MET mettent en évidence la formation de nanoparticules de différentes formes et tailles (Figure 69A). A plus fort grandissement, nous distinguons clairement des sphères, des nanodisques, des triangles et des particules allongées (Figure 69B).

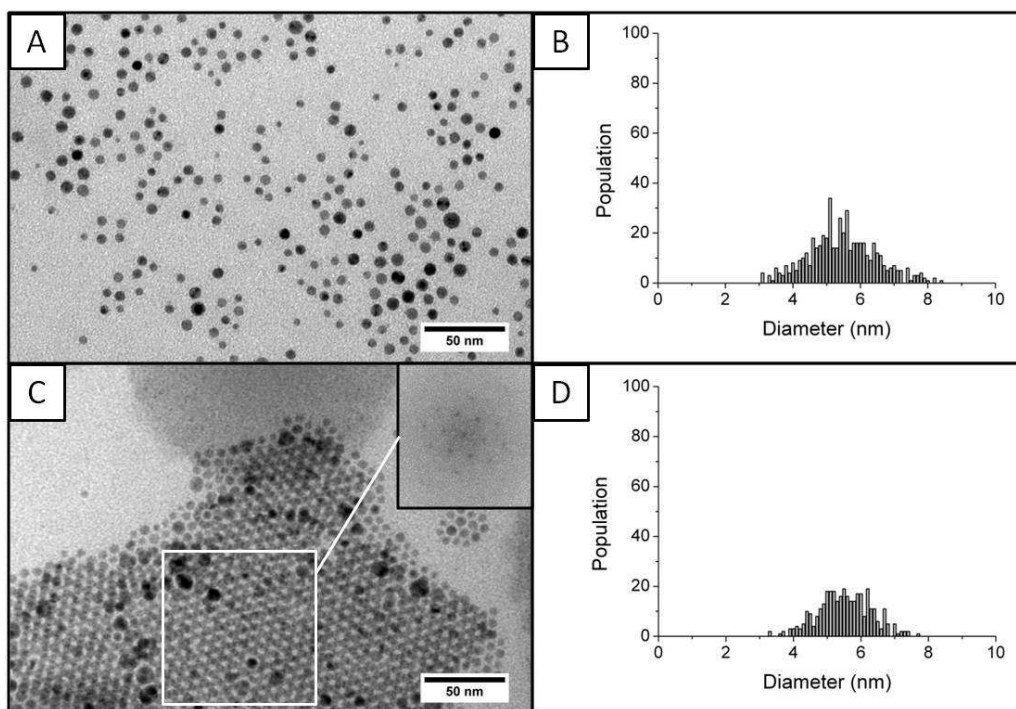


**Figure 69 :** (A) Image MET de nanoparticules de cuivre habillées d'oleylamine synthétisées à partir du sel  $\text{ClCu}(\text{PPh}_3)_3$  à  $R = [\text{TBAB}]/[\text{ClCu}(\text{PPh}_3)_3] = 10$  pour une température de réaction de  $100^\circ \text{C}$  pendant une heure. (B) Image de MET à plus fort grandissement.

Le pourcentage et la taille moyenne de chaque forme sont déterminés par la mesure d'environ 500 particules sur différentes images de MET (Tableau 13). La proportion de sphères et nanodisques (80%) est clairement prédominante. Les particules allongées peuvent correspondre à des nanobâtons ou à des nanodisques vus par le côté selon la direction [100] [SALZEMANN 2006]. Quant aux triangles ils peuvent correspondre à des nanodisques vus par le dessus selon la direction [111]. Seule une étude structurale permettra de conclure.

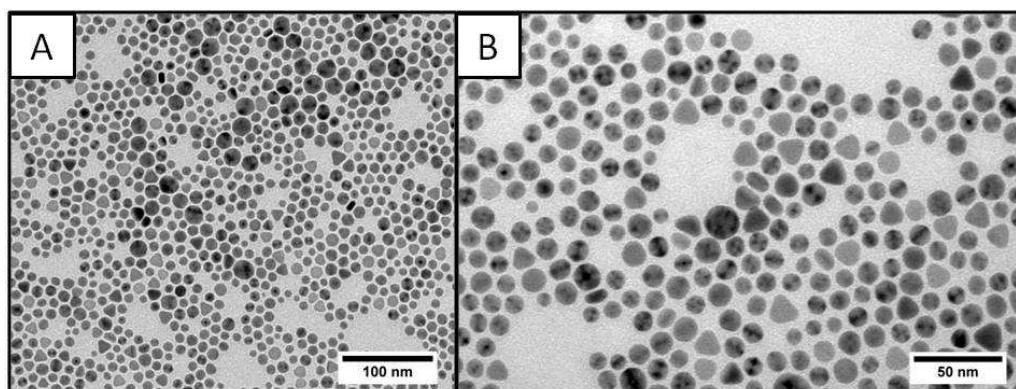
Nous avons ensuite réalisé la synthèse en abaissant la température de réaction à  $50^\circ \text{C}$ , R étant toujours fixé à 10. Après une heure de chauffage, nous observons uniquement des sphères de  $5,5 \pm 1,0 \text{ nm}$  de diamètre (Figure 70A et B, Tableau 13).

En prolongeant le chauffage d'une heure, nous observons la formation de nanoparticules sphériques de distribution de taille plus étroite pour un diamètre moyen similaire ( $5,5 \pm 0,8 \text{ nm}$ ) (Figure 70C et D, Tableau 13). Les nanoparticules s'organisent alors spontanément à 3D en réseau cfc selon la transformée de Fourier de l'image (TF) (insert Figure 70C). Sur la TF, les points sont diffus de par la présence de quelques coalescences. Cependant l'observation d'un second ordre indique un haut degré d'ordre.



**Figure 70 :** Image de MET et histogrammes de taille des nanoparticules de cuivre habillées d'oleylamine synthétisées à partir du sel  $\text{ClCu}(\text{PPh}_3)_3$  à  $R=[\text{TBAB}]/[\text{ClCu}(\text{PPh}_3)_3]=10$  pour une température de réaction de  $50^\circ\text{C}$  (A) et (B) pendant une heure et (C) et (D) pendant 2 heures. En insert de (C), la transformée de Fourier correspondant à l'image.

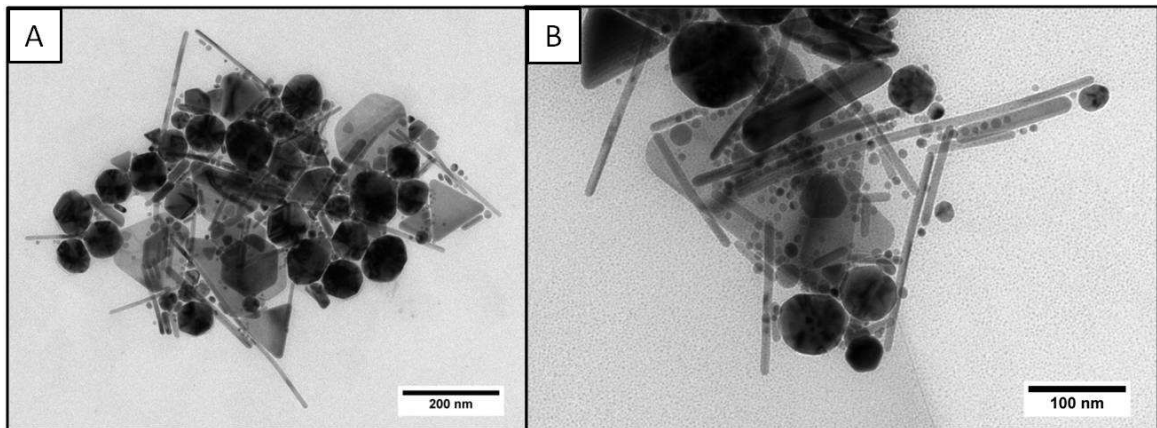
Si nous abaissons la température de réaction à  $30^\circ\text{C}$ , pour  $R=10$ , nous observons pour un temps d'agitation d'une heure, une coloration claire de la solution. Ceci indique un ralentissement du processus de réduction dû à l'abaissement de la température de réaction.



**Figure 71 :** (A) Image de MET de nanoparticules de cuivre habillées d'oleylamine, synthétisées à partir du sel  $\text{ClCu}(\text{PPh}_3)_3$  à  $R=[\text{TBAB}]/[\text{ClCu}(\text{PPh}_3)_3]=10$  pour une température de réaction de  $30^\circ\text{C}$  pendant 15 heures. (B) Image de MET à plus fort grandissement.

Nous avons donc prolongé le temps d'agitation jusqu'à 15 heures. Dans ce cas, nous obtenons des nanoparticules de tailles et de formes similaires à celles obtenues pour une température de réaction de 100° C et un temps d'agitation d'une heure (Figure 71A et B, Tableau 13). De plus les proportions obtenues pour les différentes formes sont similaires.

Si maintenant, pour une température de réaction fixée à 100° C et un temps d'agitation d'une heure, nous augmentons la concentration de réducteur à R=15, nous observons la formation de particules de formes similaires mais environ 8 fois plus grandes qu'à R= 10 (Figure 72 et Figure 69, Tableau 13). Cependant, la proportion de sphères et nanodisques (40%) a diminué au profit des nanoparticules allongées (39%), dont le rapport d'aspect est six fois plus grand qu'à R=10. Dans ce cas, il ne peut s'agir que de nanobâtons et pas de nanodisques. Notons la présence d'une population peu nombreuse de nanoparticules de plus petites tailles ( $8,5 \pm 1,8$  nm), non reportée dans le Tableau 13.



**Figure 72 :** (A) Image de MET de nanoparticules de cuivre habillées d'oleylamine, synthétisées à partir du sel  $\text{ClCu}(\text{PPh}_3)_3$  à R= 15 pour une température de réaction de 100° C pendant une heure. (B) Image de MET à plus fort grossissement.

Il a été montré que l'obtention des nanobâtons peut être reliée à l'adsorption sélective d'ions  $\text{Cl}^-$  sur les faces (111) ou (001) lors de la croissance des nanoparticules de cuivre cfc en micelles inverses pures  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$  via l'ajout de  $\text{NaCl}$  [FILANKEMBO 2003]. Dans notre cas, un mécanisme similaire peut être envisagé pour expliquer la formation des nanobâtons. Cependant les ions  $\text{Cl}^-$  ne sont pas ajoutés au milieu de synthèse mais sont libérés par le sel  $\text{ClCu}(\text{PPh}_3)_3$  lors de la réduction. Ainsi, l'augmentation du rapport d'aspect des nanobâtons, observée pour R=15 par rapport à R=10 pour une température de réaction fixée à 100° C, est due uniquement à une augmentation de la concentration en réducteur. Un autre point remarquable est que nous observons, malgré la

présence des ions  $\text{Cl}^-$  dans le milieu de synthèse, uniquement des nanoparticules sphériques de taille contrôlée pour  $R=10$  et une température de réaction de  $50^\circ \text{C}$ .

Dans l'avenir, pour mieux comprendre le mécanisme de formation des nanoparticules de cuivre de taille et de forme contrôlée, il sera nécessaire de mener une étude plus poussée de l'effet du rapport  $R = [\text{TBAB}] / [\text{ClCu}(\text{PPh}_3)_3]$  et/ou de la température de réaction sur les étapes de nucléation et croissance des nanoparticules. Par ailleurs, au vu de ces résultats, il apparaît intéressant de développer la synthèse en remplaçant le groupement fonctionnel  $\text{Cl}$  du sel de cuivre par  $\text{Br}$  [YU 2009] afin de voir si l'adsorption sélective des ions  $\text{Br}^-$  peut conduire à d'autres formes telles que des cubes [XIA 2009]. Par ailleurs, l'obtention de nanoparticules sphériques de taille contrôlée organisées à 3D, ouvre la voie à l'étude de leurs propriétés physiques collectives.

## Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse porte sur l'élaboration par réduction de sels métallo-organiques de nanoparticules d'argent, leur contrôle de taille, l'étude de leur stabilité, de leur organisation et de leurs propriétés physiques.

Nous avons mis au point la synthèse de nanoparticules d'argent de taille contrôlée par réduction de différents sels métallo-organiques  $\text{RAg}(\text{PPh}_3)_n$  par le tert-butylamine borane, en présence d'alcanethiols. Le choix flexible du groupement fonctionnel ( $\text{R}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  ou  $\text{NO}_3$ ), du nombre de triphénylphosphine (1 ou 3) dans les sels d'argent ainsi que le rapport alcanethiol/argent, nous ont permis d'obtenir un contrôle fin de la taille des nanoparticules d'argent. La possibilité de réaliser ces synthèses à différentes températures de réaction, nous a permis à la fois de contrôler la taille mais également la cristallinité des nanoparticules d'argent. Par ailleurs, nous avons adapté avec succès nos protocoles de synthèse à différentes longueurs de chaîne alcanethiol. Nous avons mené une étude poussée de la cinétique de formation des nanoparticules d'argent par spectroscopie UV-visible et microscopie électronique à transmission afin de mieux appréhender les phénomènes intervenant lors de la croissance, et notamment l'échange des ligands triphénylphosphine par les thiols.

Fort de ce contrôle de taille, nous avons étudié l'effet de la taille des nanoparticules d'argent, de la longueur de chaîne alcanethiol les habillant et du solvant sur les morphologies et les structures cristallines de leurs organisations tridimensionnelles à l'échelle macroscopique appelées "supracristaux". Ces supracristaux sont obtenus par immersion d'un substrat de graphite hautement cristallisé (HOPG) dans la solution de nanoparticules maintenue à une température de  $50^\circ\text{C}$  et après évaporation du solvant (hexane ou toluène). La longueur de chaîne alcanethiol et le solvant contrôlent la morphologie et la structure cristalline des supracristaux. L'utilisation du toluène induit une augmentation de la taille finale des supracristaux par rapport à l'hexane. Dans le cas de la combinaison toluène/dodécane-thiol, nous avons observé des supracristaux de structure cristalline mixte cfc/cc. Dans les autres cas, décane-thiol/hexane ou toluène et dodécane-thiol/hexane, nous avons observé des supracristaux purement cfc. Les supracristaux observés après l'évaporation du solvant résultent majoritairement d'une croissance en solution que nous attribuons à la présence de nano-impuretés dans la solution, néanmoins quelques uns croient directement sur le substrat en "épousant" les défauts de ce dernier. En ce qui concerne les dépôts de films de nanoparticules d'argent formés à l'interface

toluène/air saturé en toluène, nous avons observé l'effet du mouillage du substrat par la solution de nanoparticules sur la morphologie des supracristaux obtenus après évaporation du solvant. En particulier, nous avons obtenu des supracristaux très bien facettés d'environ 5  $\mu\text{m}$ , de taille et de forme homogène (majoritairement hexagonale) sur l'ITO.

Il est important de noter que nous avons dû prendre certaines précautions pour manipuler les nanoparticules d'argent synthétisées par réduction de sels métallo-organiques. En effet, nous observons un processus d'abrasion des nanoparticules d'argent organisées en mono- et bi-couches exposées à l'air ambiant. Ce processus est dû à l'oxydation de l'argent par le couple redox  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Les nanoparticules d'argent restent ainsi stables sous azote ou air sec. Le chauffage doux à l'air pendant 4 jours de nanoparticules d'argent organisées induit leur coalescence sous la forme de triangles d'argent bien cristallisés, dont la taille moyenne dépend du substrat (HOPG ou carbone amorphe). Sur carbone amorphe, substrat plus rugueux, la taille des domaines initialement ordonnés est en effet en moyenne plus petite que sur HOPG et conduit à des triangles de plus petite taille après chauffage. De plus, nous observons que, sous azote, les nanoparticules organisées coalescent très peu à 50° C. Ceci montre le rôle prépondérant de l'air dans leur formation. L'oxydation des thiols en disulfures favorise en effet la coalescence des nanoparticules d'argent. Enfin, nous montrons que le temps de formation des particules triangulaires d'argent diminue notamment lorsque la qualité de l'ordre dans les assemblages de nanoparticules d'argent augmente, ceci par comparaison de nos résultats avec ceux précédemment obtenus avec des nanoparticules d'argent synthétisées en micelles inverses.

Nous avons ensuite étudié les propriétés vibrationnelles des nanoparticules d'argent par diffusion Raman basse-fréquence. Nous avons montré que la cristallinité des nanoparticules d'argent peut affecter de façon significative leurs vibrations acoustiques. Une levée de dégénérescence du mode quadrupolaire liée à la présence de nanoparticules monocristallines a en effet été observée, et ce en accord avec les calculs théoriques et avec des résultats obtenus précédemment sur des nanoparticules d'or. Nous avons également montré que les nanoparticules d'argent organisées peuvent servir de substrat pour la diffusion Raman exaltée en surface (SERS) et donne un fort signal SERS des alcanethiols adsorbés à leur surface. L'activité SERS des nanoparticules d'argent augmente avec le nombre de couches dans les organisations.

Enfin, nous avons pu, grâce à la grande flexibilité des sels métal-phosphine ( $\text{RX}(\text{PPh}_3)_n$ ), adapter la synthèse des nanoparticules d'argent à la synthèse de nanoparticules de cuivre. Les nanoparticules de cuivre sont ainsi obtenues par réduction du sel

$\text{ClCu}(\text{PPh}_3)_3$  par le TBAB en présence d'oleylamine. En jouant sur différents paramètres tels que la température de réaction et la concentration en réducteur, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des nanoparticules de cuivre habillées d'oleylamine de différentes tailles et formes.

Dans le prolongement des résultats obtenus au cours de ce travail de thèse, il sera intéressant de modifier d'autres paramètres dans la synthèse de nanoparticules d'argent, tels que la nature du réducteur et/ou des ligands, en vue d'un contrôle de formes et de cristallinité. Concernant les résultats obtenus par diffusion Raman exaltée de surface, un travail sur l'amélioration de la taille des organisations de nanoparticules d'argent en monocouche et multicouches sera nécessaire en vue de la détermination du facteur d'exaltation induit par l'organisation.

La synthèse de nanoparticules de cuivre présente également de nombreuses perspectives. Il s'agira de réaliser une étude cinétique par spectroscopie UV-visible et microscopie électronique à transmission du mécanisme de formation des nanoparticules de cuivre et d'étudier l'influence de différents paramètres, tels que la température de réaction, la nature des ligands, la concentration en réducteur et la nature du sel de cuivre (par exemple  $\text{BrCu}(\text{PPh}_3)_3$ ), en vue de l'obtention de nanoparticules de forme contrôlée et unique. Par la suite, une étude de leurs propriétés physiques individuelles et collectives pourrait être menée. Les nanoparticules de cuivre présentent en effet des propriétés optiques, variables selon leur taille et forme, potentiellement intéressantes dans la détection de molécules. Une étude par microscopie de photoémission d'électrons (PEEM) et microscopie électronique à basse énergie (LEEM) permettrait de cartographier les modes de résonance plasmon individuel.





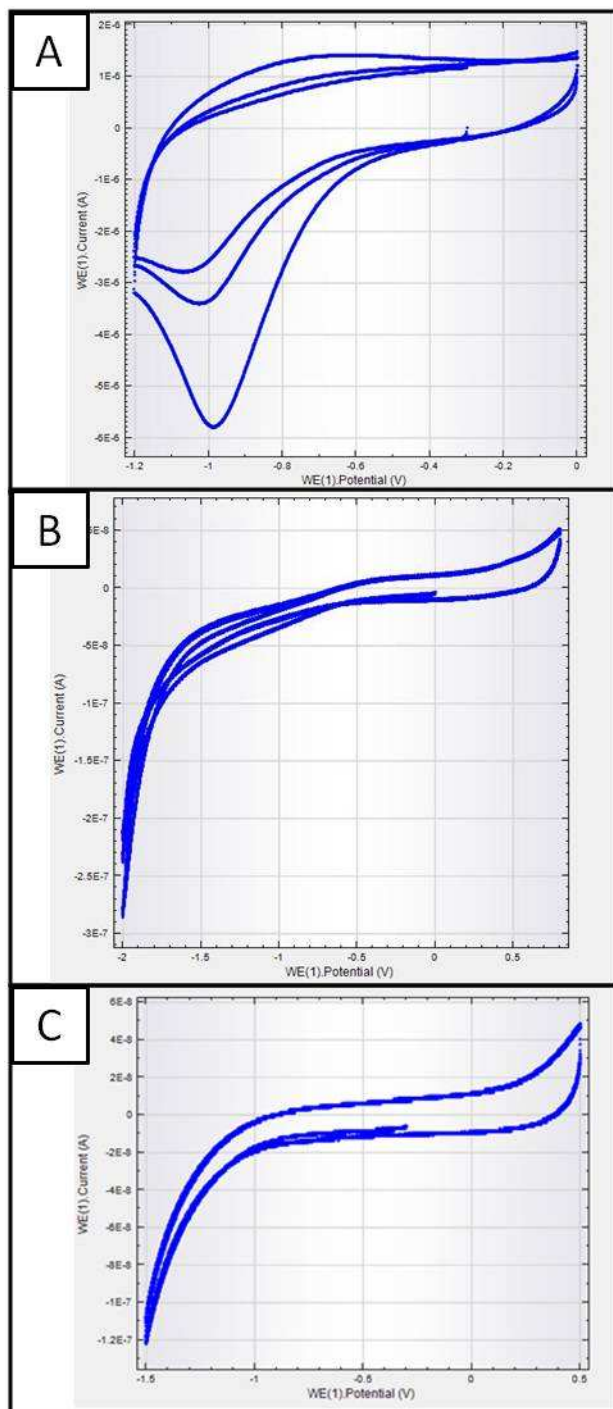
# **Annexes**



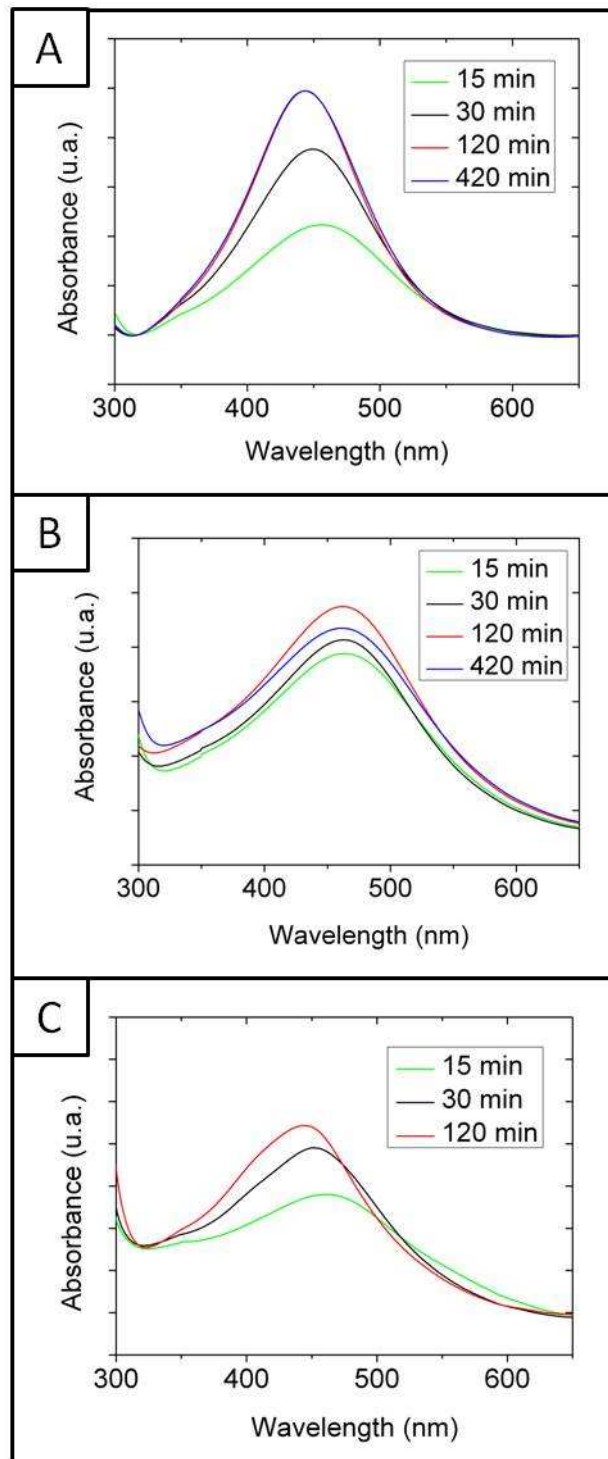
## Annexe 1 : Synthèse de nanoparticules d'argent (données complémentaires)

Nom du produit	Formule brute	Référence	Fournisseur
oDCB (solvant) 1,2-dichlorobenzène	$C_6H_4Cl_2$	222050025	ACROS Organics
Toluène (solvant)	$C_6H_5CH_3$	24529	Sigma-Aldrich
TBAB (réducteur) Tert-butylamine borane	$C_4H_{14}BN$	05-0101	STREM Chemicals
Triphénylphosphine (PPh <sub>3</sub> )	$C_{18}H_{15}P$	93092	Sigma-Aldrich
Tetraethylammonium chloride hydrate	$C_8H_{20}ClN.xH_2O$	113042	Sigma-Aldrich
Nitrate d'argent	$AgNO_3$	21572.235	VWR
Chlorure de sodium	$NaCl$	1380527	SDS
Bromure de sodium	$NaBr$	29791.155	Prolabo
1-décane-thiol	$C_{10}H_{21}SH$	D1602	Aldrich
1-dodécane-thiol	$C_{12}H_{25}SH$	471364	Aldrich
Copper (II) bromide	$CuBr_2$	221775	Aldrich
Copper (II) chloride dihydrate	$CuCl_2.H_2O$	307483	Sigma-Aldrich
Oleylamine	$C_{18}H_{37}N$	129540050	ACROS

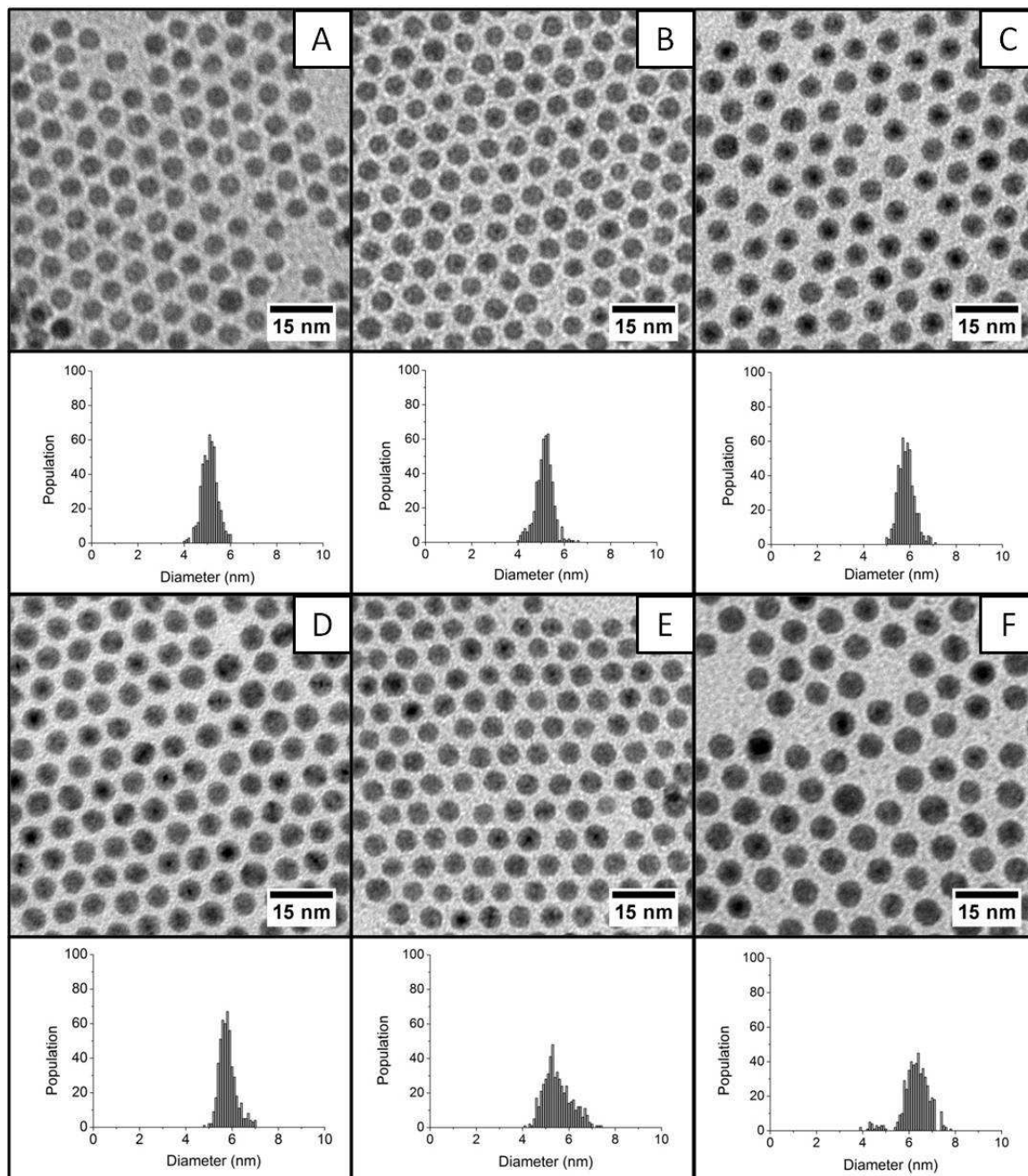
**Tableau A1. : Tableau récapitulatif des formules brutes, références et fournisseurs des produits utilisés pour la synthèse de nanoparticules d'argent et de cuivre par réduction de sels métallo-organiques**



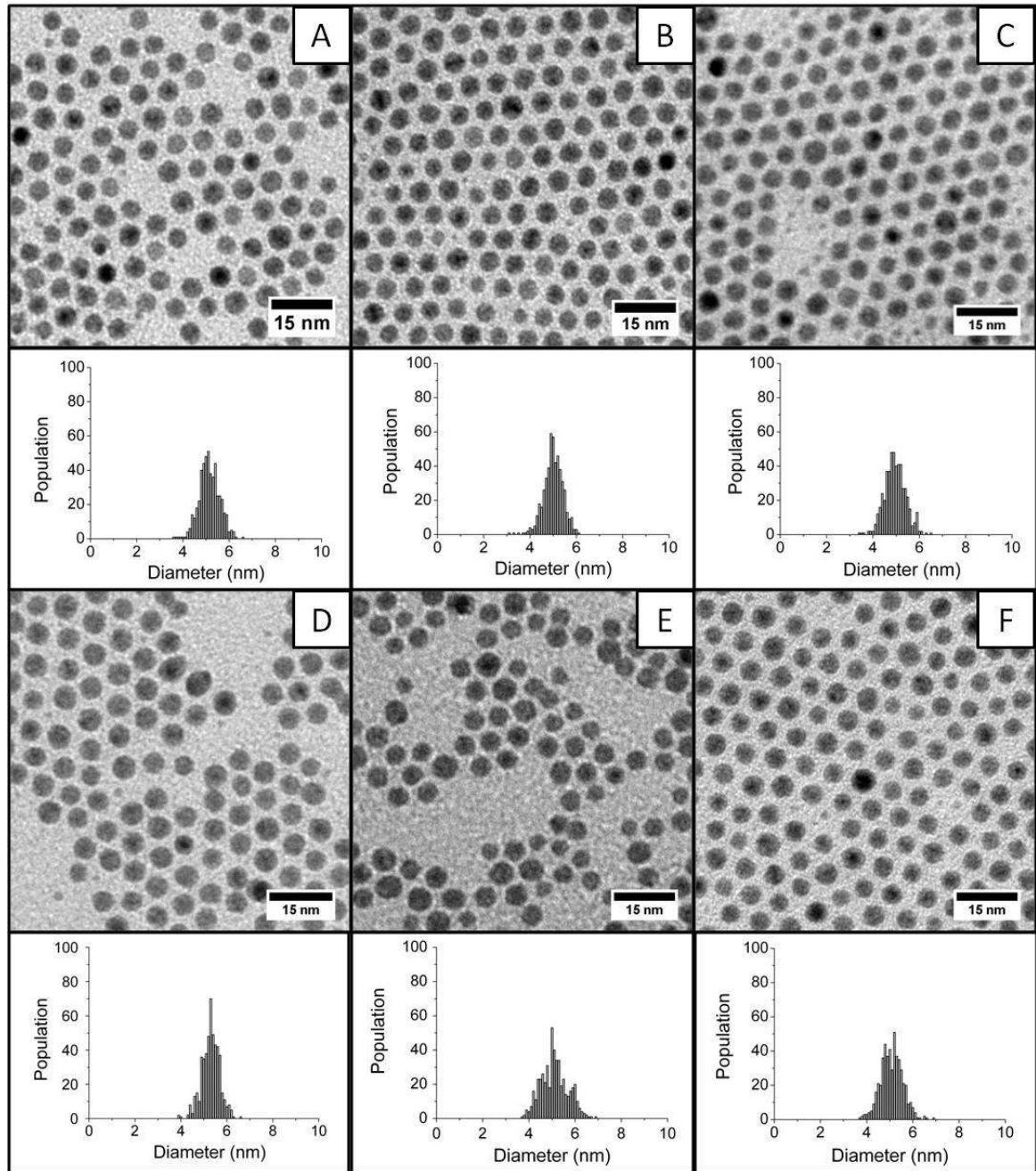
**Figure A1.1 :** Voltamogramme obtenu par immersion de l'électrode d'argent dans une solution (A) de triphénylphosphine, (B) d'alkanethiol et (C) dans un mélange triphénylphosphine-thiol. Ces expériences de voltampérométrie cyclique montrent l'échange des ligands triphénylphosphine par les thiols. Le voltamogramme A montre l'adsorption des ligands triphénylphosphine sur l'électrode d'argent. Le voltamogramme B montre l'adsorption des thiols sur l'électrode d'argent. Le voltamogramme C montre que les thiols s'adsorbent sur l'électrode d'argent au dépend de la triphénylphosphine.



**Figure A1.2 :** Evolution en temps du spectre d'absorption UV-visible pour des nanoparticules d'argent habillées de dodécane-thiol synthétisées à 100° C à partir de A)  $\text{BrAgPPh}_3$ , B)  $\text{NO}_3\text{AgPPh}_3$  et C) à 140° C à partir de  $\text{NO}_3\text{AgPPh}_3$ .

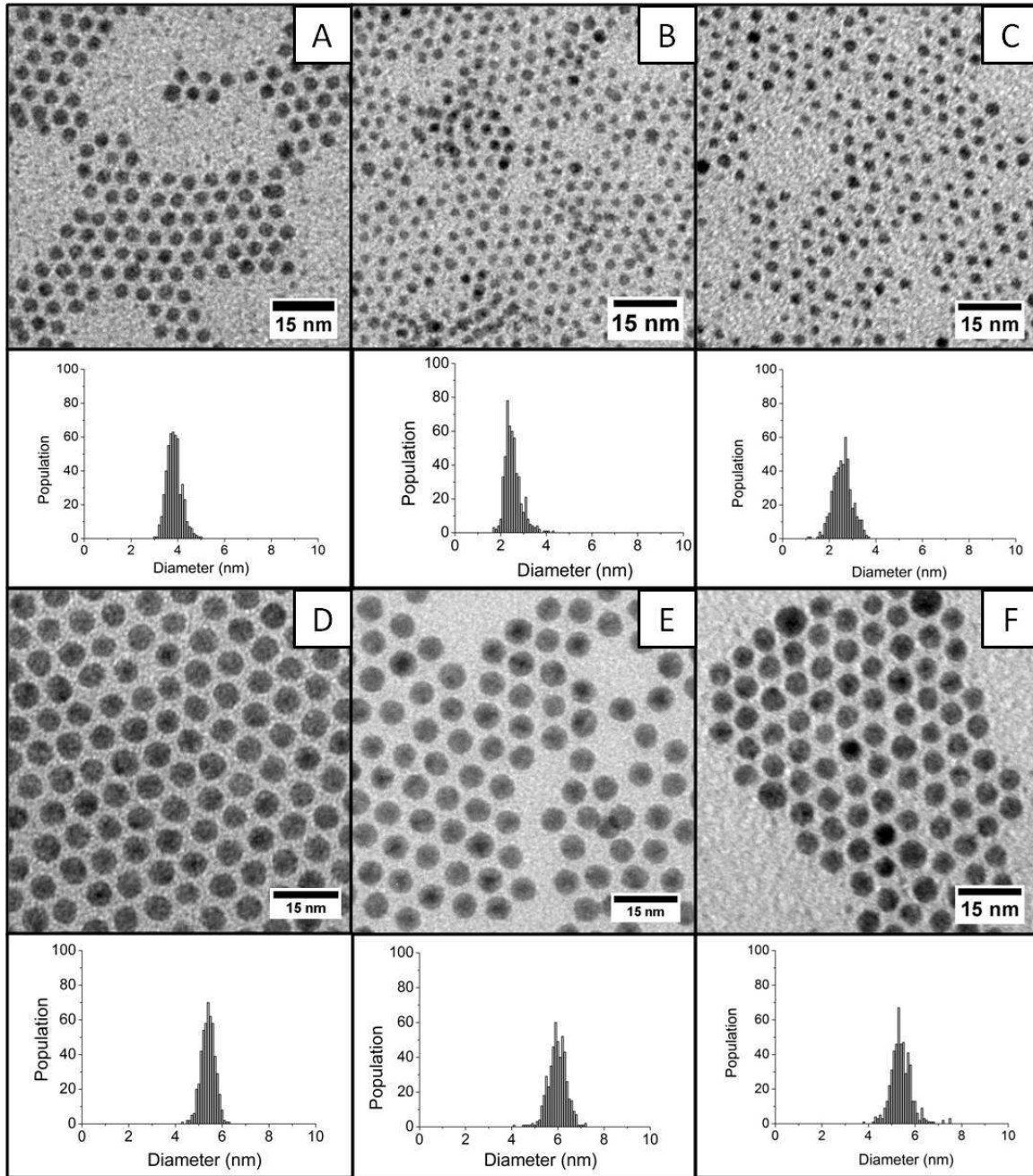


**Figure A1.3 :** Images de MET et histogrammes de taille de nanoparticules d'argent, synthétisées via la réduction de  $ClAg(PPh_3)_3$ , habillées de (A) et (D) décanethiol, (B) et (E) dodécanehol et (C) et (F) tétradécanehol à 100 et 140° C respectivement.



**Figure A1.4 :** Images de MET et histogrammes de taille de nanoparticules d'argent, synthétisées via la réduction de  $ClAgPPh_3$ , habillées de (A) et (D) décanethiol, (B) et (E) dodécanehol et (C) et (F) tétradécanehol à 100 et 140° C respectivement.



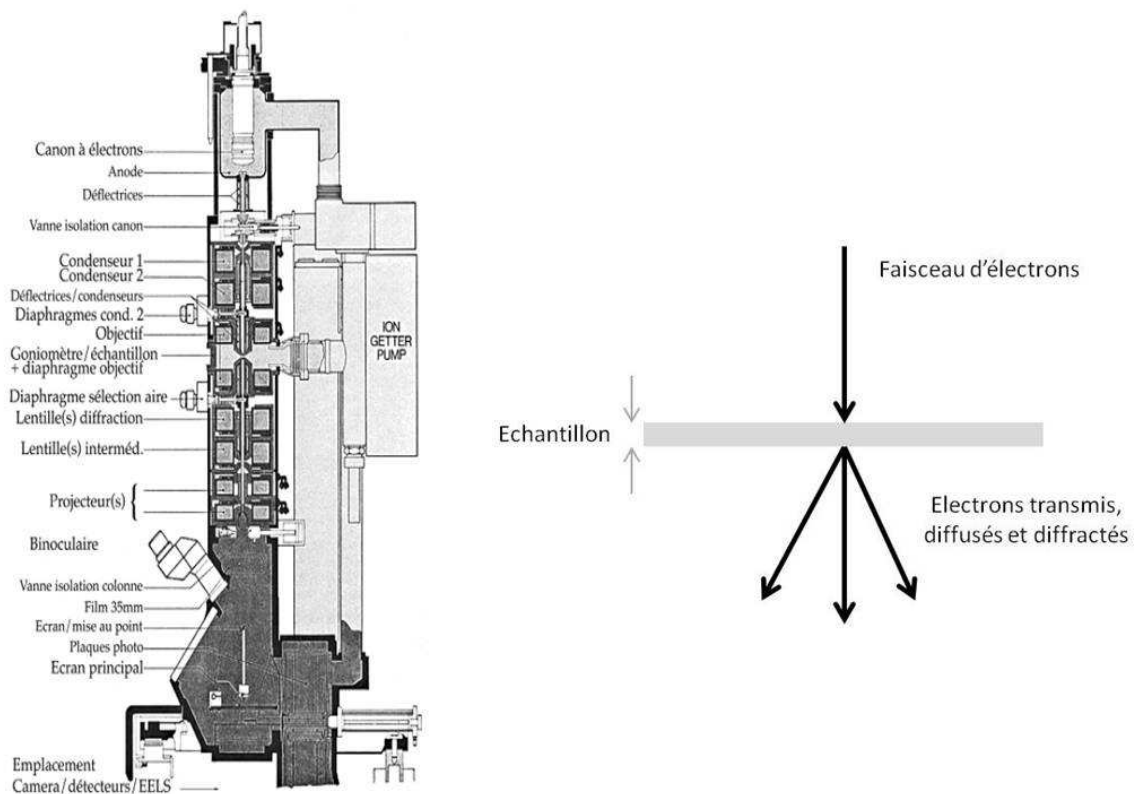


**Figure A1.5 :** Images de MET et histogrammes de taille de nanoparticules d'argent, synthétisées via la réduction de  $\text{NO}_3\text{AgPPh}_3$ , habillées de (A) et (D) dodecanethiol, (B) et (E) tétradécane-thiol et (C) et (F) hexadécane-thiol à 100° C et 140° C respectivement.

## Annexe 2 : Microscopies électroniques à transmission et à balayage

### *\*Microscopie électronique à transmission*

Le microscope électronique à transmission (MET) est l'équivalent électronique du microscope optique classique en mode transmission. Le premier MET a été construit en 1932 par Ruska (Prix Nobel en 1986). Un schéma d'une colonne de MET est représenté sur la Figure A2.1. Nous retrouvons les composants d'un microscope optique ou les lentilles classiques sont remplacées par des lentilles électromagnétiques.

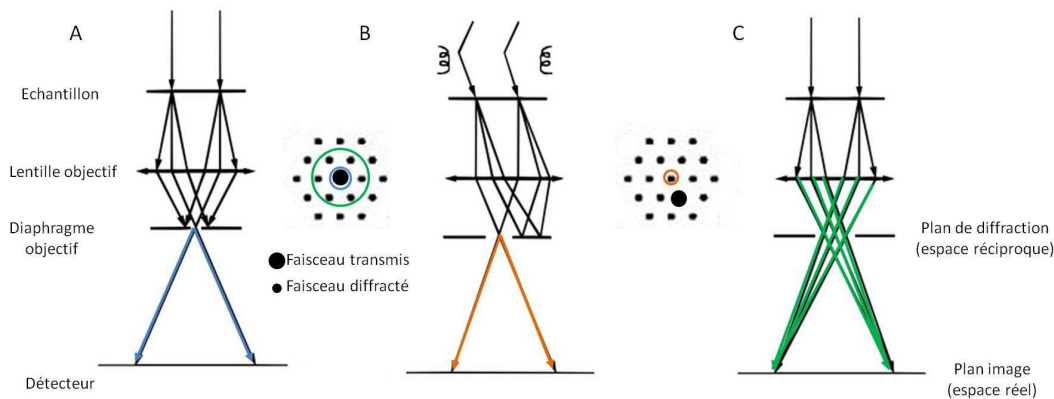


**Figure A2.1 : schéma de la colonne d'un MET (à gauche) et schéma de principe simplifié d'un MET (à droite).**

L'échantillon doit être « transparent » aux électrons ce qui nécessite (vue l'énergie des électrons comprise entre 10 et 200 keV) une épaisseur comprise typiquement entre 1000 et 3000 Å. En microscopie électronique en transmission, nous nous intéressons aux électrons transmis, diffusés ou diffractés par l'échantillon. Nous distinguons les électrons qui ont subi une diffusion élastique (avec conservation de l'énergie) avec les

noyaux des atomes de l'échantillon, ceux qui ont subi une diffusion inélastique avec le cortège électronique des atomes de la cible et ceux qui ont subi une diffraction sur les éventuels plans cristallins de l'échantillon. Deux modes de formation d'une image sont possibles selon la position de l'écran de visualisation : le mode diffraction et le mode image (Figure A2.2)

- Diffraction électronique : elle est formée dans l'espace réciproque et est observable sur le détecteur par projection du plan de diffraction sur le plan image. Expérimentalement, il s'agit d'ajuster le plan focal de la lentille intermédiaire sur le plan image (détecteur).



**Figure A2.2 : schéma de formation des images d'un système MET conventionnel simplifié à une seule lentille avec les trajets optiques dans le cas (A) du mode en champ clair, (B) du mode en champ sombre et (C) de la haute résolution, d'après [WANG 2000].**

- Mode image en champ clair : L'échantillon considéré est cristallin et certains électrons sont diffractés sur les plans cristallins selon un angle  $2\theta$  par rapport à la direction des électrons incidents. Le diaphragme objectif laisse passer les électrons transmis qui n'ont pas subi d'interaction avec l'échantillon et arrête les électrons diffractés. Les plans de diffraction vont donc apparaître comme sombres par rapport à un fond clair. Le principe est équivalent pour des électrons diffusés selon une direction différente de la direction incidente.

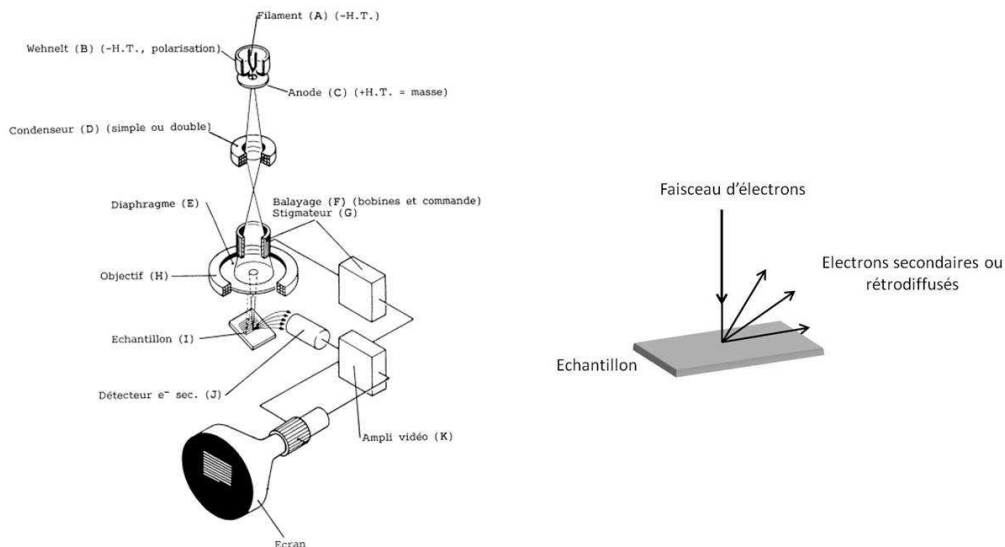
- Mode image en champ sombre : Le faisceau incident d'électrons n'arrive plus en incidence normale mais avec une incidence telle que les électrons diffractés ressortent dans la direction du diaphragme objectif. Les plans de diffraction apparaissent alors clairs sur fond sombre.

- Mode image en champ sombre conique : ce mode consiste à appliquer un mouvement de précession, à une vitesse angulaire, sur le faisceau électronique primaire incliné d'un angle. Ceci va induire un mouvement de rotation de la figure de diffraction avec pour centre l'axe optique de la colonne. En plaçant le diaphragme objectif sur le centre optique, nous faisons passer au travers l'intégralité d'un anneau d'un type de plan. De cette manière, nous obtenons un champ sombre composé de la totalité des électrons diffractés à un certain angle. L'image est accumulée pendant un certain temps de façon à obtenir un angle minimum de  $360^\circ$  sur l'illumination.

- Haute résolution : L'imagerie de l'échantillon est obtenue à partir de tous les faisceaux transmis et diffractés. Ceci est possible par une ouverture beaucoup plus grande du diaphragme objectif et dans certains cas sans aucun diaphragme objectif. La haute résolution provient de l'interférence des faisceaux transmis et diffractés.

### **\*Microscopie électronique à balayage**

Le premier microscope électronique à balayage a été construit par Zworykin en 1942. Ce type d'instrument est utilisé couramment dans des domaines aussi variés que l'électronique, les sciences des matériaux et les sciences du vivant. Le schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour Scanning Electron Microscopy) est reporté sur la Figure A2.3.



**Figure A2.3 : schémas du principe du MEB.**

L'image de MEB est une image reconstituée : une sonde, le faisceau d'électrons, balaye la surface de l'échantillon, un détecteur récupère de manière synchrone un signal induit par cette sonde pour en former une image, cartographie de l'intensité de ce signal.

Le MEB est constitué d'une source d'électrons qu'un jeu de lentilles "condenseur" focalise sur un diaphragme. Une deuxième lentille "objectif" refocalise ce faisceau sur l'échantillon en un spot très fin (15 à 200 Å). Un jeu de bobines de déflexion permet de déplacer le faisceau et donc de balayer l'échantillon. Ceci forme la sonde. Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a essentiellement :

- rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident avec plus ou moins de perte d'énergie
- émission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant des couches externes des atomes de l'échantillon
- émission de rayons X, concurrentiellement avec les électrons Auger
- émission de photons UV-visible
- écoulement d'un courant vers la masse

Tous ces signaux peuvent servir à former une image. Le détecteur de base du MEB récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, proportion dépendant de l'énergie primaire, de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire, du matériau observé. D'autres détecteurs permettent de discriminer les électrons secondaires des électrons rétrodiffusés.

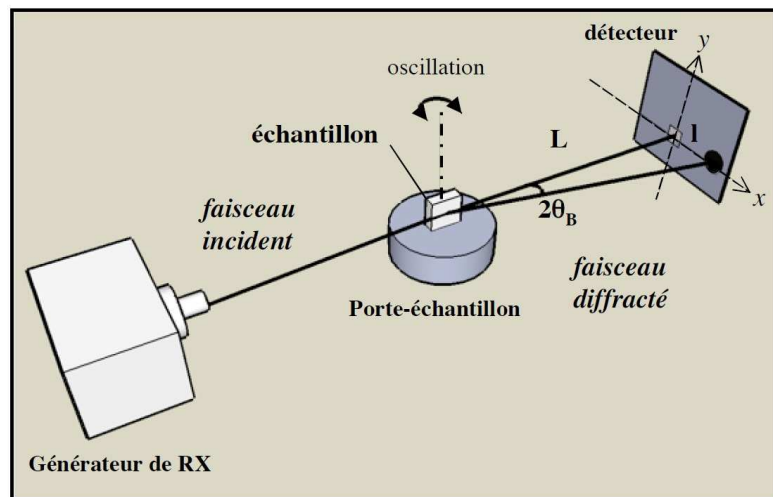
Le contraste (i.e. la variation locale de l'émission électronique) de l'image provient d'effets topographiques, chimiques et structuraux, régissant la rétrodiffusion et l'émission secondaire. Le grandissement est déterminé par le rapport entre la surface balayée sur l'échantillon (un rectangle de dimension variant entre quelques mm et une fraction de micromètres de côté) et la dimension du document final sur l'écran d'observation.

L'image en électrons secondaires se caractérise par une très bonne définition, jusqu'à des grandissements compris entre x20.000 et x50.000 en conventionnel, jusqu'à >500.000 en haute résolution, avec des résolutions latérales limites de 10 à 200 Å, suivant l'échantillon, l'appareil et les paramètres d'observation. Un montage du détecteur dans la lentille objectif permet d'éliminer la plus grande part des rétrodiffusés, et d'obtenir une image mieux définie de la surface, particulièrement à basse énergie primaire.

L'image en électrons rétrodiffusés a une résolution latérale au mieux de l'ordre de 0,1 µm. L'utilisation d'un détecteur spécialisé (à semi-conducteur ou à scintillateur) permet de faire ressortir un contraste qui est fonction du numéro atomique des éléments présents. Un élément lourd donnera un signal intense et donc une zone claire; un élément léger donnera un signal faible et donc une zone sombre, en quelque sorte une cartographie de numéro atomique. Ce mode de fonctionnement nécessite une surface plane pour minimiser le contraste dû au relief. En revanche, l'identification des éléments présents nécessite l'utilisation d'une autre méthode, typiquement la microanalyse X.

## Annexe 3 : Diffraction des rayons X aux petits angles en incidence rasante

L'étude de la structure cristalline des supracristaux a été menée par diffraction des rayons X. La taille des nanoparticules (entre 3,4 et 7,1 nm de diamètre) et la périodicité attendue (de l'ordre de 7 nm) des supracristaux imposent d'utiliser un montage aux petits angles ( $2\theta_B < 1,4^\circ$ ). Cette technique permet en effet de caractériser non pas la cristallinité des nanoparticules elles-mêmes (montage aux grands angles), mais l'ordre relatif des nanoparticules au sein des supracristaux. Elle a permis de caractériser les organisations de supracristaux d'argent [COURTY 2001] et de cobalt [LISIECKI 2003] obtenues au laboratoire.



**Figure A3.1 : Schéma du dispositif expérimental de diffraction des rayons X aux petits angles, en incidence rasante.**

Le schéma du dispositif expérimental est présenté sur la Figure A3.1. Une anticathode de cuivre (50 kV, 30 mA) est utilisée pour générer un faisceau de rayons X, qui est ensuite monochromatisé ( $\lambda=0,154$  nm) puis collimaté en sortie du générateur. La largeur du faisceau en sortie est de l'ordre de 0,5 mm. L'échantillon est monté sur un porte-échantillon rotatif autour de l'axe z. Une légère oscillation de l'échantillon (de 2 à 5°) permet un passage « correct » d'éventuelles réflexions de Bragg au travers de la sphère d'Ewald et donc in fine d'obtenir des diagrammes de diffraction plus complets et propres. Le faisceau diffracté passe ensuite au travers d'un tuyau à vide (vide primaire), de manière à limiter le bruit de fond dû à la diffusion de l'air. Le spectre de diffraction est finalement recueilli en sortie sur une plaque photosensible disposée perpendiculairement à l'axe du faisceau incident. Le détecteur à deux dimensions permet de fournir des

informations sur l'ordre des nanoparticules dans et hors du plan du substrat, comme nous pouvons le voir sur le schéma de la Figure A3.1. Un cliché de diffraction permet ainsi de caractériser l'échantillon à différents niveaux. Tout d'abord, la simple observation du cliché permet de déterminer la nature de l'arrangement des supracristaux : amorphe ou cristallisé.

- L'échantillon de supracristaux est dit amorphe lorsque les nanoparticules ne sont pas organisées dans la structure 3D, ou lorsque la taille des domaines ordonnés est inférieure à la longueur de cohérence liée à la résolution expérimentale. Nous observons alors sur le cliché de diffraction, un anneau homogène et large dont la position permet d'évaluer une distance centre à centre entre particules premières voisines (ordre local ou à courte portée).

- L'échantillon de supracristaux est dit cristallisé lorsque des taches de diffraction ponctuelles sont observées. Un relevé précis de la position des taches permet de calculer la distance centre à centre entre nanoparticules et de caractériser la structure cristalline. Dans la plupart des cas, l'échantillon est alors constitué de domaines monocristallins qui partagent entre eux une direction cristallographique commune confondue avec la normale au plan. Nous sommes donc en présence d'une poudre uniaxe. Nous remarquons alors sur la Figure A3.2 que, hormis les taches situées en position équatoriale, toutes les taches observées correspondent à l'intersection de cercles de l'espace réciproque avec la sphère d'Ewald. Il est aisé de calculer les coordonnées de ces taches sur le diagramme de diffraction, connaissant la structure cristalline.

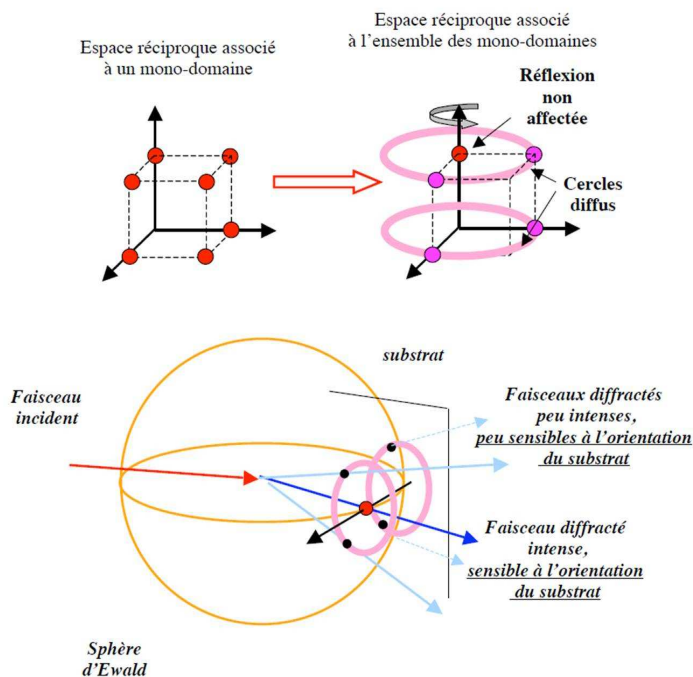


Figure A3.2 : Schémas de la diffraction des rayons X en incidence rasante sur un échantillon de monocristaux.

**\*Analyse d'un diffractogramme**

L'indexation des taches de diffraction d'un diffractogramme (Figures A3.3 et A3.4) permet de définir sans ambiguïté la structure cristalline des supracristaux sur l'échantillon. L'attribution des taches est faite en comparant les valeurs théoriques des coordonnées des taches dans l'espace réciproque et celles obtenues expérimentalement. Il nous faut donc calculer les valeurs de  $q^x$  et  $q^y$ , les projections du vecteur diffracté  $q$  dans l'espace réciproque.

Connaissant ces valeurs, nous pouvons ensuite calculer les valeurs des distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  en utilisant la relation  $q = 2\pi/d_{hkl}$ . Les expressions des valeurs projetées de  $q$  pour les différentes structures cristallines observées dans les supracristaux de nanoparticules sont les suivantes :

$$\text{Pour une structure cubique à faces centrées} \left\{ \begin{array}{l} q_{hkl}^x = \frac{2\pi}{D} \sqrt{\frac{h^2 + k^2 + l^2 - hk - kl - hl}{3}} \\ \\ q_{hkl}^y = \frac{2\pi}{D} \frac{h + k + l}{\sqrt{6}} \end{array} \right.$$

$$\text{Pour une structure cubique centrée} \left\{ \begin{array}{l} q_{hkl}^x = \frac{2\pi}{D} \frac{h + k}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \\ \\ q_{hkl}^y = \frac{2\pi}{D} \sqrt{l^2 + \frac{(h - k)^2}{2}} \sqrt{\frac{3}{2}} \end{array} \right.$$

avec  $D$ , le diamètre moyen des nanoparticules, déterminé d'après les images de MET. La comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales des valeurs de  $d_{hkl}$  permet d'indexer les taches de diffraction observées (Tableaux A3.1 et A3.2).



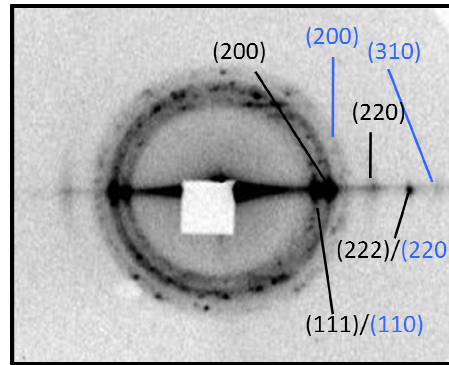


Figure A3.3 : Diffractogramme de supracristaux de nanoparticules d'argent ordonnés en réseau mixte cfc/cc

Distance expérimentale inter-réticulaire (nm)	Distance théorique inter-réticulaire Réseau cfc (nm)	Indexation (hkl) Réseau cfc	Distance théorique inter-réticulaire Réseau cc (nm)	Indexation (hkl) Réseau cc
5,73	5,73	(111)	5,73	(110)
4,98	4,96	(200)		
4,1			4,05	(200)
3,47	3,51	(220)		
2,85	2,87	(222)	2,87	(220)
2,53			2,56	(310)

Tableau A3.1 : Comparaison entre les distances inter-réticulaires expérimentales et théoriques pour des assemblages mixtes cfc/cc

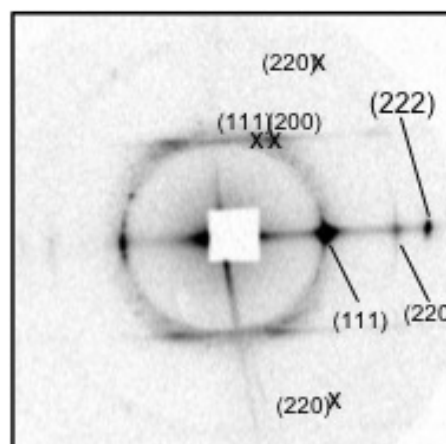


Figure A3.4 : Diffractogramme de supracristaux de nanoparticules d'argent ordonnés en réseau cfc.

Distance expérimentale inter -réticulaire (nm)	Distance théorique inter -réticulaire Réseau cfc (nm)	Indexation (hkl) Réseau cfc
5,13	5,13	(111)
5,24	5,13	(111)
4,52	4,44	(200)
3,04	3,14	(220)
3,05	3,14	(220)
3,05	3,14	(220)
2,54	2,56	(222)

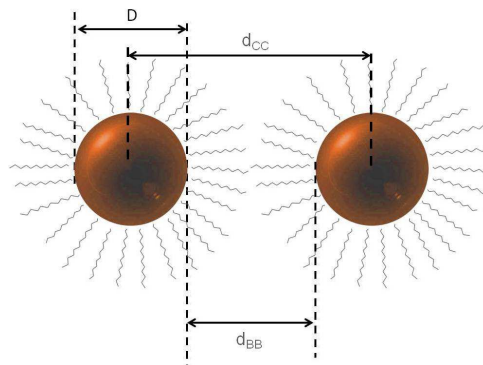
**Tableau A3.2 : Comparaison entre les distances inter-réticulaires expérimentales et théoriques pour des assemblages cfc**

**\*Calcul de la distance bord à bord**

Nous déterminons la distance bord à bord entre les nanoparticules à partir de la distance inter-réticulaire  $d_{111}$  déterminée à l'aide du diffractogramme  $\theta$ - $2\theta$ . D'après la loi de Bragg :  $d_{111} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$ , avec  $\lambda$  la longueur d'onde du cuivre ( $1,54 \text{ \AA}$ ).

Pour un arrangement cubique à faces centrées, la distance centre à centre, notée  $d_{cc}$ , entre les nanoparticules est donnée par :  $d_{cc} = d_{111} \sqrt{3/2}$ .

Connaissant la distance centre à centre ( $d_{cc}$ ) et le diamètre moyen des nanoparticules ( $D$ ), déterminé par MET, nous déduisons la distance bord à bord ( $d_{BB}$ ) de la façon suivante :  $d_{BB} = d_{cc} - D$ .



**FigureA3.5: Schéma représentatif des différentes distances caractéristiques dans les organisations de nanoparticules d'argent :  $D$  est le diamètre des nanoparticules d'argent,  $d_{BB}$  est la distance bord à bord et  $d_{cc}$  est la distance centre à centre des cœurs métalliques.**



# Bibliographie

[ABDELSALAM 2005] Abdelsalam, M. E., Bartlett, P. N., et al. (2005). "Wetting of regularly structured gold surfaces." *Langmuir* 21(5).

[ABECASSIS 2007] Abecassis, B., Testard, F., et al. (2007). "Probing in situ the nucleation and growth of gold nanoparticles by small-angle x-ray scattering." *Nano Letters* 7(6): 1723-1727.

[AMENDOLA 2007] Amendola, V., Polizzi, S., et al. (2007). "Free silver nanoparticles synthesized by laser ablation in organic solvents and their easy functionalization." *Langmuir* 23(12): 6766-6770.

[AMIENS 2007] Amiens, C. and Chaudret, B. (2007). "Organometallic synthesis of nanoparticles." *Modern Physics Letters B* 21(18): 1133-1141.

[ARKLES 2006] Arkles, B. (2006). "Hydrophobicity, hydrophilicity and silanes." *Paint & Coatings Industry magazine*.

[BACHELIER 2004] Bachelier, G. and Mlayah, A. (2004). "Surface plasmon mediated Raman scattering in metal nanoparticles." *Physical Review B* 69(20).

[BARREIRO MAGDALENO 2007] Barreiro Magdaleno, E. M. (2007). "3(aryl)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica." Thèse de l'Université de Santiago de Compostela.

[BARRIERE 2008] Barriere, C., Alcaraz, G., et al. (2008). "Copper nanoparticles and organometallic chemical liquid deposition (OMCLD) for substrate metallization." *Journal of Materials Chemistry* 18(26).

[BESBES 2006] Besbes, S., Ben Ouada, H., et al. (2006). "Effect of surface treatment and functionalization on the ITO properties for OLEDs." *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* 26(2-3).

[BHUVANA 2009] Bhuvana, T., Subramaniam, C., et al. (2009). "Conducting Nanocrystal Patterns Using a Silver Organic Complex Blended with Polystyrene as e-Beam Resist." *Journal of Physical Chemistry C* 113(17): 7038-7043.

[BOISTELLE 1988] Boistelle, R. and Astier, J. P. (1988). "Crystallization mechanisms in solution." *Journal of Crystal Growth* 90(1-3).

[BÖNNEMANN 2004] Bönnemann, H. N., K.S. (2004). "Tunable synthetic approaches for the optimization of nanostructures fuel cell catalysts: an overview." *Chemistry and Industry* 58(6): 271-279.

- [BRUST 1994] Brust, M., Walker, M., et al. (1994). "Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system." *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*(7).
- [CACCIUTO 2004] Cacciuto, A., Auer, S., et al. (2004). "Onset of heterogeneous crystal nucleation in colloidal suspensions." *Nature* 428(6981).
- [CAO 2003] Cao, M. H., Hu, C. W., et al. (2003). "A controllable synthetic route to Cu, Cu<sub>2</sub>O, and CuO nanotubes and nanorods." *Chemical Communications*(15): 1884-1885.
- [CARRILLO 2003] Carrillo, A., Swartz, J. A., et al. (2003). "Noncovalent functionalization of graphite and carbon nanotubes with polymer multilayers and gold nanoparticles." *Nano Letters* 3(10).
- [CHA 2006] Cha, S. I., Mo, C. B., et al. (2006). "Mechanism for controlling the shape of Cu nanocrystals prepared by the polyol process." *Journal of Materials Research* 21(9).
- [CHAUDRET 2005] Chaudret, B. (2005). "Organometallic approach to nanoparticles synthesis and self-organization." *Comptes Rendus Physique* 6(1): 117-131.
- [CHO 2009] Cho, E. C., Cogley, C. M., et al. (2009). "Fine tuning the optical properties of Au-Ag nanocages by selectively etching Ag with oxygen and a water-soluble thiol." *Journal of Materials Chemistry* 19(35): 6317-6320.
- [COMPTON 2007] Compton, O. C. and Osterloh, F. E. (2007). "Evolution of size and shape in the colloidal crystallization of gold nanoparticles." *Journal of the American Chemical Society* 129(25).
- [COURTY 2010] Courty, A. (2010). "Silver Nanocrystals: Self-Organization and Collective Properties." *Journal of Physical Chemistry C* 114(9): 3719-3731.
- [COURTY 2001] Courty, A., Araspin, O., et al. (2001). ""Supracrystals" made of nanocrystals. 2. Growth on HOPG substrate." *Langmuir* 17(5): 1372-1380.
- [COURTY 2001] Courty, A., Fermon, C., et al. (2001). ""Supra crystals" made of nanocrystals." *Advanced Materials* 13(4): 254-+.
- [COURTY 2007] Courty, A., Henry, A. I., et al. (2007). "Large triangular single crystals formed by mild annealing of self-organized silver nanocrystals." *Nature Materials* 6(11).
- [COURTY 2002] Courty, A., Lisiecki, I., et al. (2002). "Vibration of self-organized silver nanocrystals." *Journal of Chemical Physics* 116(18): 8074-8078.
- [COURTY 2005] Courty, A., Mermet, A., et al. (2005). "Vibrational coherence of self-organized silver nanocrystals in f.c.c. supra-crystals." *Nature Materials* 4(5): 395-398.

[COURTY 2011] Courty, A., Richardi, J., et al. (2011). "How To Control the Crystalline Structure of Supracrystals of 5-nm Silver Nanocrystals." *Chemistry of Materials* 23(18): 4186-4192.

[CREIGHTON 1978] Creighton, J. A. A., M.G. ; Hester, R.E. ; Matthew, J.A.D (1978). "The dependence of the intensity of Raman bands of pyridine at a silver electrode on the wavelength of excitation." *Chemical Physics Letters* 55(1): 55-58.

[CUENYA 2010] Cuenya, B. R. (2010). "Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects." *Thin Solid Films* 518(12).

[CULHA 2008] Culha, M., Kahraman, M., et al. (2008). "Surface-enhanced Raman scattering on aggregates of silver nanoparticles with definite size." *Journal of Physical Chemistry C* 112(28).

[DABOUSI 1997] Dabousi, B. O. R.-V., J. ; Mikulec, F.V. ; Heine, J.R. ; Mattoussi, H. , Ober, R. ; Jensen, K.F. ; Bawendi, M.G. (1997). "(CdSe)ZnS core-shell quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites." *The Journal of Physical Chemistry B* 101: 9463-9475.

[DEL FATTI 1999] Del Fatti, N., Voisin, C., et al. (1999). "Coherent acoustic mode oscillation and damping in silver nanoparticles." *Journal of Chemical Physics* 110(23).

[DEMORTIERE 2008] Demortiere, A., Launois, P., et al. (2008). "Shape-Controlled Platinum Nanocubes and Their Assembly into Two-Dimensional and Three-Dimensional Superlattices." *Journal of Physical Chemistry B* 112(46).

[DEMORTIERE 2007] Demortiere, A. and Petit, C. (2007). "First synthesis by liquid-liquid phase transfer of magnetic CoxPt100-x nanoalloys." *Langmuir* 23(16).

[DUVAL 1992] Duval, E. (1992). "Far-infrared and Raman vibrational transitions of a solid sphere - selection rules." *Physical Review B* 46(9).

[DUVAL 1986] Duval, E., Boukenter, A., et al. (1986). "Vibration eigenmodes and size of microcrystallites in glass - observation by very low frequency Raman scattering." *Physical Review Letters* 56(19).

[EUSTIS 2006] Eustis, S. and El-Sayed, M. A. (2006). "Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes." *Chemical Society Reviews* 35(3).

[FARADAY 1857] Faraday, M. (1857). "The bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 147: 145-181.

- [FEYNMAN 1960] Feynman, R. P. (1960). "There is plenty of room at the bottom." *Caltech Engineering and Science* 23:5: 22-36.
- [FILANKEMBO 2003] Filankembo, A., Giorgio, S., et al. (2003). "Is the anion the major parameter in the shape control of nanocrystals?" *Journal of Physical Chemistry B* 107(30).
- [FLEISCHMANN 1974] Fleischmann, M., Hendra, P. J., et al. (1974). "Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode." *Chemical Physics Letters* 26(2).
- [FRENS 1973] Frens, G. (1973). "Controlled nucleation for regulation of particle size in monodisperse gold suspensions." *Nature-Physical Science* 241(105).
- [FREY 2009] Frey, N. A., Peng, S., et al. (2009). "Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage." *Chemical Society Reviews* 38(9).
- [GALDANELO 2001] Galdaneo, S. (2001). "Influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules magnétiques (Fe,Co) dans une matrice de cuivre." Thèse de l'Université Paris 7.
- [GARCIA-BARRASA 2011] Garcia-Barrasa, J., Lopez-de-Luzuriaga, J. M., et al. (2011). "Synthesis of thiolate-protected silver nanocrystal superlattices from an organometallic precursor and formation of molecular di-n-alkyldisulfide lamellar phases." *Journal of Nanoparticle Research* 13(2): 791-801.
- [GOUBET 2011] Goubet, N. and Pileni, M. P. (2011). "Analogy Between Atoms in a Nanocrystal and Nanocrystals in a Supracrystal: Is It Real or Just a Highly Probable Speculation?" *Journal of Physical Chemistry Letters* 2(9): 1024-1031.
- [GOUBET 2011] Goubet, N., Richardi, J., et al. (2011). "Which Forces Control Supracrystal Nucleation in Organic Media?" *Advanced Functional Materials* 21(14).
- [GOUBET 2011] Goubet, N., Richardi, J., et al. (2011). "How to Predict the Growth Mechanism of Supracrystals from Gold Nanocrystals." *Journal of Physical Chemistry Letters* 2(5): 417-422.
- [HAMBROCK 2002] Hambrock, J., Becker, R., et al. (2002). "A non-aqueous organometallic route to highly monodispersed copper nanoparticles using Cu(OCH(Me)CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>." *Chemical Communications*(1).
- [HARUTA 1997] Haruta, M. (1997). "Size- and support-dependency in the catalysis of gold." *Catalysis Today* 36(1): 153-166.
- [HEATH 1997] Heath, J. R., Knobler, C. M., et al. (1997). "Pressure/temperature phase diagrams and superlattices of organically functionalized metal nanocrystal monolayers:

The influence of particle size, size distribution, and surface passivant." *Journal of Physical Chemistry B* 101(2): 189-197.

[HENRY 2008] Henry, A. I., Courty, A., et al. (2008). "How do self-ordered silver nanocrystals influence their growth into triangular single crystals?" *Journal of Physical Chemistry C* 112(1).

[HODAK 2000] Hodak, J. H. H., A ; Hartland, G.V. (2000). "Coherent excitation of acoustic breathing modes in bimetallic core-shell nanoparticles." *The Journal of Physical Chemistry B* 104: 5053-5055.

[HRELESCU 2011] Hrelescu, C., Sau, T. K., et al. (2011). "Selective Excitation of Individual Plasmonic Hotspots at the Tips of Single Gold Nanostars." *Nano Letters* 11(2): 402-407.

[HU 2003] Hu, Z. S., Oskam, G., et al. (2003). "The influence of anion on the coarsening kinetics of ZnO nanoparticles." *Journal of Physical Chemistry B* 107(14).

[INO 1967] Ino, S. and Ogawa, S. (1967). "Multiply twinned particles at earlier stages of gold film formation on alkalihalide crystals." *Journal of the Physical Society of Japan* 22(6).

[ISAACS 2005] Isaacs, S. R., Cutler, E. C., et al. (2005). "Synthesis of tetraoctylammonium-protected gold nanoparticles with improved stability." *Langmuir* 21(13).

[JEANMAIRE 1977] Jeanmaire, D. L. and Vanduyne, R. P. (1977). "Surface Raman spectroelectrochemistry. 1. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic-amines adsorbed on anodized silver electrode." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 84(1).

[JOO 2010] Joo, S. H., Park, J. Y., et al. (2010). "Size Effect of Ruthenium Nanoparticles in Catalytic Carbon Monoxide Oxidation." *Nano Letters* 10(7).

[JOSEYACAMAN 1996] JoseYacaman, M., Rendon, L., et al. (1996). "Maya blue paint: An ancient nanostructured material." *Science* 273(5272): 223-225.

[KAHN 2006] Kahn, M. L., Cardinal, T., et al. (2006). "Optical properties of zinc oxide nanoparticles and nanorods synthesized using an organometallic method." *Chemphyschem* 7(11).

[KANNINEN 2008] Kanninen, P., Johans, C., et al. (2008). "Influence of ligand structure on the stability and oxidation of copper nanoparticles." *Journal of Colloid and Interface Science* 318(1): 88-95.

[KELLY 2003] Kelly, K. L., Coronado, E., et al. (2003). "The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment." *Journal of Physical Chemistry B* 107(3): 668-677.



[KLECHA 2009] Klecha, E., Ingert, D., et al. (2009). "Immunity of Coated Self-Ordered Silver Nanocrystals: A New Intrinsic Property Due to the Nanocrystal Ordering." *Langmuir* 25(5): 2824-2830.

[KORGEL 1998] Korgel, B. A., Fullam, S., et al. (1998). "Assembly and self-organization of silver nanocrystal superlattices: Ordered "soft spheres"." *Journal of Physical Chemistry B* 102(43): 8379-8388.

[LAGROW 2012] LaGrow, A. P., Ingham, B., et al. (2012). "Synthesis, Alignment, and Magnetic Properties of Monodisperse Nickel Nanocubes." *Journal of the American Chemical Society* 134(2).

[LAMB 1882] Lamb, H. (1882). "On the Vibrations of an Elastic Sphere." *Proceedings of the London Mathematical Society* 13: 189-212.

[LAMER 1950] Lamer, V. K. and Dinegar, R. H. (1950). "Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols." *Journal of the American Chemical Society* 72(11): 4847-4854.

[LEFF 1995] Leff, D. V., Ohara, P. C., et al. (1995). "Thermodynamic control of gold nanocrystal size - Experiment and theory." *Journal of Physical Chemistry* 99(18).

[LINK 1999] Link, S. and El-Sayed, M. A. (1999). "Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles." *Journal of Physical Chemistry B* 103(21).

[LINK 1999] Link, S. and El-Sayed, M. A. (1999). "Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods." *Journal of Physical Chemistry B* 103(40).

[LISIECKI 2003] Lisiecki, I., Albouy, P. A., et al. (2003). "Face-centered cubic "supracrystals" of cobalt nanocrystals." *Advanced Materials* 15(9).

[LISIECKI 2008] Lisiecki, I., Halte, V., et al. (2008). "Vibration Dynamics of Supra-Crystals of Cobalt Nanocrystals Studied With Femtosecond Laser Pulses." *Advanced Materials* 20(21).

[LISIECKI 1993] Lisiecki, I. and Pileni, M. P. (1993). "Synthesis of Copper Metallic Clusters using Reverse Micelles as Microreactors." *Journal of the American Chemical Society* 115(10).

[LOPEZ-QUINTELA 2004] Lopez-Quintela, M. A., Tojo, C., et al. (2004). "Microemulsion dynamics and reactions in microemulsions." *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 9(3-4).

- [MAILLARD 2000] Maillard, M., Motte, L., et al. (2000). "Rings and hexagons made of nanocrystals: A Marangoni effect." *Journal of Physical Chemistry B* 104(50): 11871-11877.
- [MARGUERITAT 2006] Margueritat, J., Gonzalo, J., et al. (2006). "Surface plasmons and vibrations of self-assembled silver nanocolumns." *Nano Letters* 6(9).
- [MILLER 2005] Miller, M. M. and Lazarides, A. A. (2005). "Sensitivity of metal nanoparticle surface plasmon resonance to the dielectric environment." *Journal of Physical Chemistry B* 109(46).
- [MOCK 2002] Mock, J. J., Barbic, M., et al. (2002). "Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles." *Journal of Chemical Physics* 116(15).
- [MORNET 2004] Mornet, S., Vasseur, S., et al. (2004). "Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy." *Journal of Materials Chemistry* 14(14).
- [MOTTE 1997] Motte, L., Billoudet, F., et al. (1997). "Self-organization into 2D and 3D superlattices of nanosized particles differing by their size." *Journal of Physical Chemistry B* 101(2): 138-144.
- [MOTTE 1995] Motte, L., Billoudet, F., et al. (1995). "Self-assembled monolayer of nanosized particles differing by their sizes." *Journal of Physical Chemistry* 99(44).
- [MURRAY 1995] Murray, C. B., Kagan, C. R., et al. (1995). "Self-organization of CdSe nanocrystallites into 3 dimensional quantum dot superlattices." *Science* 270(5240).
- [MURRAY 2001] Murray, C. B., Sun, S. H., et al. (2001). "Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices." *Ibm Journal of Research and Development* 45(1).
- [NAKAMOTO 2002] Nakamoto, M., Yamamoto, M., et al. (2002). "Thermolysis of gold(I) thiolate complexes producing novel gold nanoparticles passivated by alkyl groups." *Chemical Communications*(15).
- [NAVALADIAN 2007] Navaladian, S., Viswanathan, B., et al. (2007). "Thermal decomposition as route for silver nanoparticles." *Nanoscale Research Letters* 2(1).
- [NEEL 1949] Neel, L. (1949). "Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites." *Annals of Geophysics* 5: 99-136.
- [NGO 2008] Ngo, A. T., Richardi, J., et al. (2008). "Do Directional Primary and Secondary Crack Patterns in Thin Films of Maghemite Nanocrystals Follow a Universal Scaling Law?" *Journal of Physical Chemistry B* 112(46).
- [NGO 2012] Ngo, A. T., Richardi, J. (2012). Communication privée.

[OKUMU 2005] Okumu, J., Dahmen, C., et al. (2005). "Photochromic silver nanoparticles fabricated by sputter deposition." *Journal of Applied Physics* 97(9).

[PALPANT 1999] Palpant, B., Portales, H., et al. (1999). "Quadrupolar vibrational mode of silver clusters from plasmon-assisted Raman scattering." *Physical Review B* 60(24).

[PANACEK 2006] Panacek, A., Kvittek, L., et al. (2006). "Silver colloid nanoparticles: Synthesis, characterization, and their antibacterial activity." *Journal of Physical Chemistry B* 110(33).

[PARK 2012] Park, J., Zheng, H., et al. (2012). "Direct Observation of Nanoparticle Superlattice Formation by Using Liquid Cell Transmission Electron Microscopy." *Acs Nano* 6(3).

[PASTORIZA-SANTOS 2009] Pastoriza-Santos, I., Sanchez-Iglesias, A., et al. (2009). "Aerobic Synthesis of Cu Nanoplates with Intense Plasmon Resonances." *Small* 5(4): 440-443.

[PETIT 1993] Petit, C., Lixon, P., et al. (1993). "In-situ Synthesis of Silver Nanocluster in AOT Reverse Micelles." *Journal of Physical Chemistry* 97(49).

[PETIT 1997] Petit, C. and Pileni, M. P. (1997). "Nanosize cobalt boride particles: Control of the size and properties." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 166(1-2).

[PETIT 2004] Petit, C., Rusponi, S., et al. (2004). "Magnetic properties of cobalt and cobalt-platinum nanocrystals investigated by magneto-optical Kerr effect." *Journal of Applied Physics* 95(8).

[PHILIPPOT 2003] Philippot, K. and Chaudret, B. (2003). "Organometallic approach to the synthesis and surface reactivity of noble metal nanoparticles." *Comptes Rendus Chimie* 6(8-10): 1019-1034.

[PHILIPSE 2002] Philipse, A. P. (2002). "Magnetic colloids from magnetotactic bacteria: Chain formation and colloidal stability." *Langmuir* 18(25): 9977-9984.

[PILLAI 2004] Pillai, Z. S. and Kamat, P. V. (2004). "What factors control the size and shape of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method?" *Journal of Physical Chemistry B* 108(3).

[PORTALES 2008] Portales, H., Goubet, N., et al. (2008). "Probing atomic ordering and multiple twinning in metal nanocrystals through their vibrations." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 105(39): 14784-14789.

[PORTALES 2010] Portales, H., Goubet, N., et al. (2010). "Crystallinity Dependence of the Plasmon Resonant Raman Scattering by Anisotropic Gold Nanocrystals." *Acs Nano* 4(6).

- [PORTER 1987] Porter, M. D., Bright, T. B., et al. (1987). "Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry." *Journal of the American Chemical Society* 109(12).
- [RAO 2008] Rao, C. N. R. and Kalyanikutty, K. P. (2008). "The liquid-liquid interface as a medium to generate nanocrystalline films of inorganic materials." *Accounts of Chemical Research* 41(4).
- [REIBOLD 2006] Reibold, M., Paufler, P., et al. (2006). "Materials - Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre." *Nature* 444(7117): 286-286.
- [SALZEMANN 2006] Salzemann, C., Brioude, A., et al. (2006). "Tuning of copper nanocrystals optical properties with their shapes." *Journal of Physical Chemistry B* 110(14): 7208-7212.
- [SALZEMANN 2004] Salzemann, C., Lisiecki, L., et al. (2004). "Anisotropic copper nanocrystals synthesized in a supersaturated medium: Nanocrystal growth." *Langmuir* 20(26).
- [SAVIOT 2009] Saviot, L. and Murray, D. B. (2009). "Acoustic vibrations of anisotropic nanoparticles." *Physical Review B* 79(21).
- [SHAO 2006] Shao, H. H., Y. ; Lee, H. ; Suh, Y.J. ; Kim C. (2006). "Effect of surfactants on the size and shape of cobalt nanoparticles synthesized by thermal decomposition." *Journal of Applied Physics* 99(08N702).
- [SHEVCHENKO 2003] Shevchenko, E. V., Talapin, D. V., et al. (2003). "Study of nucleation and growth in the organometallic synthesis of magnetic alloy nanocrystals: The role of nucleation rate in size control of CoPt<sub>3</sub> nanocrystals." *Journal of the American Chemical Society* 125(30): 9090-9101.
- [SIDHAYE 2010] Sidhaye, D. S. and Prasad, B. L. V. (2010). "Melting Characteristics of Superlattices of Alkanethiol-Capped Gold Nanoparticles: The "Excluded" Story of Excess Thiol." *Chemistry of Materials* 22(5): 1680-1685.
- [SIGMAN 2004] Sigman, M. B., Saunders, A. E., et al. (2004). "Metal nanocrystal superlattice nucleation and growth." *Langmuir* 20(3): 978-983.
- [SONG 2011] Song, J., Kim, D., et al. (2011). "Size Control in the Synthesis of 1-6 nm Gold Nanoparticles via Solvent-Controlled Nucleation." *Langmuir* 27(22): 13854-13860.
- [STOEVA 2003] Stoeva, S. I., Prasad, B. L. V., et al. (2003). "Face-centered cubic and hexagonal closed-packed nanocrystal superlattices of gold nanoparticles prepared by different methods." *Journal of Physical Chemistry B* 107(30): 7441-7448.

- [SUGIMOTO 1992] Sugimoto, T. (1992). "The theory of the nucleation of monodisperse particles in open systems and its application to AgBr systems." *Journal of Colloid and Interface Science* 150(1).
- [TALEB 1997] Taleb, A., Petit, C., et al. (1997). "Synthesis of highly monodisperse silver nanoparticles from AOT reverse micelles: A way to 2D and 3D self-organization." *Chemistry of Materials* 9(4): 950-959.
- [TALEB 1998] Taleb, A., Petit, C., et al. (1998). "Optical properties of self-assembled 2D and 3D superlattices of silver nanoparticles." *Journal of Physical Chemistry B* 102(12): 2214-2220.
- [TALEB 2000] Taleb, A., Russier, V., et al. (2000). "Optical anisotropy of organized silver nanoparticles in 2D superlattice." *Applied Surface Science* 162.
- [TANG 2007] Tang, Y. and Ouyang, M. (2007). "Tailoring properties and functionalities of metal nanoparticles through crystallinity engineering." *Nature Materials* 6(10): 754-759.
- [TANORI 1997] Tanori, J. and Pileni, M. P. (1997). "Control of the shape of copper metallic particles by using a colloidal system as template." *Langmuir* 13(4).
- [TIAN 2006] Tian, N., Zhou, Z.-Y., et al. (2006). "Electrochemical preparation of platinum nanothorn assemblies with high surface enhanced Raman scattering activity." *Chemical Communications*(39).
- [TURKEVICH 1951] Turkevich, J., Stevenson, P. C., et al. (1951). "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold." *Discussions of the Faraday Society*(11).
- [ULMAN 1991] Ulman, A. (1991). "An introduction to ultrathin organic films: from Langmuir - Blodgett to self-assembly." Academic Press: Boston.
- [VALLÉE 2006] Vallée, F. (2006). "Les Nanosciences. 2. Nanomatériaux et nanochimie." Editions Belin.
- [WALTER 2006] Walter, P., Welcomme, E., et al. (2006). "Early use of PbS nanotechnology for an ancient hair dyeing formula." *Nano Letters* 6(10): 2215-2219.
- [WANG 2009] Wang, C., van der Vilet, D., et al. (2009). "Monodisperse Pt<sub>3</sub>Co Nanoparticles as a Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction: Size-Dependent Activity." *Journal of Physical Chemistry C* 113(45).
- [WANG 2010] Wang, Y., Biradar, A. V., et al. (2010). "Controlled Synthesis of Water-Dispersible Faceted Crystalline Copper Nanoparticles and Their Catalytic Properties." *Chemistry-a European Journal* 16(35).

- [WANG 2000] Wang, Z. L. (2000). "Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies." *Journal of Physical Chemistry B* 104(6): 1153-1175.
- [WIKANDER 2006] Wikander, K., Petit, C., et al. (2006). "Size control and growth process of alkylamine-stabilized platinum nanocrystals: A comparison between the phase transfer and reverse micelles methods." *Langmuir* 22(10).
- [WILCOXON 2003] Wilcoxon, J. P. and Provencio, P. (2003). "Etching and aging effects in nanosize Au clusters investigated using high-resolution size-exclusion chromatography." *Journal of Physical Chemistry B* 107(47): 12949-12957.
- [WILCOXON 1993] Wilcoxon, J. P., Williamson, R. L., et al. (1993). "Optical properties of gold colloids formed in inverse micelles." *Journal of Chemical Physics* 98(12).
- [WILEY 2004] Wiley, B., Herricks, T., et al. (2004). "Polyol synthesis of silver nanoparticles: Use of chloride and oxygen to promote the formation of single-crystal, truncated cubes and tetrahedrons." *Nano Letters* 4(9): 1733-1739.
- [WINNISCHOFER 2008] Winnischofer, H., Rocha, T. C. R., et al. (2008). "Chemical synthesis and structural characterization of highly disordered ni colloidal nanoparticles." *Acs Nano* 2(6).
- [XIA 2009] Xia, Y., Xiong, Y., et al. (2009). "Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics?" *Angewandte Chemie-International Edition* 48(1): 60-103.
- [YANG 2011] Yang, J., Lee, J. Y., et al. (2011). "Phase transfer and its applications in nanotechnology." *Chemical Society Reviews* 40(3).
- [YANG 1994] Yang, J. L., Toigo, F., et al. (1994). "Structural, electronic, and magnetic properties of small rhodium clusters." *Physical Review B* 50(11).
- [YU 2009] Yu, Z., Tan, L.-S., et al. (2009). "Aryl ether synthesis via Ullmann coupling in non-polar solvents: effect of ligand, counterion, and base." *Arkivoc*.
- [ZAITSEVA 2005] Zaitseva, N., Dai, Z. R., et al. (2005). "Optical properties of CdSe superlattices." *Journal of the American Chemical Society* 127(29).
- [ZHENG 2006] Zheng, N., Fan, J., et al. (2006). "One-step one-phase synthesis of monodisperse noble-metallic nanoparticles and their colloidal crystals." *Journal of the American Chemical Society* 128(20): 6550-6551.







## **Elaboration de nanoparticules d'argent par réduction de sels métallo-organiques : contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques**

Résumé : Cette thèse porte sur la synthèse de nanoparticules d'argent de taille contrôlée. Ces nanoparticules sont obtenues par réduction de sels d'argent métallo-organiques  $\text{RAg}(\text{PPh}_3)_n$  ( $\text{R}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  ou  $\text{NO}_3$  et  $n=1$  ou  $3$ ) par le tert-butylamine borane, en présence d'alkanethiols. Le choix flexible du groupement fonctionnel, du nombre de  $\text{PPh}_3$  dans ces sels ainsi que de la température de réaction, nous ont permis d'obtenir des nanoparticules d'argent habillées d'alkanethiols de diamètre contrôlé compris entre 2,5 et 7,1 nm. Nous avons mis en évidence l'échange des ligands  $\text{PPh}_3$  par les alkanethiols durant la croissance des nanoparticules. Alors que sous air sec, les nanoparticules d'argent sont stables, à l'air ambiant, nous observons leur abrasion. Ce processus est attribué à l'oxydation de l'argent par le couple redox  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Le chauffage doux à l'air pendant 4 jours de nanoparticules d'argent organisées induit leur coalescence sous la forme de triangles d'argent cristallisés. De par leur uniformité en taille et forme, les nanoparticules d'argent forment des supracristaux, après dépôt sur un substrat solide dont les morphologies et les structures cristallines dépendent de la nature du solvant, de la longueur de chaîne alkanethiol et de la taille des nanoparticules. Par diffusion Raman basse-fréquence, nous avons montré que la cristallinité des nanoparticules affecte leurs vibrations. De plus, les nanoparticules d'argent organisées servent de substrat pour la diffusion Raman exaltée en surface (SERS) et donne un fort signal SERS des alkanethiols adsorbés à leur surface. Enfin, nous avons étendu cette approche à la synthèse de nanoparticules de cuivre de différentes tailles et formes.

*Mots-clés : nanoparticules, argent, plasmon de surface, stabilité, organisation, supracristaux, diffusion Raman, cuivre.*

## **Elaboration of silver nanoparticles by reduction of metallo-organic salts: size-control, stability, organization and physical properties**

**Abstract:** This thesis was devoted first to the synthesis of size controlled silver nanoparticles. The nanoparticles are obtained by reducing a metallo-organic silver salt  $\text{RAg}(\text{PPh}_3)_n$  ( $\text{R}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  or  $\text{NO}_3$  and  $n=1$  or  $3$ ) with tert-butylamineborane in presence of alkanethiols. The flexible choice of functional group and number of  $\text{PPh}_3$  in these salts as well as of the reaction temperature allows us to obtain alkanethiol coated silver nanoparticles with diameter ranging from 2.5 to 7.1 nm, with a low size distribution. We get evidence that particle growth occurs via the ligand replacement of  $\text{PPh}_3$  by alkanethiol. Whereas under dry air, silver nanoparticles are stable, under ambient air, we observe their etching. This process is thus due to the oxidation of silver by the redox couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ . By annealing organized silver nanoparticles at a mild temperature ( $50^\circ\text{C}$ ) during 4 days, we observe the formation of well crystallized silver triangles. Due to their uniformity in size and shape, silver nanoparticles have a strong tendency to form 3D supracrystals after deposition on a solid substrate. Their morphologies and crystalline structures are shown to depend on the nature of the solvent, alkanethiol chain length and nanoparticle size. Using low-frequency Raman scattering, we demonstrate that crystallinity of silver nanoparticles modifies their vibrations. We show that the self-organized silver nanoparticles can be used as Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) substrate and provide a high SERS signal of alkanethiol ligands. Finally, we show that it is possible to successfully generalize this metallo-organic approach to the synthesis of copper nanoparticles with different sizes and shapes.

*Keywords: nanoparticles, silver, surface plasmon, stability, organization, supracrystals, Raman scattering, copper.*