



HAL
open science

Nano et supracristaux d'or: sur l'influence de la nanocristallinité

Nicolas Goubet

► **To cite this version:**

Nicolas Goubet. Nano et supracristaux d'or: sur l'influence de la nanocristallinité. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT: . tel-01361854

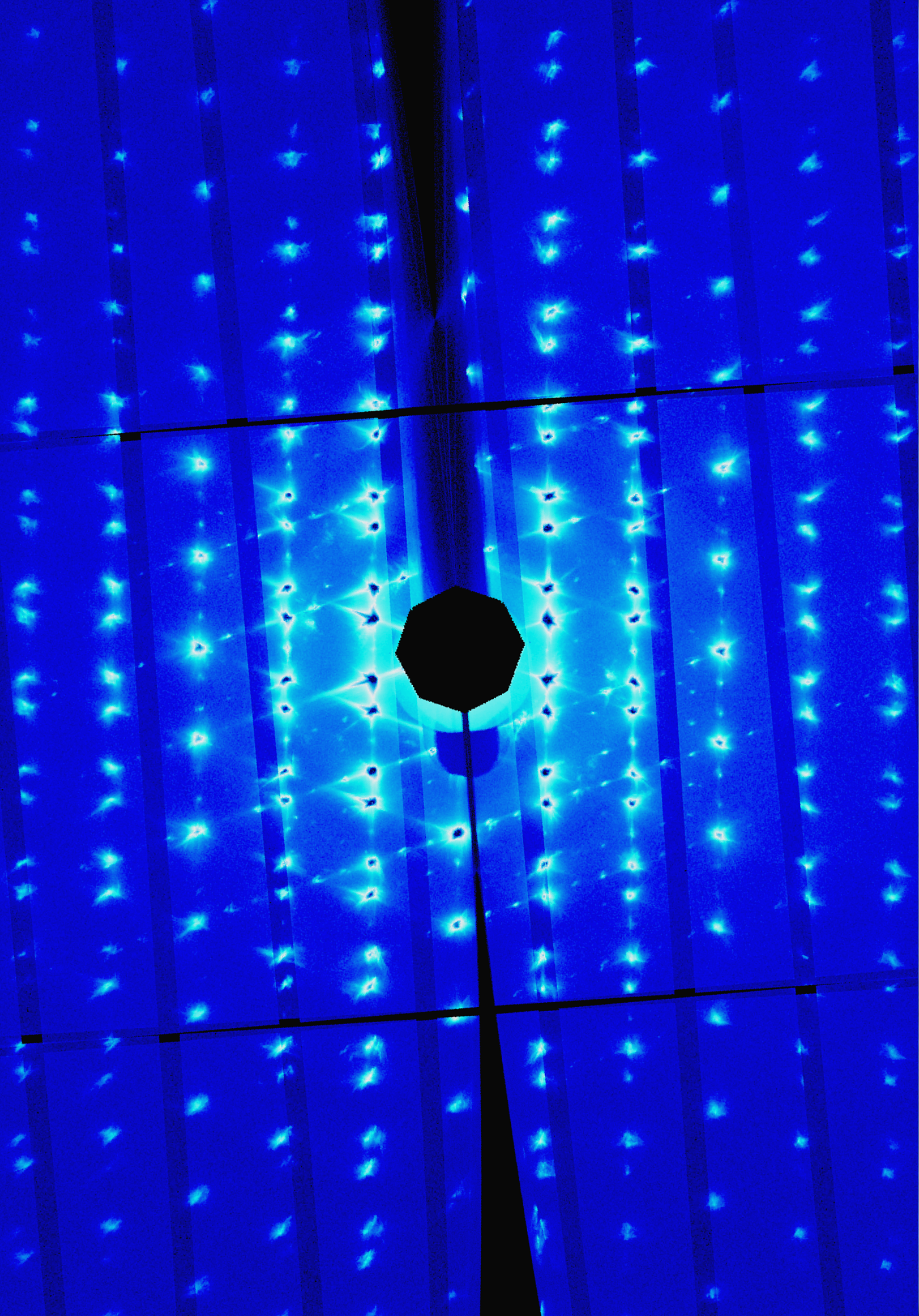
HAL Id: tel-01361854

<https://theses.hal.science/tel-01361854>

Submitted on 7 Sep 2016

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.



Nicolas Goubet

Nano et supracristaux d'or : sur l'influence de la nanocristallinité

Nano et supracristaux d'or : sur l'influence de la nanocristallinité

Nicolas Goubet

Chimie physique et chimie analytique de Paris Centre

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Chimie-Physique

présentée par

Nicolas GOUBET

Nano et supracristaux d'or : sur l'influence de la nanocristallinité

Soutenue le 31 mai 2016 devant le jury composé de :

M ^{me} Marie-Paule PILENI	Université Pierre et Marie Curie	Directrice de thèse
M. Pierre-Antoine ALBOUY	Université de Paris-Sud	Directeur de thèse
M ^{me} Fabienne TESTARD	Commissariat d'Énergie Atomique	Rapporteur
M. Franck ARTZNER	Université de Rennes I	Rapporteur
M. Bertrand DONNIO	Université de Strasbourg	Examineur
M ^{me} Hélène GÉRARD	Université Pierre et Marie Curie	Présidente de Jury

Première de couverture : Image d'une surface de supracristal d'or vue par microscopie électronique à balayage à haute résolution.

Quatrième de couverture : Coupe de l'espace réciproque ayant pour équation $h + k = 0$ aux faibles vecteurs de diffusion d'un supracristal d'or maclé.

*Laboratoire de Physique
des Solides
Université Paris-Sud
bâtiment 510
91405 Orsay Cedex*

*École Doctorale de Chimie
Physique et Chimie ana-
lytique de Paris Centre
ED388
4 place Jussieu
75252 Paris Cedex 05*

*Laboratoire MONARIS
Université Pierre et Marie
Curie
4 Place Jussieu
75252 Paris Cedex 05*

À ma mère, partie bien trop vite

*Les cristaux sont comme les humains, ce sont
leurs défauts qui les rendent intéressants.*

Frederick Charles Frank (1911-1998)

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé sous la co-direction de Marie-Paule PILENI, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, et Pierre-Antoine ALBOUY, Directeur de Recherche au Laboratoire de Physique des Solides. Cette co-direction de thèse m'a permis d'apprendre deux approches différentes des Sciences et la Recherche.

Je tiens à remercier Marie-Paule PILENI qui, il y a quelques années, m'a conseillé de réaliser un travail de thèse et qui, ensuite, m'a encouragé et soutenu dans ma démarche scientifique. Je lui adresse également toute ma gratitude pour l'autonomie qu'elle m'a accordée dans la gestion de ma thèse. De plus, le financement de l'European Research Council attribué à Marie-Paule PILENI m'a permis de travailler en collaboration à l'international, pour cela je l'en remercie également.

Je tiens aussi à remercier Pierre-Antoine ALBOUY qui m'a toujours suivi et soutenu lors de mon parcours. Je tiens à lui faire part de ma plus vive reconnaissance pour sa rigueur, pour m'avoir ouvert les portes du monde réciproque, pour l'observation des premiers clichés de diffraction de supracristaux sur la ligne Proxima1, ainsi que les nombreuses heures d'expérience et nuit blanche qui ont suivies sur cette ligne, et enfin aussi à l'état de son bureau qui est une bonne représentation de la diffusion diffuse.

J'adresse mes sincères remerciements à l'ensemble des membres du jury pour l'attention qu'ils ont apporté à mon travail de thèse et pour la discussion qui a eu lieu lors de la soutenance de cette thèse, notamment Fabienne TESTARD et Franck ARTZNER pour avoir accepté de rapporter cette thèse, Bertrand DONNIO d'avoir accepté de faire partie de ce jury ainsi que Hélène GÉRARD pour l'avoir présider.

Lors de ces années de thèse, j'ai eu l'opportunité de travailler en collaboration avec des scientifiques d'horizons différentes. Je remercie Pierre FERTEY et Alla ARAK-CHEEVA pour m'avoir initié aux rouages du logiciel CrysAlysPro. Un grand merci à Andrew THOMPSON pour avoir assuré et partager avec nous les expériences sur PROXIMA1 à SOLEIL ainsi que pour sa disponibilité. Je tiens aussi à remercier Detlef SMILGIES et Ruipeng LI pour les expériences réalisées sur la ligne D1 de CHESS à l'Université de Cornell. L'étude de dynamique vibrationnelle des nanocristaux d'or a

été réalisée par spectroscopie pompe-sonde avec l'équipe de Giulio CERULLO et Dario POLLI à l'Istituto Politecnico de Milan. Je les remercie pour les nombreux échanges scientifiques partagés et notamment Iacopo TEMPRA pour son aide et sa motivation inébranlable pour assurer les expériences.

Lors de ces années de thèse, j'ai pu évoluer au sein de deux groupes scientifiques différents : le groupe SUPRANANO du laboratoire MONARIS ainsi que le groupe MATRIX du Laboratoire de Physique des Solides.

Le groupe SUPRANANO, dirigé par Marie-Paule PILENI, est constitué de Chimistes et Physiciens, ce qui en fait un environnement de travail très enrichissant. Je tiens donc à remercier Jianhui YANG pour son aide sur les synthèses, Nailiang YANG pour son concept d'injection de précurseur de cobalt chaud en courant. Les échanges avec Imad ARFAOUI et Mélanie GAUVIN pour les propriétés mécaniques, Julien ROMANN pour le damping des plasmons de surface des nanocristaux. Yanfen WAN pour m'avoir initié au thé Pu-erh et à la culture du Yunnan. Nicolas SCHAEFFER, que dire, beaucoup de choses en si peu de lignes. Merci pour les discussions autour des bières d'amitié et autres tisanes qui ont servies de point de décompression, les préparations de café, pour les soirées inoubliables partagées avec Mélanie GAUVIN et Hervé PORTALÈS pouvant se finir au Viêt Nam. Aux deux Biloutes, Nicolas SCHAEFFER et Imad ARFAOUI, alias "Papa" (tu es le meilleur!), pour toutes les galères partagées et fou rires associés. Mes remerciements vont également à Hervé PORTALÈS, alias "l'Homme à la Banane", avec qui je travaille depuis de nombreuses années, notamment sur les nanocristaux d'or, pour les nombreuses discussions scientifiques (avec la question récurrente : Est-ce un effet des facettes ou des ligands?). Au travers de ces échanges, j'ai beaucoup appris sur les propriétés vibrationnelles et plasmoniques de nanocristaux. Merci aux deux Biloutes et Hervé PORTALÈS pour le temps qu'ils ont consacré à la relecture de mes lignes. De façon générale, je tiens à remercier l'ensemble des membres du groupe SUPRANANO qui en ont fait un groupe dynamique et fructueux. Merci aussi à Patrice SÉBASTIEN et Jean-Luc LINDOR pour leurs aides à résoudre les problèmes quotidiens ainsi que les verres partagés ensemble.

Le second environnement scientifique dans lequel j'ai pu travailler est le groupe MATRIX. Un grand merci à Brigitte PANSU pour les discussions que l'on a pu avoir sur l'auto-assemblage de nanocristaux d'or, à Pawel PIERANSKI pour m'avoir fait partagé ses connaissances concernant les plans à hauts indices de Miller sur les cristaux liquides. Les discussions nocturnes à SOLEIL avec Victor BALÉDENT. Les cafés partagés sur la terrasse du 510 avec Pascale FOURY-LEYLEKIAN, Erwan-Nicolas PAINEAU, Pascale LAUNOIS, Benjamin ABÉCASSIS, Jorge VIEIRA, Doru CONSTANTIN, Patrick DAVIDSON, Denis PETERMANN, Marianne IMPÉROUR, Brigitte PANSU, Stéphan ROUZIÈRE. Les montages expérimentaux du groupe MATRIX démontrent une spécificité et

adaptation aux échantillons remarquable. Ces qualités sont obtenues grâce à la cellule instrumentation constituée de Denis PETERMANN, Jorge VIEIRA et Stéphan ROUZIÈRE, pour cela je les en remercie.

Étant responsable du microscope électronique en transmission du laboratoire MONARIS, je tiens à remercier les utilisateurs de cet appareil pour la précision et l'originalité de leurs descriptions de panne comme par exemple "le TEM a fait pschit!", "J'ai entendu un grand boum!", "J'ai perdu le faisceau" et bien sûr l'éternel : "Est ce qu'il reste des grilles?".

Je tiens à remercier Sandra CASALE pour m'avoir assisté et laissé manipuler le microscope JEOL2010 à haute résolution, ainsi que David MONTÉRO pour m'avoir aidé lors des séances de microscopie à balayage à haute résolution.

Courage aux doctorants qui suivent avec leur propre aventure, Lynda MEZIANE, Adrien GARNIER, Salvatore COSTANZO "Sasi", Lionel CHAPUS et Pierre AUBERTIN. Bonne chance au "stagiaire", Farid KAMECHE pour l'après thèse.

Les remerciements d'une thèse sont aussi l'opportunité d'exprimer la gratitude que l'on ressent envers sa famille et qui ne se limite donc pas seulement à la période de la thèse. Pour cela j'adresse un grand merci à mes parents pour l'éducation et les valeurs que j'ai reçu de leur part, pour m'avoir laissé faire des expériences à base de levure de boulanger ou encore de tubes d'homéopathie au fond du jardin pendant mon enfance et me voir accumuler beaucoup de "cailloux".

Si je suis arrivé au bout de cette thèse, c'est bien grâce au soutien indéfectible de ma femme, Sabrina GOUBET, qui était toujours là pendant les moments de doute, pour les aides quotidiennes et les conseils avisés, et aussi de mes deux princesses Clara et Emma qui remplissent nos vies de bonheur. Beaucoup de choses ont aussi été possible lors de cette thèse grâce à mes beaux-parents, Agnès et Jean-Yves RENARD, je les en remercie chaleureusement.

Table des matières

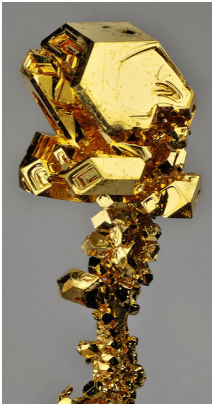
Introduction Générale	15
Notations	19
1 Généralités et contexte	21
1.1 L'or et les défauts cristallins	22
1.2 Description structurale des nanocristaux de métaux nobles	23
1.2.1 Formes monocristallines et construction de Gibbs-Wulff	24
1.2.2 Les particules multi-maclées	26
1.3 Stratégies de synthèse et contrôle de nanocristallinité	28
1.3.1 Synthèse de nanocristaux d'or par voie chimique	28
1.3.2 Le contrôle de la nanocristallinité	31
1.4 Plasmons, vibrations et défauts cristallins	34
1.4.1 L'or rouge	34
1.4.2 Vibrations et échauffement	37
1.5 Auto-assemblage de nanocristaux d'or	40
1.5.1 Les forces de van der Waals	40
1.5.2 Les forces électrostatiques	42
1.5.3 Les forces entropiques	43
1.5.4 Forces intermoléculaires	45
1.6 Auto-organisation de nanocristaux en trois dimensions	47
1.6.1 Les mésocristaux	48
1.6.2 Réseaux et stabilité des supracristaux	49
1.6.3 Effet d'anisotropie de forme	53
1.6.4 Méthodes d'assemblage	55
I Les défauts dans les nanocristaux d'or	57
2 Contrôle de la nanocristallinité : synthèse et caractérisation	59
2.1 Distributions de tailles fines pour l'auto-assemblage	60
2.1.1 Le cas des nanocristaux d'or synthétisés par voie organométallique	60

2.2	Synthèse sélective en nanocristallinité	61
2.2.1	Mélange de nanocristallinités	61
2.2.2	Sélection cristalline <i>via</i> l'auto-assemblage	64
2.3	Nanocristallinité : contrôle de taille	67
2.3.1	Le choix du précurseur d'or	67
2.3.2	Contrôle de la taille et distribution	71
2.3.3	Nanocristallinité : caractérisations structurales	75
2.4	Conclusion	83
3	Nanocristallinité : propriétés plasmoniques et vibrationnelles	85
3.1	Évolution des propriétés optiques lors de la croissance de nanocristaux d'or	86
3.2	Effet de la nanocristallinité sur l'élargissement intrinsèque de la bande plasmon	89
3.3	Les expériences de spectroscopie pompe-sonde résolue en temps	91
3.4	Transfert d'énergie au réseau : influence des défauts cristallins	94
3.5	Effet de la nanocristallinité sur les oscillations acoustiques	95
3.6	Conclusion	99
II	Auto-assemblage de nanocristaux d'or en réseaux ordonnés à trois dimensions	101
4	Supracristaux négatifs et transition <i>cfc/cc</i>	103
4.1	Structures supracristallines cubiques	104
4.2	États de surface	106
4.3	Morphologie et orientations des inclusions	107
4.4	Déformations du réseau de nanocristaux	109
4.5	Discussion sur l'implication des molécules de thiols	112
4.6	Conclusion	116
5	Mélange colloïdale binaire	119
5.1	Les nanocristaux de cobalt	120
5.1.1	Synthèse par dégradation thermique	120
5.1.2	La phase epsilon	121
5.2	Le mélange colloïdale à distribution binaire	122
5.3	Les plans mésoscopiques à hauts indices de Miller	125
5.3.1	Plans achiraux	125
5.3.2	Plans chiraux	129
5.4	Mécanisme de croissance : expériences <i>ex-situ</i>	133

5.4.1	Nanocristaux de cobalt et acide oléique	133
5.4.2	La taille des nanocristaux de cobalt	134
5.4.3	La composition du mélange binaire	134
5.4.4	L'hétéroépitaxie "molle"	135
5.5	Mécanisme de croissance : expériences <i>in-situ</i>	140
5.5.1	Description de l'expérience sur la ligne D1 du synchrotron CHESS140	
5.5.2	Évaporation de mélanges binaires : saturation en hexane	144
5.5.3	Evaporation de mélanges binaires : saturation en toluène	147
5.5.4	Nanocristaux d'or seuls	150
5.6	Conclusion	153
6	Corrélation des ordres atomiques et mésoscopiques	155
6.1	Le rôle de la nanocristallinité à 5,2 nm	156
6.1.1	Méthode d'assemblage des nanocristaux d'or	156
6.1.2	Description de l'expérience sur la ligne Proxima1	160
6.1.3	Reconstruction de l'espace réciproque : CrysAlisPro	161
6.1.4	L'ordre translationnel	162
6.1.5	L'ordre orientationnel	170
6.1.6	Affinement de structure	174
6.1.7	Discussion sur l'implication de la nanocristallinité	176
6.1.8	Diffusion diffuse et désordre	177
6.2	Effet de taille	181
6.3	Le cas de monocristaux de 10,2 et 12,3 nm	184
6.3.1	L'ordre translationnel et affinement de structure	185
6.3.2	L'ordre orientationnel de quasi-sphères	189
6.4	Conclusion	198
	Conclusion et perspectives	201
	Annexes	205
I	Description de la résonance de plasmon de surface	207
I.1	Absorption d'un photon par un métal massif	207
I.2	Effet de confinement : la résonance de plasmon de surface	209
I.2.1	Modèle quasi-statique	209
I.2.2	Effet de surface	209
I.2.3	Largeur des bandes plasmon	210

II Mode de vibration acoustique	211
II.1 Vibration du réseau ionique	211
II.2 Effet de confinement et oscillations acoustiques	212
II.2.1 Effet de la nanocristallinité	213
III Formation de nanocristaux à faible distribution de taille en solution colloïdale	217
III.1 Théorie classique de la nucléation et rayon critique	217
III.2 Modèle de LaMer : Séparation de la nucléation et croissance	218
IV Publications issues de cette thèse	221
V Communications orales	223
Annexes	207
Bibliographie	225

Introduction Générale



L'attrait pour les sciences de la matière à l'échelle nanométrique, définies comme nanosciences a été anticipé en 1959 lorsque Richard Feynman donna son discours visionnaire "*There is plenty of room at the bottom*". En effet, lorsque la taille d'un cristal devient nanométrique, les effets de surface et de confinement deviennent prépondérants sur ses propriétés. Cette taille nanométrique modifie donc les propriétés physiques et chimiques de la matière par rapport à l'état massif. Cet intérêt de la communauté scientifique pour les objets nanométriques a regroupé plusieurs disciplines comme la chimie, la physique ou encore la biologie.

Cependant bien que les nanomatériaux aient été utilisés et fabriqués depuis l'Antiquité, notamment pour des fins décoratives, l'étude systématique des nanocristaux ne s'est développée qu'au cours de ces dernières décennies. Deux verrous technologiques devaient être levés. Il a fallu attendre les années 80 avec le développement de techniques telles que les microscopies à champ proche ou encore électroniques afin d'ouvrir les portes à l'observation et la manipulation de ce "nanomonde" avec des précisions atomiques. De plus, les développements des sources de rayons X de laboratoire ainsi que les synchrotrons ont aussi contribué de façon significative à l'expansion de ce domaine. Outre le développement de techniques instrumentales permettant leurs caractérisations, les synthèses, notamment par voie chimique, ont dû aussi être développées. En effet, la chimie d'objets nanométriques tel que les nanocristaux a dû aussi être contrôlée afin d'étendre la diversité de ces nanocristaux et ainsi de relier leur structure à leurs propriétés. Cependant, la synthèse de nanocristaux se révèle subtile car beaucoup de paramètres peuvent rentrer en jeu lors de la formation de ces objets. Il a donc fallu rationaliser les synthèses par voie chimique. De cette façon, l'influence de paramètres comme la taille, la forme ou encore la composition ont pu être mis en évidence sur des propriétés comme la catalyse hétérogène, la résonance de plasmon de surface, les modes de vibration ou encore le magnétisme.

L'un des pans de recherche certainement le plus attractif des nanosciences est l'auto-assemblage de nano-objets. Selon George Whitesides, "l'auto-assemblage est l'organisa-

tion autonome de composants en motifs ou structures sans intervention humaine" [1]. L'auto-assemblage est donc le procédé le plus fondamental à la construction de structures fonctionnelles et vivantes. Il permet d'éviter la fabrication directe de matériaux nanostructurés ou de nanomanipulations très coûteuses et voir impossible au vu du temps nécessaire pour les effectuer.

De par leur taille intermédiaire entre la molécule et le solide, les nanocristaux constituent des objets d'études intéressants pour l'auto-assemblage. En jouant sur les différentes forces d'interaction entre nanocristaux, il est possible de construire des assemblages spontanés de nanocristaux d'or en un édifice ordonné à trois dimensions, appelé supracristal. Les propriétés de ces assemblages vont découler du couplage entre ses unités élémentaires et il est attendu qu'elles ne soient ni celles des nanocristaux ni du matériau massif correspondant.

Tout matériau cristallin réel comporte des défauts dans sa structure. La répétition d'un motif ou maille à l'infini formant un réseau parfait n'est qu'un objet mathématique. Les cristaux réels ont une structure qui s'écarte plus ou moins localement de cet objet mathématique moyen. Tout écart à ce réseau parfait va donner naissance à un signal entre les pics de Bragg obtenus par diffraction. La présence de ces défauts font partie intégrante des matériaux, c'est ce désordre atomique qui va impacter le comportement du matériau macroscopique. De cette façon, les dislocations sont à l'origine de la plasticité des métaux, les impuretés atomiques sous forme de dopage sont responsables des propriétés des semi-conducteurs ou encore de l'absorption optique de certains cristaux.

Étant constitués d'un réseau cristallin, les nanocristaux métalliques peuvent contenir des défauts dans leur structure interne. On peut facilement imaginer que la présence de ceux-ci vont influencer leurs propriétés mais aussi leur auto-assemblage. Cependant, le contrôle de défauts cristallins lors de la synthèse de nanocristaux métalliques inférieurs à 10 nm reste un défi à relever de par la difficulté à les synthétiser sélectivement. Ce verrou expérimental limite l'accès à l'étude de l'influence des défauts sur la résonance de plasmon de surface ainsi que les propriétés vibrationnelles de ces nano-objets. De plus, la nanocristallinité de ces nanocristaux impacte directement leur forme. Dans le cas d'assemblage de monocristaux d'or de grande taille (>20 nm), où les nanocristaux expriment une forte anisotropie de forme, un ordre orientationnel peut apparaître dû aux gênes stériques des polyèdres.

Dans ce contexte, le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été consacré à l'étude des nanocristaux d'or de taille inférieure à 15 nm, plus précisément sur l'implication des défauts cristallins sur leurs propriétés ainsi que sur leur auto-assemblage en structures ordonnées.

Le premier Chapitre a pour but de présenter le contexte scientifique dans lequel s'inscrit ce travail de thèse. Nous passerons en revue quelques notions utilisées ainsi que les avancées récentes dans les domaines étudiés.

Ensuite le manuscrit se divise en deux parties. Les deux Chapitres de la première partie concernent l'étude du nanocrystal d'or. Le Chapitre 2 décrit une stratégie de synthèse permettant le contrôle de la présence de défauts cristallins dans les nanocristaux d'or. Le contrôle de taille de ces nanocristaux a ensuite permis l'étude de la résonance de plasmon de surface localisé ainsi que des propriétés vibrationnelles de ces objets, présentées dans le Chapitre 3.

Les interactions entre nanocristaux d'or de faible distribution de taille peuvent amener à la construction de structures auto-organisée à trois dimensions appelées supracristaux. La deuxième partie, constituée de trois Chapitres, est le résultat de l'étude de tels supracristaux d'or. Le Chapitre 4 décrit la formation d'image négative de supracristal sur des films supracristallins créés à l'interface solvant/air. L'implication de ces cavités dans la transition du réseau de nanocristaux y est discutée et démontrée.

Le Chapitre 5 est consacré à l'étude de l'influence de la nanocristallinité sur l'auto-assemblage de nanocristaux d'or en présence de nanocristaux de cobalt formant, eux aussi, des assemblages ordonnés. Cette étude concerne deux types de dépôts par évaporation de solution colloïdale. Le premier, effectué en laboratoire, a permis de mettre en évidence la formation de plans à hauts indices de Miller sur la surface de ces supracristaux d'or, alors que le second, effectué sur une ligne de synchrotron, a mis en évidence le rôle des nanocristaux de cobalt sur l'ordre orientationnel des nanocristaux d'or.

Enfin le Chapitre 6 présente des résultats obtenus lors de l'étude structurale de supracristaux d'or polyédrique individuel. Cette stratégie de caractérisation nous a permis de corrélérer l'ordre mésoscopiques (position des nanocristaux) avec l'ordre atomique (orientation des nanocristaux) d'un supracristal constitué de nanocristaux mono ou polycristallins.

Notations

CESR Cornell Electron Storage Ring

CHESS Cornell High Energy Synchrotron Source

SAXS Small Angle X-ray Scattering

WAXS Wide Angle X-ray Scattering

cfc cubique face centrée

hc hexagonale compact

cc cubique centré

tc tétragonale centré

PVP polyvinylpyrrolidone

TEM Transmission Electron Microscopy

MEB Microscopie Électronique à Balayage

1

Généralités et contexte

Ce Chapitre présente un panorama général de l'état actuel des connaissances sur les nanocristaux d'or, notamment la structure de ces nanocristaux ainsi que les différentes stratégies de synthèse par voie chimique. Les propriétés plasmoniques et vibrationnelles seront aussi brièvement abordées. La seconde partie de ce Chapitre traite de l'auto-assemblage de nanocristaux. En particulier, les différentes forces mises en jeu seront d'abord présentées. Des exemples de structures ordonnées de nanocristaux y seront ensuite décrites. Enfin, l'influence des défauts cristallins sur les notions abordées seront aussi discutée tout au long de ce Chapitre.

1.1 L'or et les défauts cristallins

À l'état massif, l'or se présente très rarement sous une forme bien cristallisée comme il est présenté en figure 1.1 (a) mais plutôt comme des agrégats polycristallins (Figure 1.1 (b)). En effet, le plus grand monocristal d'or connu et confirmé par diffraction neutronique en 2014 ne mesure que $4,44 \times 4,27 \times 2,06$ cm (Figure 1.1 (c)), il est actuellement conservé au laboratoire de Los Alamos. Sa rareté, provenant de sa qualité cristalline, l'a mené à être estimé à une valeur de 1,5 millions de dollars pour seulement 217,78 grammes d'or alors que la plus grosse pépite d'or connue actuellement au monde, "Hand of Faith", est estimée à seulement 1 million de dollars pour 27,2 kg d'or.

L'or cristallise dans la structure cubique à face centrée (*cf*) avec pour groupe d'espace $fm3m$. Ce réseau peut se construire par empilement de plans compacts $\{111\}$. Partant d'un premier plan "A", le plan supérieur peut être positionné à l'aplomb des lacunes "1" ou "2" (Figure 1.2). Soit "B" le plan positionné à l'aplomb des lacunes "1" : le deuxième plan supérieur peut être placé à l'aplomb des lacunes "1" ou "2" du plan B. Dans le premier cas, on définit un nouveau plan C. En recommençant ce même processus on retombe sur un plan de type A et la séquence est donc [...ABCABC...]. Le réseau associé est de type cubique faces centrées, voir la Figure 1.2. Dans le second cas on retombe directement sur un plan de type A et la séquence est donc [...ABAB...]. Cette structure est appelé hexagonale compacte et son réseau associé est hexagonal primitif (*hc*), voir la Figure 1.2.

Le principal défaut cristallin de l'or est un défaut surfacique représenté par une faute

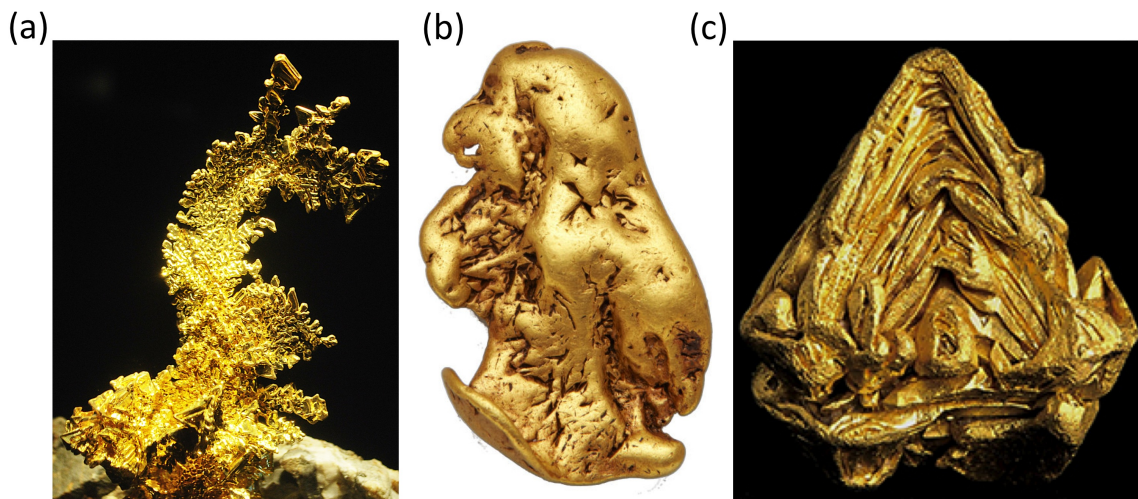


FIGURE 1.1 – "Le Dragon" : échantillon d'or de 18 cm de haut sur gangue de quartz, découvert dans la mine de quartz du comté de Mariposa dans l'état de Californie (a). Pépite d'or alluviale d'origine inconnue pesant 239 grammes (b). Le plus grand monocristal d'or connu et découvert au Salto Ángel sur le tepuy, Auyan Tepuy, au Venezuela (c).

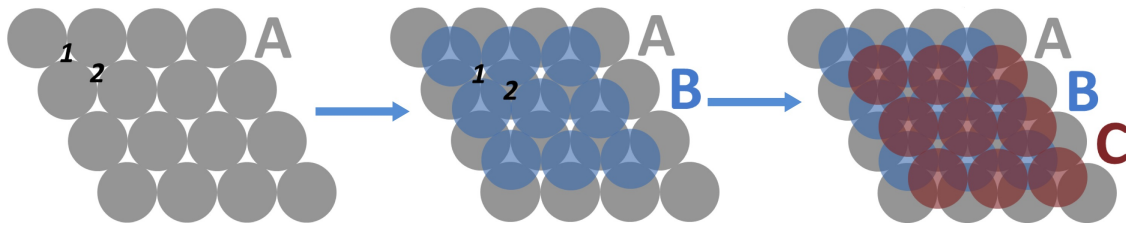


FIGURE 1.2 – Schéma d'empilement de plans compacts définissant le réseau *cfc* et *hc*.

dans la séquence d'empilement de plans compacts de ce réseau. Ces fautes peuvent être intrinsèques, ce qui correspond au retrait d'un plan et engendre une séquence de type [...ABCACAB...], ou extrinsèques lorsque l'ajout d'un plan perturbe la séquence est donne [...ABCBABCAB...]. La création de ce défaut demande un coût en énergie libre, on l'appelle l'énergie de faute d'empilement. Parmi les métaux cristallisant avec le réseau *cfc*, l'or est, avec l'argent, l'un des matériaux ayant la plus faible valeur d'énergie de faute d'empilement [2]. Ceci fait de l'or un matériau intrinsèquement très sujet à la formation de défauts cristallins.

1.2 Description structurale des nanocristaux de métaux nobles

Comme le montre le graphe de la figure 1.3, si l'on réduit le volume d'une sphère, le rapport de sa surface sur son volume devient très important. En réduisant la taille d'un cristal à l'échelle nanométrique, le nanocristal va donc voir la proportion d'atomes situés en surface par rapport aux atomes de volume augmenter rapidement. Ceci va

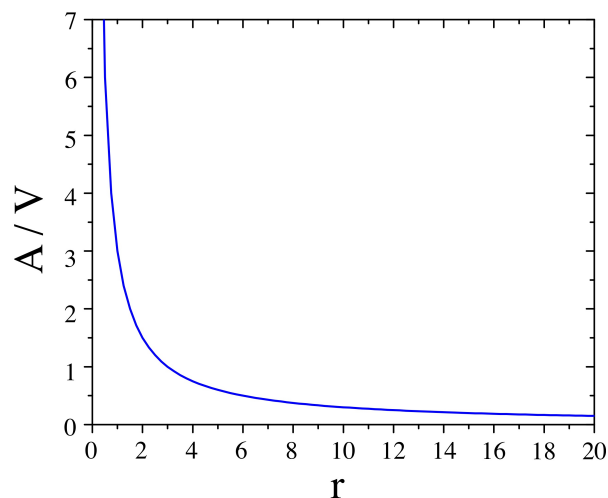


FIGURE 1.3 – Évolution du rapport de la surface d'une sphère de rayon r sur son volume (A/V).

considérablement changer les propriétés du matériau. En effet, les atomes présents en surface ont un degré de coordination plus faible que dans le volume et vont donc créer des brisures de symétrie. Par conséquent et par opposition au massif, le bilan énergétique du nanocristal est largement dominé par les énergies de surface. De plus, la présence ou non de défauts cristallins influence beaucoup la forme finale du nanocristal.

1.2.1 Formes monocristallines et construction de Gibbs-Wulff

Une quantité finie, composée de liquide ou solide, a une forme d'équilibre correspondant à la plus faible énergie de surface. En 1878, Josiah Willard Gibbs a défini cette minimisation d'énergie de la façon suivante :

$$\Delta G_i = \sum_j \gamma_j S_j \quad (1.1)$$

où ΔG_i est la différence d'énergie libre de Gibbs entre un ensemble de molécules i constituant un cristal ou une goutte et le même ensemble de molécules dans un cristal ou une goutte infinie, γ_j est l'énergie de surface et S_j l'aire de la surface de l'objet j . Dans le cas d'un liquide ou solide amorphe, la forme d'équilibre est une sphère induite par leur isotropie. Cependant dans le cas d'un solide cristallin, surtout si celui-ci monocristallin, l'anisotropie de la structure cristalline va induire la formation de facettes. Il existe donc un modèle géométrique simple permettant de définir le polyèdre d'équilibre d'un monocristal : la construction de Wulff [3]. Celle-ci montre la relation proportionnelle entre la distance d'une facette du centre du cristal avec son énergie de surface :

$$\frac{\gamma_{hkl} S_{hkl}}{h_{hkl}} = K \quad (1.2)$$

où hkl sont les indices de Miller d'une surface cristalline, γ_{hkl} sa tension de surface, S_{hkl} son aire, h_{hkl} la distance entre le centre du cristal et la surface cristalline correspondante et K une constante.

Les symétries ainsi que les tension de surface du réseau *cfc* imposent les conditions suivantes :

le polyèdres d'équilibre est un cuboctaèdre quand :

$$\frac{\gamma_{110}}{\gamma_{111}} > \sqrt{\frac{3}{2}} \text{ et } \frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} < \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (1.3)$$

ou un octaèdre tronqué quand :

$$\frac{\gamma_{110}}{\gamma_{111}} > \sqrt{\frac{3}{2}} \text{ et } \frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} > \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (1.4)$$

Comme le montre la figure 1.4, ces deux polyèdres possèdent deux types de faces, 8

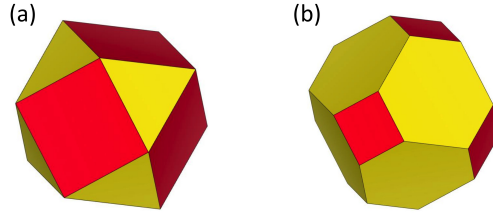


FIGURE 1.4 – Représentation d'un cuboctaèdre (a) ainsi qu'un octaèdre tronqué (b) avec en rouge et jaune respectivement les facettes $\{111\}$ et $\{100\}$.

faces $\{111\}$ et 6 faces $\{100\}$. Le rapport de ces deux faces définit la morphologie octaédrique ou cuboquadrique du polyèdre. Dans le cas d'un réseau *cfc* de l'or, les énergies de surface par unité de surface des plans de plus forte compacité sont définies comme : $\gamma_{111}(1,283J.m^{-2}) < \gamma_{100}(1,627J.m^{-2}) < \gamma_{110}(1,700J.m^{-2})$. La forme d'équilibre est donc l'octaèdre tronqué.

On peut noter que cette construction n'est valable que lorsque le cristal croît sans facteurs limitants, comme dans le vide ou une atmosphère de gaz inerte. Or, les nanocristaux étudiés lors de ce travail de thèse sont synthétisés en solution. Dans ces conditions, qui sont bien souvent hors d'équilibre, de nombreux paramètres doivent être pris en compte afin de déterminer la nouvelle forme d'équilibre du nanocristal. Les interactions des facettes avec le solvant, les impuretés ou encore l'agent passivant peuvent changer les énergies de surface de certaines surfaces cristallines. Si le milieu interagit fortement et de façon isotrope avec le matériau, la forme d'équilibre du nanocristal tendra vers la sphère. Les nanocristaux d'or utilisés lors de cette thèse sont passivés par des molécules de dodécane-thiol. L'interaction entre le soufre et l'or étant forte, le greffage de ces molécules sur les surfaces d'or va en modifier leurs tension de surface, qui sont alors définies de la façon suivante :

$$\gamma_{\{hkl\}greffé} = \gamma_{\{hkl\}} + \Theta_{\{hkl\}} E_{ligand-\{hkl\}} \quad (1.5)$$

avec $\gamma_{\{hkl\}}$ la tension de surface d'un plan $\{hkl\}$, $\Theta_{\{hkl\}}$ le taux de couverture des molécules de dodécane-thiol sur une surface $\{hkl\}$ et $E_{ligand-\{hkl\}}$ l'énergie de liaison du dodécane-thiol sur cette surface.

Cependant, en ajustant adéquatement les interactions du milieu réactionnel avec la surface des nanocristaux, comme par exemple en ajoutant des espèces diluées en solution ou en utilisant un agent passivant interagissant plus faiblement avec l'or, il est possible de stabiliser des formes qui sont, dans le vide, instables. Pour exemple, il est possible de synthétiser des formes allongées de nanocristaux d'or en utilisant une croissance anisotrope de graines (Figure 1.5 (a-b)) [4, 7]. De plus, il est aussi possible de stabiliser des formes nanocristallines ayant pour surfaces des plans à hauts indices de Miller. Ces plans présentent une faible symétrie et donc, en surface nues, de fortes ten-

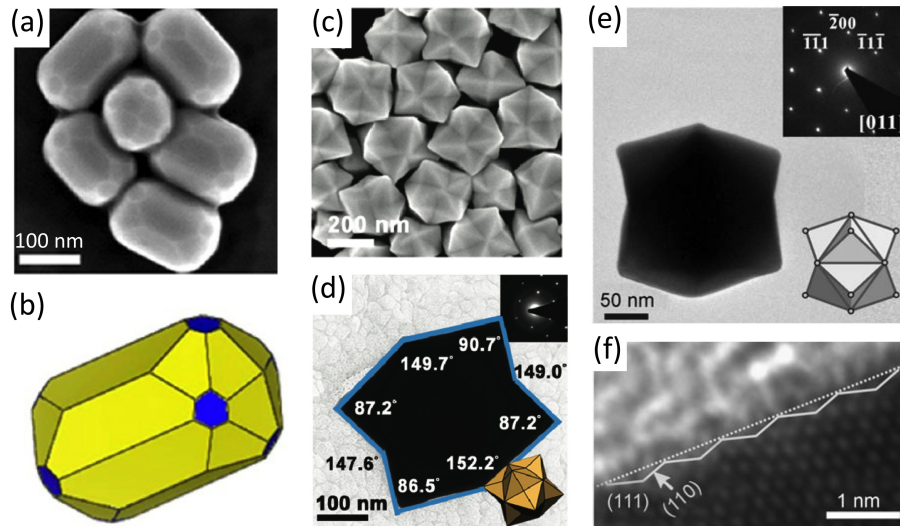


FIGURE 1.5 – Tétrakihexaèdres tronqués allongés d’or (a) ainsi que le modèle géométrique correspondant (b). Hexa-octaèdres d’or vus par MEB (c) ainsi que par TEM (d). Cliché TEM d’un triaki-octaèdre d’or (e) ainsi qu’un cliché à haute résolution d’une facette à haut indice de Miller avec sa composition en plans de bas indices (f). Figures issues des références [4], [5], [6] pour respectivement (a-b), (c-d) et (e-f).

sion de surface [8,9]. C’est en ajoutant des additifs dans le milieu réactionnel que ces derniers peuvent être stabilisés vis-à-vis des plans les plus compacts de la structure *cfc*. De cette manière, la stabilisation de ces plans en surface engendre des nanocristaux avec des formes polyédriques exotiques comme le tétrakishexaèdre [4], l’hexa-octaèdre [5] ou encore le triakioctaèdre [6] (Figure 1.5 (c-f)).

1.2.2 Les particules multi-maclées

L’un des phénomènes éloignant le système des conditions idéales décrites dans la section 1.2.1 est l’apparition de défauts cristallins lors de la formation du nanocristal. En effet, la dominance des énergies de surface sur la construction des nanocristaux va engendrer la formation de formes cristallines stables uniquement aux très petites tailles, comme dans le cas de l’icosaèdre et du décaèdre. Le cristal tend à stabiliser sa surface avec les plans de plus faible énergie de type $\{111\}$, induisant ainsi la formation de macles. Ces particules multi-maclées ont été observées pour la première fois par TEM par Ino *et al.* en déposant des grains d’or sur un substrat de NaCl [10].

Le décaèdre

Le décaèdre peut être construit à l’aide de cinq cristallites tétraédriques ayant une arête commune formant ainsi un axe de symétrie quinaire (Figure 1.6 (a)). Chaque tétraèdre voit deux de leurs facettes constituer la surface du décaèdre. En plus d’un axe de symétrie quinaire, le décaèdre comprend cinq axes de symétrie binaire.

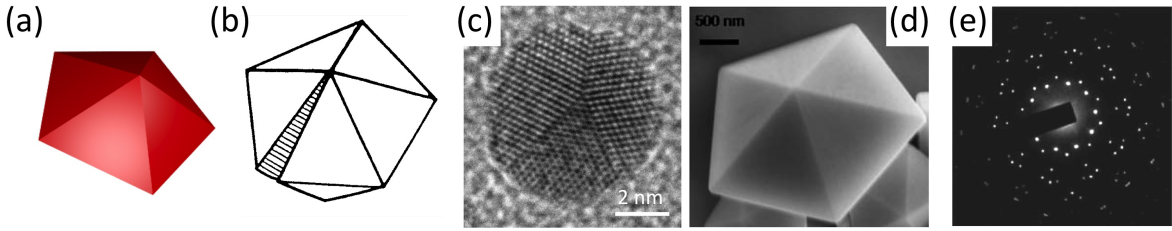


FIGURE 1.6 – Représentation d’un décaèdre (a). Accolement de cinq tétraèdres de structure *cfcc* autour d’un axe quinaire mettant en évidence le défaut d’ouverture (b). Cliché de TEM d’un décaèdre d’or orienté selon son axe quinaire (c). Cliché de MEB d’un décaèdre d’or (d). Cliché de diffraction électronique obtenu à partir d’un décaèdre orienté selon son axe quinaire (e). Les figures (b), (d) et (e) sont issues respectivement des références [11–13].

Cependant, la symétrie quinaire est incompatible avec l’ordre translationnel des atomes d’or. Comme le montre la figure 1.6 (b), l’association de cinq tétraèdres de structure *cfcc* via leurs facettes de type $\{111\}$ correspondant à cinq macles jointives, amène à un défaut de fermeture correspondant à une ouverture angulaire de $\alpha = 360 - (5 \times 70,53) = 7,35^\circ$. La présence de ces cinq macles dans la structure du décaèdre ainsi que son impact sur la forme sont visibles sur les figures 1.6 (c-d). La symétrie quinaire se retrouve aussi sur les clichés de diffraction électronique comme celui de la figure 1.6 (e). Afin de stabiliser la structure décaédrique, le défaut est refermé par une déformation élastique du réseau atomique. Deux principaux modèles sont actuellement proposés pour définir cette déformation élastique. Le premier considère une déformation homogène de l’ensemble du décaèdre, déformant ainsi le réseau d’or de structure *cfcc* en structure orthorhombique centrée [14]. Cette structure a donc une compacité de 0,72, inférieure à celle du *cfcc* (0,74). Le deuxième modèle est basé sur la présence d’une disinclinaison coin partielle le long de l’axe quinaire du décaèdre. Les avancées technologiques en microscopie électronique, comme la correction d’aberration de sphéricité, permet de cartographier la distribution du stress élastique d’un décaèdre. Ainsi, Johnson *et al.* ont pu démontrer la présence de cette disinclinaison ainsi que des champs de cisaillement dans un décaèdre [15].

L’icosaèdre

L’icosaèdre est un deuxième type de particule multi-maclée ; il est constitué de 20 tétraèdres en relation de macle et ayant un de leurs sommets au centre de l’icosaèdre (Figure 1.7 (a)). De cette manière, il en résulte six axes de symétrie quinaire, quinze de symétrie binaire (Figure 1.7 (c)) et dix de symétrie ternaire (Figure 1.7 (d)). À l’instar du décaèdre, l’icosaèdre présente un défaut de fermeture, dans ce cas plus complexe, ce qui implique aussi une déformation du réseau atomique de celui-ci. Une déformation homogène des unités tétraédriques a été proposée par Ino en 1969 [16]. Elle se traduit

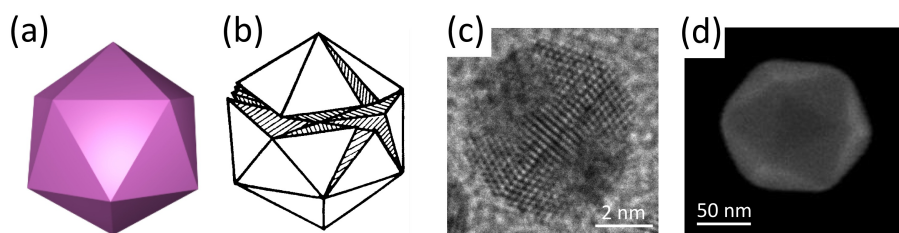


FIGURE 1.7 – Représentation d'un icosaèdre (a). Accolement de vingt tétraèdres de structure *fcc* autour de quatre axes quinaires mettant en évidence les défauts d'ouverture (b). Cliché de TEM d'un icosaèdre d'or orienté selon son axe quinaire (c). Cliché de MEB d'un icosaèdre d'or (d). Les figures (b) et (d) sont issues respectivement des références [11, 13].

par une compression d'environ 2% des distance radiales de l'icosaèdre à partir de son centre ainsi qu'une dilatation tangentielle d'environ 3%. La structure qui en résulte est moins compacte que celle du décaèdre puisqu'elle est de 0,688, très proche de la structure *fcc* (0,680) [17].

1.3 Stratégies de synthèse et contrôle de nanocristallinité

En 1857, la réduction d'un sel d'or en solution aqueuse par du phosphore dissout dans de l'éther amena Michael Faraday à parler d' "or finement divisé" [18]. Depuis cette première élaboration contrôlée de nanocristaux d'or, de nombreuses synthèses de nanocristaux colloïdaux ont vu le jour.

Cette section décrit de manière non-exhaustive, les principales stratégies de synthèse de nanocristaux d'or rencontrées dans la littérature à ce jour. De plus, différents paramètres permettant de contrôler la forme ainsi que la taux de défauts cristallins dans les nanocristaux de métaux nobles sont aussi présentés.

1.3.1 Synthèse de nanocristaux d'or par voie chimique

Les milieux polaires

Il faut attendre les années 1950 pour voir la première synthèse colloïdale rationalisée par Turkevich *et al.* en 1953 [20]. Celle-ci consiste à réduire le sel d'or $HAuCl_4$ par du citrate trisodique dans de l'eau à ébullition. Dans ce système, le citrate sert de réducteur mais aussi d'agent passivant les nanocristaux d'or. Vingt ans plus tard, Frens a élargi le domaine de taille contrôlée en variant le rapport de concentration de citrate sur sel d'or, permettant ainsi un contrôle de taille de 16 à 150 nm [21]. Malgré la simplicité opératoire de cette synthèse, les nanocristaux d'or présentent une polydispersité en

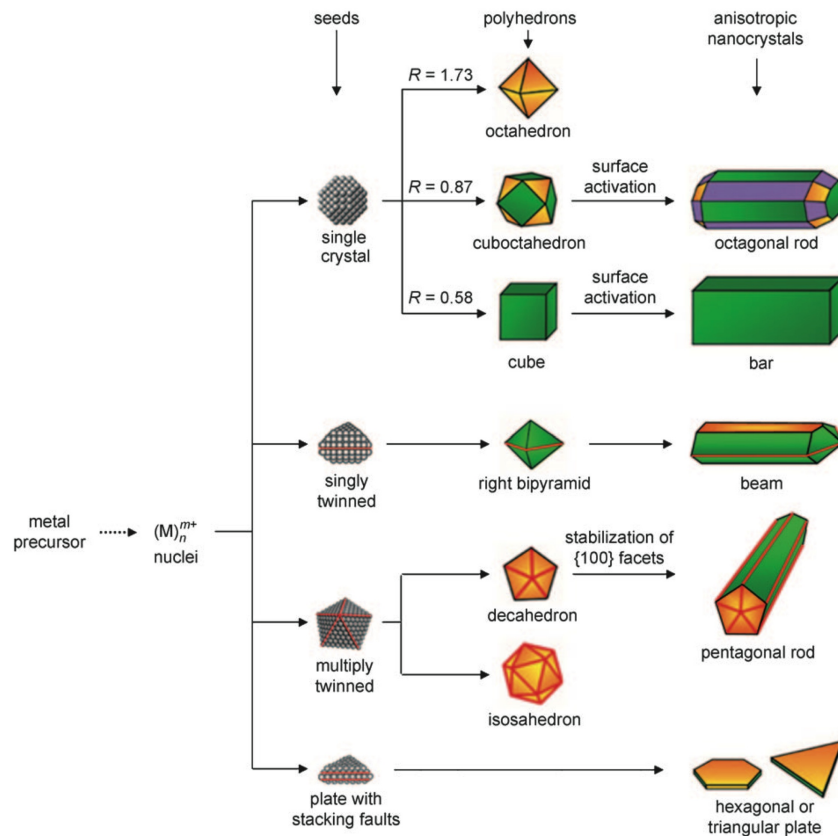


FIGURE 1.8 – Différentes croissances possibles de nanocristaux selon la nature des graines utilisées lors des synthèsesensemencées. Figure issue de la référence [19]

taille assez élevée (entre 10 et 20%) ainsi qu'un mauvais contrôle de la formation de défauts cristallins [22].

Une autre voie largement utilisée pour la synthèse de nanocristaux repose sur l'utilisation des polyols. Ce procédé a été appliqué la première fois par Kim *et al.* en 2004 pour l'élaboration de nanocristaux d'or [23]. Le polyol, généralement l'éthylène glycol, sert à la fois de solvant et de réducteur. En effet, le sel d'or minéral est réduit à haute température (280°C) en présence de polyvinylpyrrolidone (PVP) qui sert d'agent passivant. Les tailles de nanocristaux issus de cette synthèse sont généralement élevées (>100 nm). Afin de diminuer la température de réaction (120°C), ce procédé a été ensuite modifié et appliqué sous pression par voie hydrothermale [24] ou encore en utilisant le citrate trisodique comme réducteur [25].

Les nanocristaux issus des procédés décrits ci-dessus présentent généralement de grandes dispersions sur leurs tailles et/ou formes, mais une deuxième étape de croissance est souvent utilisée pour y pallier. Les travaux pionniers de Jana *et al.* ont montré qu'il est possible de synthétiser sélectivement des nanocristaux d'or allongés avec des rapports d'aspect contrôlés [7]. Comme le montre la figure 1.8, le principe est d'ensemencer un milieu de croissance, constitué de sel d'or et d'un agent passivant, avec

des graines de petite taille. Cela permet de séparer la phase de nucléation (graines) de la croissance des nanocristaux finaux. De cette manière, en utilisant certains agents passivant ou même des micropollutions, comme l'argent dans le cas des nanocristaux allongés de Jana *et al.*, il est possible de synthétiser des populations de nanocristaux d'or de taille et forme contrôlées [4–9, 26, 27]

Les milieux structurés

Afin de réduire la taille des nanocristaux, leur croissance peut être limitée en utilisant un milieu confiné.

En s'inspirant de la synthèse en milieu biphasique de Faraday, Brust *et al.* ont développé en 1994 une synthèse de nanocristaux d'or par transfert de phase [28]. Un sel $HAuCl_4$ est dissout dans l'eau pour être ensuite transféré dans une phase organique (toluène) par un catalyseur de transfert de phase, le bromure de tetraoctylammonium. Une fois transféré, le sel d'or est ensuite réduit en présence de dodécane-thiol en ajoutant une solution de borohydrure de sodium aqueuse. La réduction du sel métallique se passe donc à l'interface des phases aqueuse et organique. Le diamètre moyen des nanocristaux se situe alors entre 2 et 2,5 nm. Cependant, il a été démontré ultérieurement que leur qualité cristalline n'est pas contrôlée [29].

Une autre solution pour confiner la croissance cristalline est de la réaliser à l'intérieur d'une micelle inverse. Ce concept a été proposé et développé au laboratoire dans les années 90 [30]. Par la suite, ce système a été adapté aux synthèses de nanocristaux d'or [31–34]. Le principe consiste à mélanger une solution de micelles inverses, formées de bis(2-éthylhexyl)sulfosuccinate, dont les cœurs aqueux contiennent des ions tetrachloroaurate avec une autre solution de micelle dont les cœurs aqueux contiennent, eux, le réducteur, généralement de l'hydrazine ou du borohydrure de sodium. Grâce à la dynamique des micelles en solution, celles-ci vont échanger leurs cœurs aqueux par collision et ainsi permettre la réaction de réduction. Le rapport d'eau sur tensioactif détermine la taille des micelles et donc des microréacteurs ce qui fixe par conséquent la taille des nanocristaux. Ce dernier paramètre peut être contrôlé entre 5 et 8 nm. Cependant, ces systèmes présentent un faible rendement en nanocristaux ainsi qu'une cristallinité non-contrôlée.

Les milieux apolaires

Les nanocristaux d'or peuvent aussi être synthétisés en milieu totalement organique. La première synthèse de ce type a été effectuée en 2003 par Jana *et al.* [35] et consiste à dissoudre du chlorure aurique dans une solution de toluène contenant du bromure de didodecyldiméthylammonium. Le précurseur métallique est ensuite réduit en présence d'un agent passivant (dodécane-thiol, acide décanoïque, dodécylamine ou l'hydroxyde

de tetrabutylammonium) par une solution d'hydrazine ou de borohydrure de tetrabutylammonium dissout dans le toluène. La taille moyenne des nanocristaux d'or peut être contrôlée entre 1,5 et 15 nm en faisant varier différents paramètres, comme la concentration des réactifs, la nature de l'agent passivant, la force réductrice du réducteur ou encore par ajout secondaire de précurseur d'or.

Toutes les synthèses présentées ci-dessus utilisent un sel d'or minéral directement soluble en phase aqueuse donc un sel d'ammonium quaternaire doit être utilisé pour le solubiliser en phase organique. En 2006, Zheng *et al.* ont proposé une synthèse de nanocristaux d'or à partir d'un précurseur métallique directement soluble en phase organique, le chlorure de triphénylphosphine [36]. Celui-ci est solubilisé dans le benzène à 55°C, puis réduit en présence de dodécane-thiol par un complexe de tert-butylamine borane. De toutes les synthèses décrites dans cette section, celle-ci permet d'obtenir des nanocristaux d'or avec la plus faible dispersion en taille (entre 5% et 10%) sans traitement post-synthèse. Un contrôle de taille de 2 à 8 nm est aussi rapporté en fonction de la température ainsi que de la longueur de la chaîne alkyl du complexe réducteur.

Mûrissement post-synthèse

Comme il a été noté précédemment, les nanocristaux d'or issus des synthèses colloïdales présentent souvent une polydispersité en diamètre trop élevée (>10%) pour en étudier les caractéristiques physique ainsi que leur auto-assemblage en structure ordonnée. Afin d'affiner cette distribution en taille, Stoeva *et al.* ont décrit un traitement post-synthèse en 2002 qui consiste à chauffer à reflux une solution de nanocristaux polydisperses en taille en présence d'un excès de dodécane-thiol [37]. Les nanocristaux initiaux voient leurs diamètres (entre 1-40 nm) converger vers une taille moyenne d'environ 7 nm.

1.3.2 Le contrôle de la nanocristallinité

L'ensemencement d'un milieu de croissance avec des graines préalablement synthétisées est parmi les stratégies de synthèse présentées précédemment celle permettant le meilleur contrôle des nanocristaux d'or en termes de tailles, forme et distribution. Cependant, le contrôle de la structure des graines, polycristallines ou monocristallines, est indispensable pour la formation des nanocristaux qui en découlent. Des calculs ont été effectués afin de déterminer la stabilité des différentes structures dans le vide [38]. La figure 1.9 montre l'évolution de l'excès d'énergie (Δ) d'un nanocristal en fonction du nombre d'atome le constituant (N), suivant la relation :

$$\Delta(N) = \frac{E_b(N) - N\varepsilon_{coh}}{N^{\frac{2}{3}}} \quad (1.6)$$

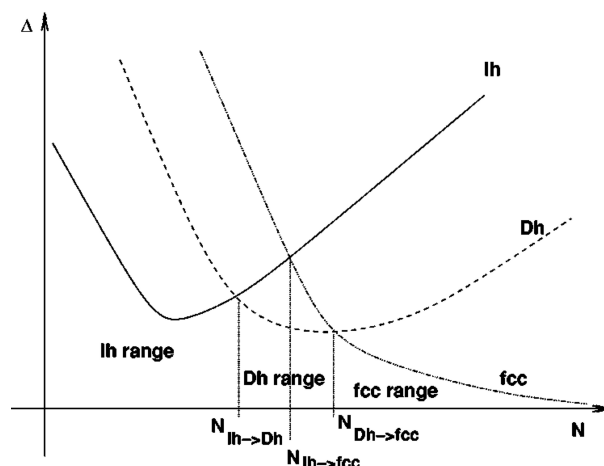


FIGURE 1.9 – Stabilité qualitative d'un icosaèdre, décaèdre et d'un monocristal *fcc* ainsi que leurs domaines de transition. Figure issue de la référence [38]

où $E_b(N)$ est l'énergie de liaison du nanocristal et ε_{coh} l'énergie de cohésion du nanocristal. Dans le cas de l'or, ces calculs ont montré que les icosaèdres sont stables aux plus petites tailles ($N < 100 < 1$ nm) alors que les monocristaux le sont aux plus grandes tailles ($N > 500 > 2,5$ nm), le domaine de stabilité des décaèdres se situant entre ces deux valeurs.

Cependant, ce diagramme de phase peut être remis en cause lorsque les nanocristaux sont synthétisés en solution car de nombreux paramètres peuvent modifier l'équilibre thermodynamique du système, comme le potentiel de réduction, le taux de couverture de l'agent passivant sur le nanocristal ou encore la présence de micropolluants. De plus, la cinétique de formation des nanocristaux, qui est dépendante entre autre de la concentration des réactifs, du transport de matière (mûrissement d'Ostwald), de la température, de la présence d'espèces secondaires lors de la réaction, peut aussi influencer la structure du nanocristal. Tous ces paramètres sont intimement liés et peuvent interférer ensemble, ce qui rend le contrôle de la cristallinité difficile. De plus, le mélange de nanocristallinité habituellement obtenu peut provenir des énergies de stabilisation similaires entre les différents types de graines [39]. Cette difficulté vient s'ajouter à la première.

Malgré la complexité des synthèses de nanocristaux de métaux nobles, quelques études ont montré qu'il est possible de contrôler la nucléation des graines ainsi que leurs croissances dans certaines conditions expérimentales afin d'élaborer des nanocristaux de nanocristallinité contrôlée. En voici quelques exemples :

- Yu *et al.* ont démontré qu'en ajoutant du *NaCl* dans le milieu de croissance de graines monocristallines, il est possible de coalescer deux parties de triakioctaèdre selon des facettes $\{111\}$ formant ainsi des nanocristaux monomaclés (Figure 1.10 (a)) [40]. Ces nanocristaux monomaclés peuvent aussi se présenter

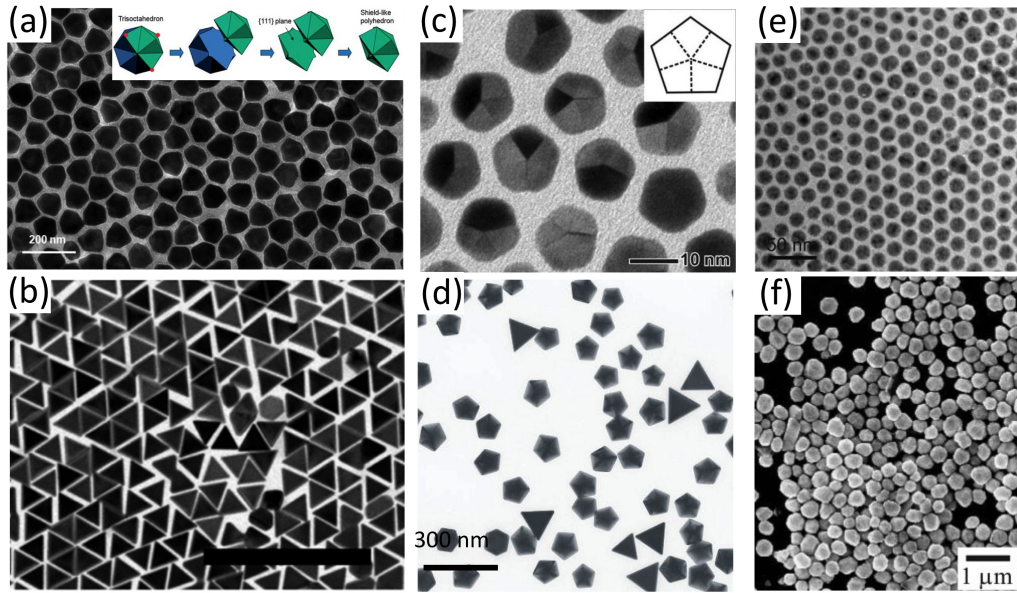


FIGURE 1.10 – Polycristaux d’or synthétisés de façon sélective. Nanocristaux contenant une (a) plusieurs macles parallèles (b) (la barre d’échelle est de 500 nm). Ensemble majoritaire de décaèdres d’or (c-d). Ensemble majoritaire d’icosaèdres d’or (e-f). Figures issue des références [40], [27], [41], [42], [43] et [24] pour respectivement (a), (b), (c), (d), (e) et (f).

sous forme de triangle comme le montre la figure 1.10 (b) [27]. Cependant, même synthétisés majoritairement, ces derniers sont sélectionnés après synthèse.

- Des décaèdres ont pu être synthétisés de manière sélective en utilisant le complexe de $AuCl/oleylamine$ comme précurseur d’or sur des graines, comme le montre la figure 1.10 (c). De plus, Ma *et al.* ont pu démontrer que la longueur de la chaîne alkyl de l’amine est déterminante dans la sélection des décaèdres [41]. D’autre part, un fort rendement en décaèdres a pu être obtenu (80-90%) en réduisant $HAuCl_4$ dans le N,N -diméthylformamide par des ultrasons en présence de PVP (Figure 1.10 (d) [42].
- En changeant les conditions de synthèse en milieu polyol, notamment la concentration de sel d’or, il est possible de synthétiser sélectivement des monocristaux, décaèdres ou encore icosaèdres d’or (Figure 1.10 (e)) [43]. Cependant les distributions en taille de ceux-ci sont élevées (10-20%). D’autres changements des conditions expérimentales de ce type de synthèse, comme l’application de pression, permet d’obtenir uniquement des icosaèdres (Figure 1.10 (f)) [24].

D’autre part, Xia *et al.* ont démontré que des monocristaux d’argent peuvent être synthétisés à partir d’une population contenant des poly- et monocristaux. En effet, la mise en présence des nanocristaux avec des ions chlorure permet une oxydation préférentielle de l’argent sur les macles des polycristaux, laissant ainsi les monocristaux en solution [44, 45].

Les icosaèdres et décaèdres synthétisés par voie chimique ont des tailles bien supérieures aux domaines de stabilité des structures icosaédriques et décaédriques (Figures 1.9). De plus, leur signature en diffraction est caractéristique d'une structure *cfc* [24]. Par conséquent, l'ensemble : décaèdre et icosaèdre sera désigné par le terme polycristaux dans ce manuscrit de thèse. D'autre part, le terme "nanocristallinité" sera utilisé tout au long de cette thèse pour désigner le caractère mono- ou polycristallin d'un nanocristal, et non pas son éventuelle teneur en phase amorphe.

Afin d'étudier l'influence des défauts cristallins sur les propriétés des nanocristaux ainsi que leurs assemblages, l'un des premiers objectifs de cette thèse est de synthétiser des mono- polycristaux d'or quasi-sphériques de nanocristallinité contrôlée utilisant le même milieu de synthèse (nature et concentration des réactifs), de faible distribution de taille et forme, ainsi que de taille contrôlée.

1.4 Plasmons, vibrations et défauts cristallins

1.4.1 L'or rouge

La plus ancienne utilisation connue de l'or colloïdal par les hommes provient probablement de la coloration des verres opaques de la fameuse coupe de Lycurgus. La couleur rouge de cette coupe, visible en transmission, est due à la présence de nanocristaux d'alliage d'or et d'argent, piégés dans la matrice de verre et dont le diamètre est compris entre 50 et 100 nm.

La préparation de cette couleur rouge rubis fut décrite au 17^e siècle par Kunckel et Clauber. Cette couleur porte le nom de *pourpre de Cassius*, à tort puisque Andreas

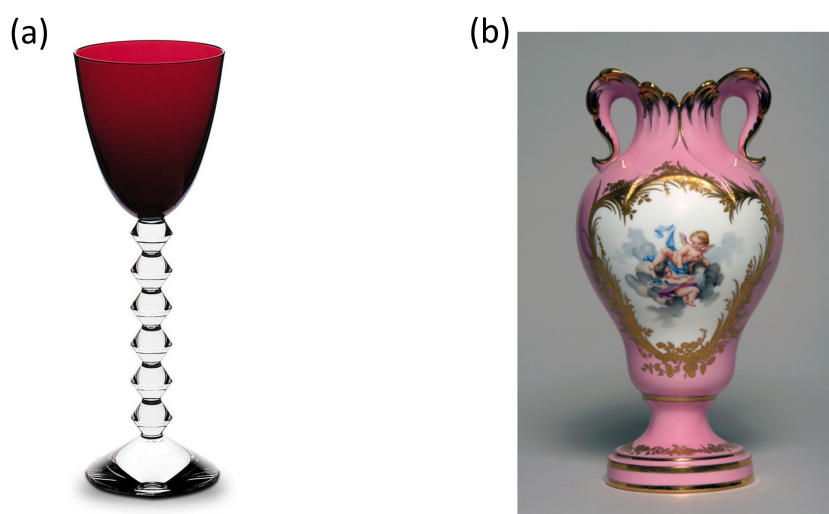


FIGURE 1.11 – Verre à pied en cristal par Savinel et Rozé (copyright ©Baccarat) (a). Vase à oreilles, attribué à Jean-Claude Duplessis, 1755, provenant de Sèvres-cité de la céramique (b).

Cassius n'est pas à l'origine de cette découverte [46]. La préparation du pourpre de Cassius consiste à dissoudre de l'or métallique dans de l'eau régale pour former l'acide tetrachloroaurique. Celui-ci est ensuite réduit par du chlorure stanneux formant ainsi des nanocristaux d'or protégés par un gel stannique. Grâce à sa très grande stabilité thermique, le colorant ainsi obtenu peut être mélangé à du verre en fusion afin de lui donner une teinte d'un rouge profond. Comme le montre la figure 1.11 (a) présentant un verre de la cristallerie Baccarat, le pourpre de Cassius est encore utilisé aujourd'hui comme colorant pour les verres. Le pourpre de Cassius a aussi été utilisé par Jean Hellot afin de préparer le fameux *rose de Pompadour*. L'élaboration de cet émail a été mise au point dans la Manufacture Royale de Sèvres en 1757. Il consiste à mélanger du pourpre de Cassius avec un fondant ; une fois sec le mélange est broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre fine qui est ensuite dispersée dans l'essence de térébenthine. Comme on peut le voir dans la figure 1.11 (b), cet émail procure un rose caractéristique après recuit à 880°C.

Les couleurs de l'or colloïdal, et plus généralement des métaux nobles, proviennent de la résonance de plasmon de surface localisée qui consiste en l'absorption de photons par les nanocristaux métalliques induisant l'oscillation collective des électrons de conduction. Ce phénomène est décrit en détails dans l'annexe I.1.

Cependant, l'or colloïdal a été longtemps utilisé comme pigment pour le verre sans en comprendre l'origine physique. Ce n'est qu'au 19^e siècle que la première étude de ces propriétés optiques a pu voir le jour grâce à Michael Faraday [18]. Puis il faudra attendre la résolution des équations de Maxwell par Gustav Mie, au début du 20^e siècle, pour comprendre l'origine des couleurs de l'or colloïdal [48]. Cette solution se base sur l'interaction d'une onde plane avec des particules sphériques permettant ainsi d'en décrire la diffusion élastique. Ainsi, la section efficace d'extinction (C_{ext}) d'une particule sphérique se définit de la manière suivante :

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 r^3 \varepsilon_m^{\frac{3}{2}}}{\lambda} \frac{\varepsilon_i}{(\varepsilon_r + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_i^2} \quad (1.7)$$

avec r le rayon de la sphère, λ la longueur d'onde des photons, ε_m la constante diélectrique du milieu environnant et ε_r et ε_i respectivement les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique du métal.

Dans les années 80, l'approximation quasi-statique a été proposée afin de simplifier la description de l'interaction de photons avec des petites particules métallique [49, 50].

En effet, lorsque les nanoparticules sont de petites tailles par rapport à la longueur d'onde des photons, typiquement lorsque $D \leq \frac{\lambda}{10}$, il est possible de considérer que le champ électrique est uniforme dans tout le volume de la nanoparticule.

Plusieurs facteurs affectent les propriétés optiques des nanocristaux. En 1995, Kreibig *et al.* ont démontré que la largeur de la bande plasmon dépend du diamètre des nano-

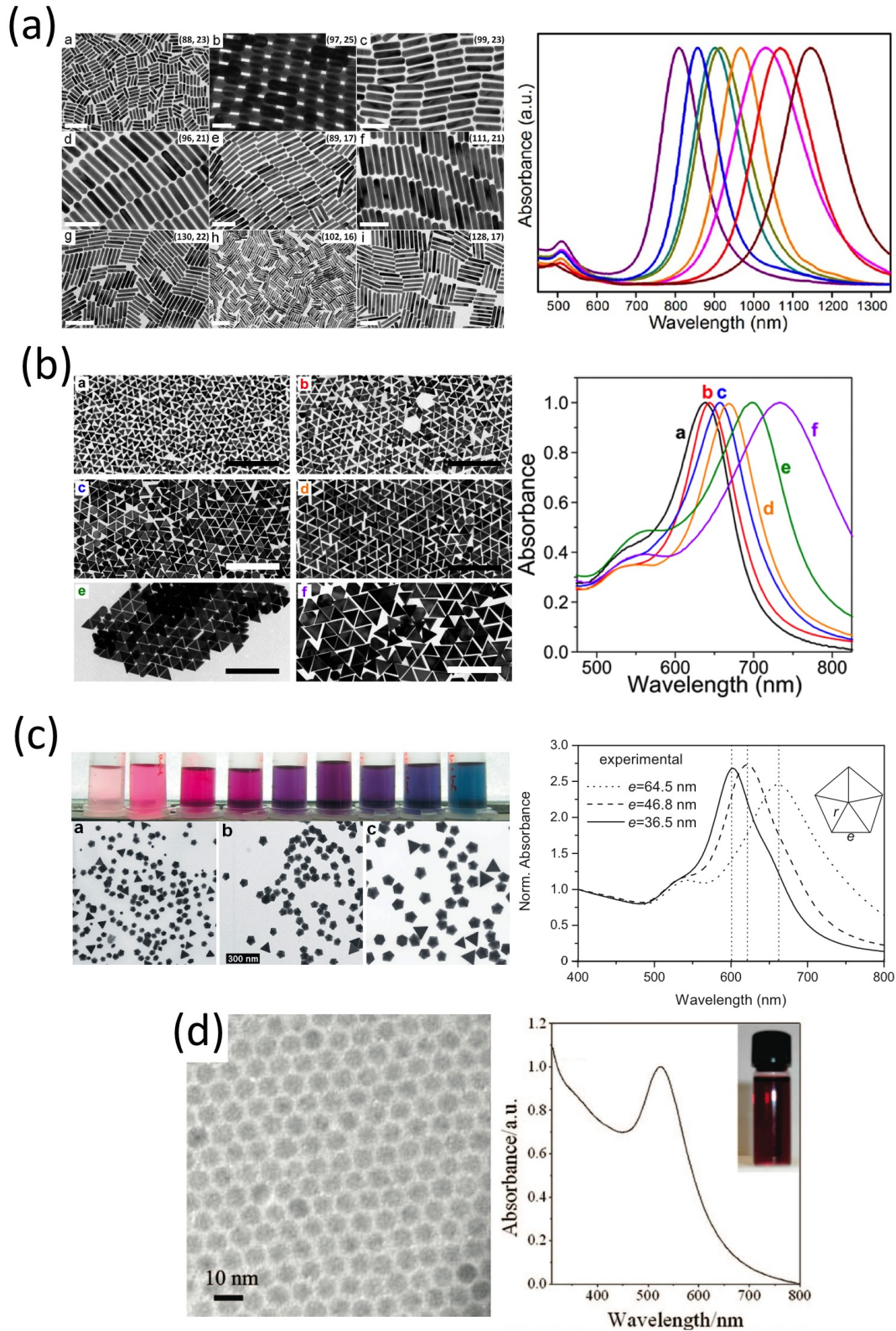


FIGURE 1.12 – Réponses optiques de nanocristaux d’or et clichés TEM pour différentes formes comme les bâtonnets (a), les triangles (b), les décaèdres (c) et les icosaèdres (d). Les barres d’échelle sont de 50 nm pour (a)-b, 100 nm pour (a)-c à f et i, 200 nm pour (a)-a et g-h, 500 nm pour (b). Figures issues des références [4], [27], [42] et [47] pour respectivement (a), (b), (c) et (d).

particules ainsi que de leur environnement diélectrique [51]. D'autre part, l'absorption optique de nanocristaux d'or est intimement liée à leur géométrie et le développement des synthèses de nanocristaux a pu mettre en évidence la structuration des spectres d'absorption en fonction de la taille et de la forme des nanocristaux [52]. La figure 1.12 présente quelques exemples de réponses optiques de nanocristaux d'or en fonction de leurs formes dans le cas de monocristaux (Figure 1.12 (a)), de nanocristaux monomaclés (Figure 1.12 (b)), de décaèdres (Figure 1.12 (c)) et d'icosaèdres (Figure 1.12 (d)). Lorsque l'anisotropie de forme du nanocristal devient élevée, une deuxième bande d'absorption apparaît à plus grande longueur d'onde, elle est à l'origine de l'oscillation des électrons selon l'axe de plus forte anisotropie de l'objet. Il est néanmoins difficile de dissocier l'influence de la nanocristallinité (présence de défauts) car elle est intimement liée à la forme du cristal.

L'un des objectifs de cette thèse est la comparaison des réponses optiques d'une collection de monocristaux d'or et de polycristaux ayant des forme, tailles et environnements diélectriques similaires.

1.4.2 Vibrations et échauffement

En 1880, Alexander Graham Bell a démontré que des objets illuminés par des rayons du Soleil, préalablement passés au travers d'un modulateur, pouvaient générer des ondes sonores : l'appareil utilisé est appelé photophone [53]. Ce phénomène, appelé effet photoacoustique, peut aussi s'appliquer aux nanocristaux d'or en les illuminant avec un faisceau laser. Lorsqu'un nanocristal absorbe des photons, il voit ses électrons excités à des niveaux d'énergie supérieurs lors de la résonance de plasmon de surface. L'énergie des photons absorbée par les électrons de conduction du nanocristal porte ces derniers à des températures de plusieurs milliers de degré [54]. L'homogénéisation de la température au sein de la distribution électronique s'effectue *via* des couplages *électrons/électrons*. Les électrons relaxent ensuite vers leur niveau d'énergie initial en réémettant un photon ou en transférant leur énergie sous forme d'onde sonore induisant ainsi de la chaleur. L'origine de ce dernier processus est décrite dans l'annexe II. Dans un premier temps grâce au couplage *électrons/phonon*, les électrons transfèrent leur énergie au réseau cristallin induisant une expansion de ce dernier [55]. Une fois l'expansion à son maximum, le réseau se contracte engendrant une oscillation cohérente et acoustique du nanocristal. Les paramètres tels que la période et le temps d'amortissement caractérisant cette vibration acoustique sont dépendants de la taille [56, 57], la composition chimique [58, 59], la géométrie [60–62] ainsi que le milieu chimique environnant le nanocristal [60, 63]. Ensuite, un couplage *phonon/phonon* permet de transférer la chaleur du nanocristal à son environnement proche.

La combinaison du contrôle de la position de la bande plasmon, la forte section

efficace d'absorption, la capacité de modifier chimiquement leurs surfaces avec des marqueurs biochimiques fait des nanocristaux d'or d'excellents candidats pour des applications dans le domaine médical. Par conséquent, de nombreuses applications potentielles ont vu le jour mettant en œuvre l'effet photoacoustique afin d'utiliser les nanocristaux d'or comme sources de chaleur nanométriques.

L'imagerie photoacoustique

L'imagerie photoacoustique est l'un des domaines d'application médicale des nanocristaux d'or. Le principe de cette technique repose sur le fait que lorsque les tissus biologiques sont irradiés par de la lumière, ceux-ci réémettent de la chaleur, des ondes acoustique ultrasonores. Ces ondes ultrasonores sont ensuite détectées par un transducteur permettant d'obtenir une image avec une résolution spatiale de l'ordre de la dizaine de micromètre, ou encore d'utiliser un algorithme de reconstruction afin d'obtenir une image tridimensionnelle. L'irradiation est faite dans la fenêtre de transparence des tissus biologiques qui se situe dans le domaine de l'infrarouge, permettant ainsi une profondeur d'imagerie de quelques centimètres. L'absorption des photons est essentiellement due à la présence de mélanine et d'hémoglobine, ce qui permet la visualisation du circuit vasculaire. Pour les régions de faible absorption comme les tumeurs, l'utilisation d'agent de contraste est indispensable. Les nanocristaux en sont un exemple très prometteur. Kim *et al.* ont montré en 2010 que des nanocristaux cu-

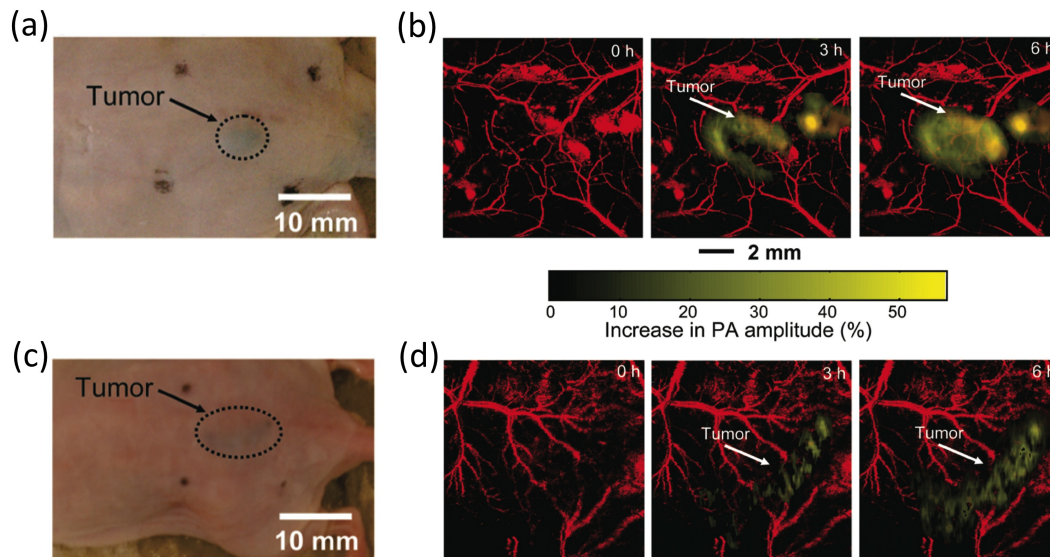


FIGURE 1.13 – Photographie d'une souris dans laquelle une tumeur a été implantée avant injection de nanocristaux passivés de α -melanocyte- $[Nle^4, D-Phe^7]$ (a) ou de PEG (c). Suivi temporel par microscopie photoacoustique de la tumeur après injection des nanocristaux passivés de α -melanocyte- $[Nle^4, D-Phe^7]$ (b) ou de PEG (d), la fréquence de détection des ultrasons est respectivement de 10 et 50 MHz. Figure issue de la référence [64].

bique d'or creux, ayant une bande d'absorption aux alentours de 800 nm, passivés de α - melanocyte - [$Nle^4, D - Phe^7$] permettent de renforcer le contraste de façon significative d'un mélanome de type B16 (Figure 1.13) tout en révélant son système de vascularisation. Les séries de clichés de la figure 1.13 (b) et (d) montrent une combinaison d'images obtenues avec une illumination à 778 nm (mélanome) et 570 nm (circuit vasculaire). Six heures après l'injection des nanocristaux, le contraste est augmenté de 300% lorsque ceux-ci sont recouvert de marqueurs (Figure 1.13(b)) plutôt que de polyéthylène glycol (PEG) (Figure 1.13(d)).

La thérapie du cancer par hyperthermie

La thérapie du cancer par hyperthermie consiste à élever localement ou de façon générale la température (41-47°C) du corps pour induire la destruction cellulaire de tumeurs. Les sources de chaleur diverses comme les ultrasons focalisés, laser, micro-ondes, les saunas à rayonnement infrarouge, les bains de fluides chauds, etc ont été utilisées.

Une étude pionnière a montré en 2003 que les nanocristaux d'or pouvaient servir de source de chaleur nanométrique lors d'un traitement par hyperthermie de cellules tumorales [66]. Lors de cette étude, des cellules épithéliales d'un carcinome mammaire humain ont été exposées à des coquilles sphériques d'or. Ces cellules ont pu être détruites en totalité par irradiation avec laser infrarouge (820 nm, $35W/cm^2$) alors qu'un témoin, ne contenant pas de nanocristaux d'or, ne présentait pas de mortalité cellulaire. La même expérience a été transposée *in vivo* dans une tumeur implantée sur une souris avec une irradiation moins forte (820 nm, $4W/cm^2$). L'élévation de température, induisant des dommages irréversibles dans la tumeur, a été de $37,4 \pm 6,6^\circ C$ alors que

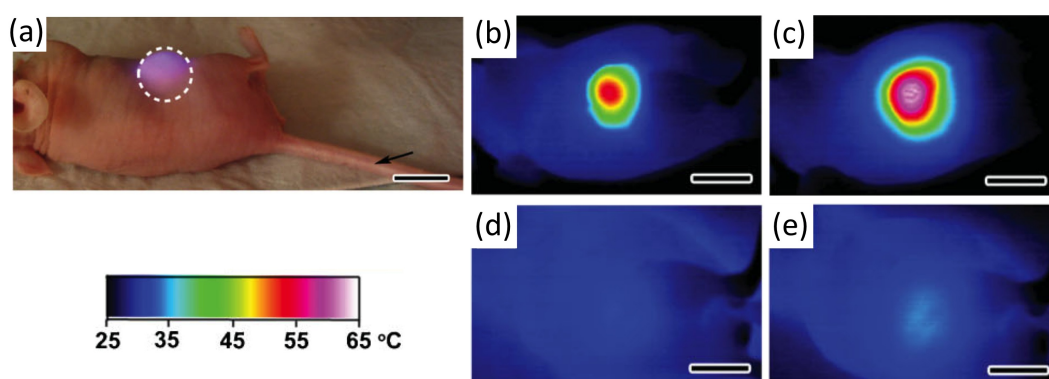


FIGURE 1.14 – Photographie d'une souris où une tumeur y a été implantée (a). Le cercle blanc représente la zone d'irradiation lors du traitement photoacoustique. Une solution de nanocristaux d'or (b-c) ou saline (témoin) (d-e) ont été injectées dans une veine de la queue (flèche noire). Après 72 heures, des images thermographiques ont été enregistrées pendant le traitement photoacoustique à 1 min (a) et (d) ainsi qu'à 10 min (c) et (e). Les barres d'échelle représentent 1 cm. Figure issue de la référence [65].

celle du témoin était de $9,1 \pm 4,7^\circ\text{C}$. Depuis ces résultats, de nombreuses études ont été menées dans cette même direction. Huang *et al.* ont utilisé pour la première fois en 2006 des nanobâtonnets d'or comme source de chaleur dans le traitement de cellules épithéliales d'un carcinome épidermoïde humain [67]. L'accumulation des nanocristaux d'or dans ces cellules par rapport à des kératinocytes sains permet de réduire de moitié l'énergie nécessaire pour les détruire. Plus récemment, Chen *et al.* ont démontré une importante élévation de température dans une tumeur implantée dans une souris [65]. La température maximum atteinte dans la tumeur est proche de 55°C alors que celle contenant une injection de solution saline reste à 37°C (Figure 1.14).

Cette thèse ne repose pas sur l'étude de l'échauffement provoqué par les nanocristaux d'or, mais l'influence des défauts cristallins sur certains mécanismes qui sont à l'origine de l'effet photoacoustique. Ces processus sont le couplage *électrons/phonon* et les oscillations acoustiques cohérentes du réseau ionique des nanocristaux d'or.

1.5 Auto-assemblage de nanocristaux d'or

Le concept d'auto-assemblage balaye des échelles de dimensions allant de l'atome aux galaxies [1]. L'auto-assemblage d'objets nanométriques a mené à un nombre important d'études. Ce processus permet d'obtenir des matériaux aux propriétés différentes de leurs unités nanométriques ou encore de leur correspondant massif. Afin de créer ces édifices d'ordre supérieur, les nanocristaux interagissent ensemble *via* différents types de forces [68, 69]. Le but de cette section n'est pas d'établir une liste exhaustive de ces différentes interactions, mais de décrire brièvement quelques forces et interactions permettant de contrôler l'auto-assemblage de nanocristaux ainsi que leurs potentiels d'interaction correspondant.

1.5.1 Les forces de van der Waals

Les interactions de van der Waals sont omniprésentes lors de l'auto-assemblage de nanocristaux. Elles résultent de la somme des trois interactions possibles, soit entre deux dipôles permanents (force de Keesom) soit dipôle-dipôle induit (force de Debye) ou entre deux dipôles induits (force de London). L'énergie potentielle de deux sphères en interaction de type van der Waals s'exprime de la manière suivante :

$$U_{vdW}(r) = \frac{A}{3} \left[\frac{a_1 a_2}{r^2 - (a_1 + a_2)^2} + \frac{a_1 a_2}{r^2 - (a_1 - a_2)^2} + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{r^2 - (a_1 + a_2)^2}{r^2 - (a_1 - a_2)^2} \right) \right] \quad (1.8)$$

où a_1 et a_2 sont les rayons des deux sphères séparées par une distance centre à centre r et A la constante d'Hamaker exprimée comme :

$$A = \frac{C_{vdW}\pi^2}{v_1v_2} \quad (1.9)$$

avec C_{vdW} est une constante caractérisant le matériau des objets en interaction ainsi que leur milieu environnant, v_1 et v_2 sont les volumes molaires des deux sphères.

La constante d'Hamaker est donc définie pour un type de matériau se situant dans un continuum, le solvant ou l'air (vide). Outre cette dépendance vis-à-vis du matériau, les interactions de van der Waals, essentiellement attractives, sont fortement dépendantes de la taille des objets en interaction. La magnitude de ces interactions par rapport aux fluctuations thermiques est comprise entre quelques unités et plusieurs centaines de $k_B T$. Cette dépendance des interactions aux dimensions des objets nanométriques donne naissance à la ségrégation de taille des nanocristaux. Ce processus consiste à un auto-assemblage de nanocristaux de taille identique. En 1995, Ohara *et al.* ont montré qu'il est possible d'auto-assembler des nanocristaux d'or présentant une forte polydispersité en taille [70]. Comme le montre la figure 1.15 (a), les plus grands nanocristaux ont tendance à se positionner au centre de la monocouche alors que les plus petits sont à l'extérieur. De plus, le rôle du solvant sur ces interactions a été démontré au laboratoire sur des assemblages de nanocristaux d'or [71]. Les potentiels d'interaction ont été calculés pour des nanocristaux de taille différentes et dans des solvant différents (Figure 1.15 (b)). Ceux-ci montrent un puits de potentiel attractif dépendant de la taille dans le cas du toluène alors qu'avec l'hexane, l'interaction est répulsive. Ces résultats ont été confirmés expérimentalement *ex-situ* par la démonstration de nucléation homogène en solution lorsque les nanocristaux de taille suffisante (>5 nm) sont dispersés dans le

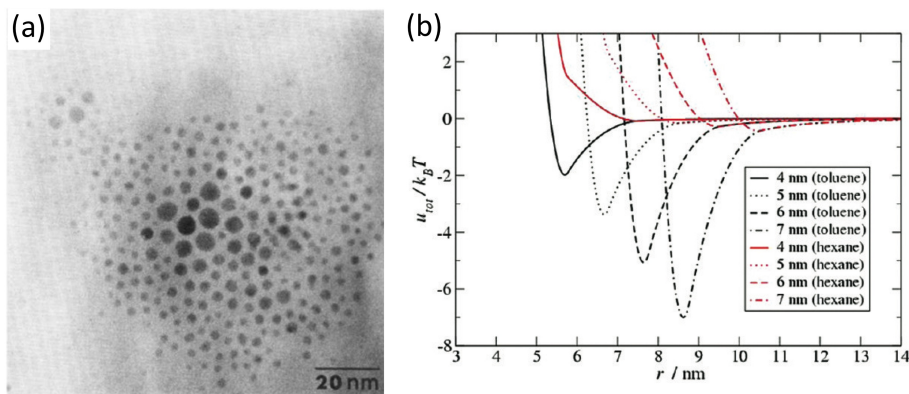


FIGURE 1.15 – Cliché de TEM montrant une ségrégation de taille lors de la formation d'une monocouche de nanocristaux d'or recouvert de dodécane-thiol (a). Comparaison de potentiel d'interaction entre deux nanocristaux d'or de différentes tailles (b). Figures issues des références [70] et [71] pour respectivement (a) et (b).

toluène ainsi qu'*in situ* par Abécassis *et al.* [72]. Ces courbes de potentiel d'interaction ont aussi été déterminées expérimentalement par l'extraction du facteur de structure de nanocristaux d'or en solution par SAXS [73].

1.5.2 Les forces électrostatiques

Outre le fait que celles-ci ne s'appliquent pas ou peu pour les nanocristaux d'or étudiés dans le cadre de ce travail, les interactions électrostatiques sont présentées dans cette section car elles peuvent avoir un rôle important dans l'auto-assemblage de nanocristaux d'or. Contrairement aux interactions de van der Waals, les interactions électrostatiques peuvent être soit attractives soit répulsives, selon les charges portées par les nanocristaux en interaction. La portée de ces interactions est définie par κ la distance d'écrantage de Debye :

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{2e^2c}{\varepsilon_0\varepsilon k_B T} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (1.10)$$

où e est la charge élémentaire, c la concentration en électrolytes dans la solution, ε_0 la permittivité diélectrique du vide, ε la permittivité diélectrique relative du solvant, k_B la constante de Boltzmann et T la température. κ^{-1} représente la distance caractéristique de la décroissance exponentielle du champ électrostatique autour de la sphère considérée. Celle-ci peut varier du nanomètre à quelques dizaines de nanomètre, selon l'environnement ionique des nanocristaux.

Le potentiel d'interaction de deux sphères séparées par une distance r largement supérieure à κ^{-1} est donc [74] :

$$U_{electro}(r) = \frac{Q_1^\infty Q_2^\infty}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon (1 + \kappa a_1)(1 + \kappa a_2)} \frac{\exp[-\kappa(r - a_1 - a_2)]}{r} \quad \text{pour } r \gg \kappa^{-1} \quad (1.11)$$

où Q_1^∞ et Q_2^∞ sont les charges effectives des deux sphères.

On peut voir d'après l'équation 1.11 que les interactions électrostatiques entre objets nanométriques sont dépendantes de leurs dimensions et de κ qui est lui-même influencé par la concentration en électrolytes et donc le pH. Ces paramètres vont permettre de contrôler ces types d'interactions. Lorsqu'elles ont répulsives, les forces électrostatiques permettent de stabiliser les nanocristaux de ferrites en solution en contrebalançant les interactions de van der Waals qui sont, elles, attractives [75]. Dans le cas de nanocristaux d'or triangulaire, il a été démontré qu'en fixant des charges sur leur surface par le biais de ligands ionique, il est possible de les auto-assembler en structure ordonnée [76]. Dans le cas de nanocristaux non-chargés, les fortes interactions de van der Waals, estimées à $820 k_B T$, forcent ces derniers à s'auto-assembler de façon non-contrôlée en

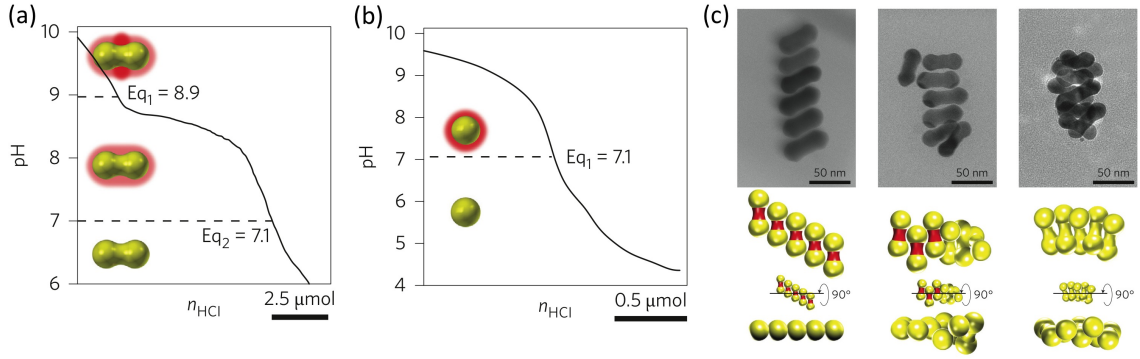


FIGURE 1.16 – Titration de nanocristaux de forme d’haltère (a) et sphérique (b). Auto-assemblage de nanocristaux contrôlé par le pH . Figures issues de la référence [77].

agrégat non-ordonnés. En 2013, Walker *et al.* ont mis en évidence le rôle de la forme des nanocristaux d’or sur leurs interactions électrostatiques [77]. Comme le montre la figure 1.16, cette étude porte sur des nanocristaux ayant la forme d’haltère et chargés négativement par l’intermédiaire de ligands (acide mercaptoundecanoïque). Leur titrage par l’acide chlorhydrique révèle différents pKA contrairement aux cas de même nanocristaux sphériques, voir les figures 1.16 (a) et (b). La présence de différents pKA est attribuée à des distributions de charges inhomogènes sur la surfaces des nanocristaux permettant ainsi un contrôle fin de leur auto-assemblage avec le pH (Figure 1.16 (c)).

1.5.3 Les forces entropiques

Répulsion stérique

Les nanocristaux peuvent être stabilisés non seulement par des charges en surface, mais aussi par des interactions entropiques. En effet, en greffant des ligands sur la surface des nanocristaux il est possible créer des répulsions stériques permettant de contrebalancer les attractions fortes, comme par exemple de type van der Waals, entre nanocristaux. Cette stratégie est utilisée depuis de nombreuses années en science des polymères [78]. Appliquées au cas des nanomatériaux, les répulsions stériques peuvent être contrôlées et modulées à l’aide de différents paramètres caractérisant les ligands en surface modifiant ainsi le potentiel d’interaction défini comme [79] :

$$U_{sterique}(u) \approx \frac{2\pi a_1 a_2}{(a_1 + a_2)} \frac{\pi^2 k_B T \Gamma L_0^3}{6N b^2} \left[-\ln u - \frac{9}{5} (1 - u) + \frac{1}{3} (1 - u^3) - \frac{1}{3} (1 - u^6) \right] \quad (1.12)$$

où u est défini comme $u \equiv (r - a_1 - a_2) / 2h_0$, h_0 représente la distance d’équilibre des ligands exprimé comme $h_0 = N \sqrt[3]{\left(\frac{12\Gamma b^5 \omega}{\pi^2}\right)}$, Γ est la densité de greffage des ligands,

N est le nombre de monomère de Kuhn ayant une longueur caractéristique b et ω le paramètre de volume d'exclusion caractérisant la force des interactions répulsives entre les ligands.

Ces interactions stériques sont utilisées depuis longtemps afin de contrôler les distances inter-nanocristaux. Dès les années 2000, Martin *et al.* ont montré le rôle de la longueur des ligands sur les distances entre nanocristaux d'or comme le montre la figure 1.17 (a) [80]. Une étude de 2004 a également montré l'importance des forces stériques dans le contrôle d'interactions attractives de type van der Waals et magnétiques lors d'auto-assemblage de maghémite de 10 nm. En variant la longueur des chaînes alkyl d'acide carboxylique des agents de couverture des nanocristaux, il est possible de moduler le puits de potentiel attractif de ces nanocristaux (Figure 1.17 (b)) [79].

Forces de déplétion

En plus d'être répulsives, les interactions entropiques peuvent s'avérer attractives *via* les forces de déplétion. Celles-ci s'appliquent, par exemple, à des sphères de grandes taille, de rayon a , dispersées dans un solvant contenant des sphères de plus petite taille de diamètre σ , considérées comme des solutés et représentant ainsi des macromolécules. Un volume d'exclusion, ou de déplétion, est défini autour des plus grandes sphères de

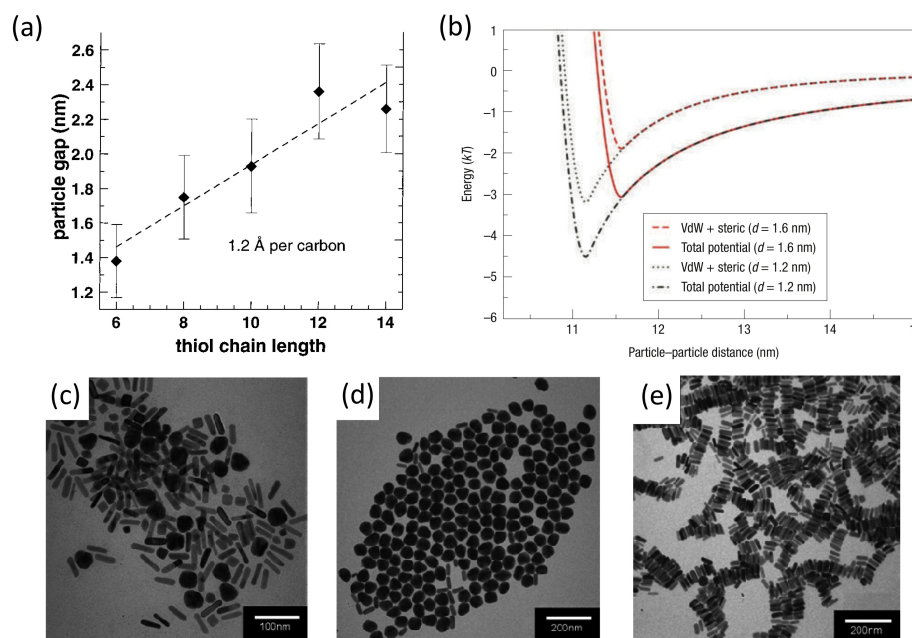


FIGURE 1.17 – Évolution des distances entre nanocristaux en fonction de la longueur de leur ligands (a). Courbes de potentiel d'interaction de maghémite de 10 nm avec différentes longueur de ligands d (b). Mélange de nanocristaux d'or sphériques et nanobatonnets (c), sphères obtenues après agrégation (d) et nanobatonnets restant en solution (e). Figures issues des références [80], [79] et [81] pour respectivement (a), (b) et (c).

telle sorte que les petites sphères ne peuvent pas pénétrer à l'intérieur. L'interaction devient fortement attractive lorsque les deux sphères s'approchent à une distance plus petite que σ . de par le fait que la pression osmotique due aux chocs des petites sphères sur les grandes ne s'exerce plus dans la zone d'approche des deux grandes sphères. Le potentiel d'interaction entre les grandes sphères en fonction de la distance entre elles (r) est :

$$U_{depletion}(r) = -\frac{\pi p_0}{12} \left[2(2a + \sigma)^3 - 3(2a + \sigma)^2 r + r^3 \right] \quad \text{pour } 2a < r < 2a + \sigma \quad (1.13)$$

où p_0 est la pression osmotique de la solution, a est le rayon des plus grandes sphères et σ le diamètre des plus petites. On peut noter la forte dépendance de ces interactions aux dimensions des sphères en interaction ainsi qu'aux plus petites.

En 2013, Park *et al.* ont montré que ces forces peuvent induire un tri des nanocristaux d'or en fonction de leur formes [81]. La figure 1.17 (c) montre des nanocristaux de différentes formes, ceux-ci étant dispersés dans l'eau contenant un tensioactif formant des micelles. Lorsque la concentration de micelles est suffisante, des forces de déplétion induisent l'agrégation et la sédimentation des sphères (Figure 1.17 (d)) alors que les nanobâtonnets restent en solution (Figure 1.17 (e)). Ceci est expliqué par une grande différence de potentiel d'interaction en fonction de la forme des nanocristaux : $\sim 2,9k_B T$ pour les nanobâtonnets et $\sim 4,9k_B T$ pour les sphères, induisant ainsi leur agrégation.

1.5.4 Forces intermoléculaires

En plus des forces faisant intervenir l'entropie du système, les ligands présents à la surface des nanocristaux peuvent induire d'autres interactions qui leur sont propres.

Les interactions dipôle-dipôle

Les ligands ayant un moment dipolaire peuvent interagir entre eux. Cependant, ce type d'interaction est très sensible au solvant et n'est pertinente que dans le cas de solvant de faible constante diélectrique. Dans le cas contraire, les forces électrostatiques prennent le dessus. Par exemple, l'énergie d'interaction de deux isomères cis-azobenzène est d'environ $2,7 k_B T$ dans le toluène et seulement de $0,08 k_B T$ dans l'eau. L'énergie de l'interaction dipôle-dipôle se détermine à l'aide des forces de Keesom :

$$E(r) = \frac{-\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 k_B T r^6} \quad (1.14)$$

où μ_1 et μ_2 sont les moments dipolaires et r la distance entre les deux centres de ces derniers.

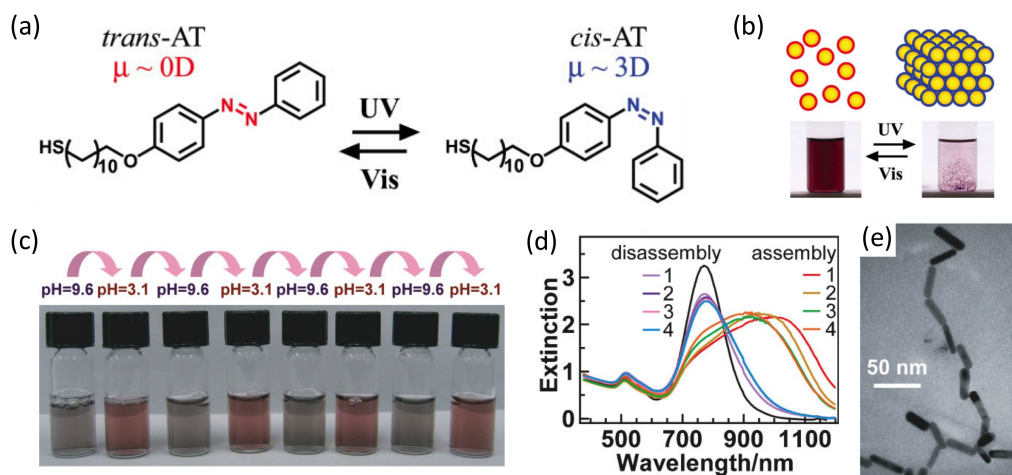


FIGURE 1.18 – Structure moléculaire des isomères *trans* et *cis* de thiol azobenzène ainsi que leur transition photosensible (a). Auto-assemblage de nanocristaux d’or induit par la lumière (b). Cycles d’assemblé et désassemblage de nanocobâtônnetts d’or en fonction du pH (c) ainsi que les spectres d’extinction correspondant (d). Cliché de TEM montrant un assemblage queue-à-queue de nanobâtonnet d’or. Figures issues des références [69] et [83] pour respectivement (a-b) et (c-e).

Ces énergies sont trop faibles pour induire une interaction attractive si l’on considère seulement un couple de dipôle. Cependant, l’effet collectif des ligands greffés sur les nanocristaux rend possible leur auto-assemblage. Klajn *et al.* ont utilisé ces interactions afin de rendre l’agrégation de nanocristaux d’or réversible [82]. L’utilisation d’isomères photosensibles comme les azobenzènes permet de changer leur moment dipolaire en activant, selon la longueur d’onde utilisée, une forme isomérique ou l’autre. La figure 1.18 (a) et (b) montrent que l’isomère *cis* à un moment dipolaire de 3 Debye induisant ainsi l’auto-assemblage des nanocristaux, contrairement au cas de la forme *trans* de moment dipolaire nul.

Les liaisons hydrogène

Lorsque les groupements terminaux des ligands greffés sur les nanocristaux le permettent, comme dans le cas des groupements d’acide carboxylique, il est possible de faire intervenir les liaisons hydrogène lors de leur auto-assemblage. C’est le cas des groupements d’acide carboxylique. De cette façon, Sun *et al.* ont montré que ces interactions peuvent jouer un rôle prépondérant dans l’auto-assemblage de nanobâtonnets d’or couvert d’acide 3-mercaptopropanoïque et de 11-mercaptoundecanoïque [83]. Dans ce cas, les liaisons hydrogène, et donc l’assemblage des nanocristaux, peuvent être contrôlés en faisant varier le pH de la solution. L’agrégation réversible de ces nanocristaux induit un changement de couleur dû au couplage plasmonique des nanocristaux d’or (Figure 1.18 (c) et (d)). L’assemblage de ces nanobâtonnets peut s’effectuer queue-à-queue (Figure 1.18 (e)) ou alors contre les côtés latéraux.

1.6 Auto-organisation de nanocristaux en trois dimensions

La section précédente décrit quelques interactions non-magnétiques entre nanocristaux permettant leur auto-assemblage. La présence d'un ordre lors de ce processus peut se révéler sous différentes formes et induire une signature de diffraction caractéristique. La figure 1.19 présente différents états cristallins ainsi que leurs signatures de diffraction aux petits et grands angles. Contrairement aux poudres isotropes, les assemblages ordonnés de nanocristaux peuvent se distribuer selon deux grandes classes : les mésocristaux et les cristaux colloïdaux ou encore supracristaux. La définition de chacun dépend du type d'ordre présent dans le matériau. Les mésocristaux sont essentiellement issus de la biominéralisation, même si il est possible de les synthétiser. Ils sont définis par la présence d'un ordre orientationnel entre les unités les constituant. Les supracristaux sont caractérisés par un ordre translationnel des nanocristaux. Il peut aussi arriver que le matériau présente un ordre translationnel ainsi qu'orientationnel des nanocristaux le constituant. La présente section va décrire quelques exemples de ces deux classes de matériaux. L'accent sera mis sur les mécanismes de croissance concernant les supracristaux.

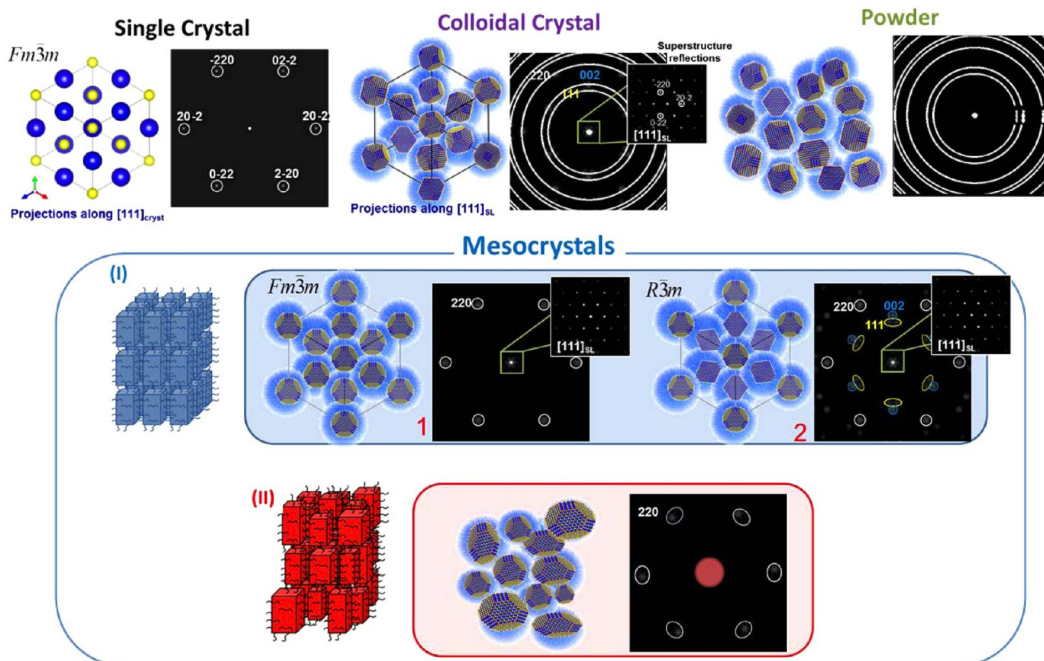


FIGURE 1.19 – Schéma de structure de différents états cristallins avec leur cliché de diffraction associés. La ligne du haut représente un monocristal, un cristal colloïdal ainsi qu'une poudre isotrope de nanocristaux. Les deux lignes du bas concernent les mésocristaux avec (milieu) ou sans ordre translationnel (bas). Figure issue de la référence [84].

1.6.1 Les mésocristaux

La biominéralisation présente de nombreux exemples de mésocristaux. Les êtres vivants ont développé des stratégies de cristallisation permettant d'obtenir des matériaux ayant la réponse structurale d'un monocristal tout en ayant un comportement différent. Ces mésocristaux sont des assemblages de nanocristaux orientés dans une matrice organique ou amorphe. La présence de cette matrice induit des changements de propriétés par rapport à un monocristal. C'est le cas des aiguilles d'oursin [85]. Comme le montre le cliché de diffraction d'une aiguille d'oursin de la figure 1.20 (a), ce matériau diffracte comme un monocristal. Cette signature est due à l'orientation commune des grains de calcite dans une matrice amorphe de carbonate de calcium. Afin de révéler cette orientation de cristallites, l'aiguille d'oursin est placée dans un bain d'eau toute une

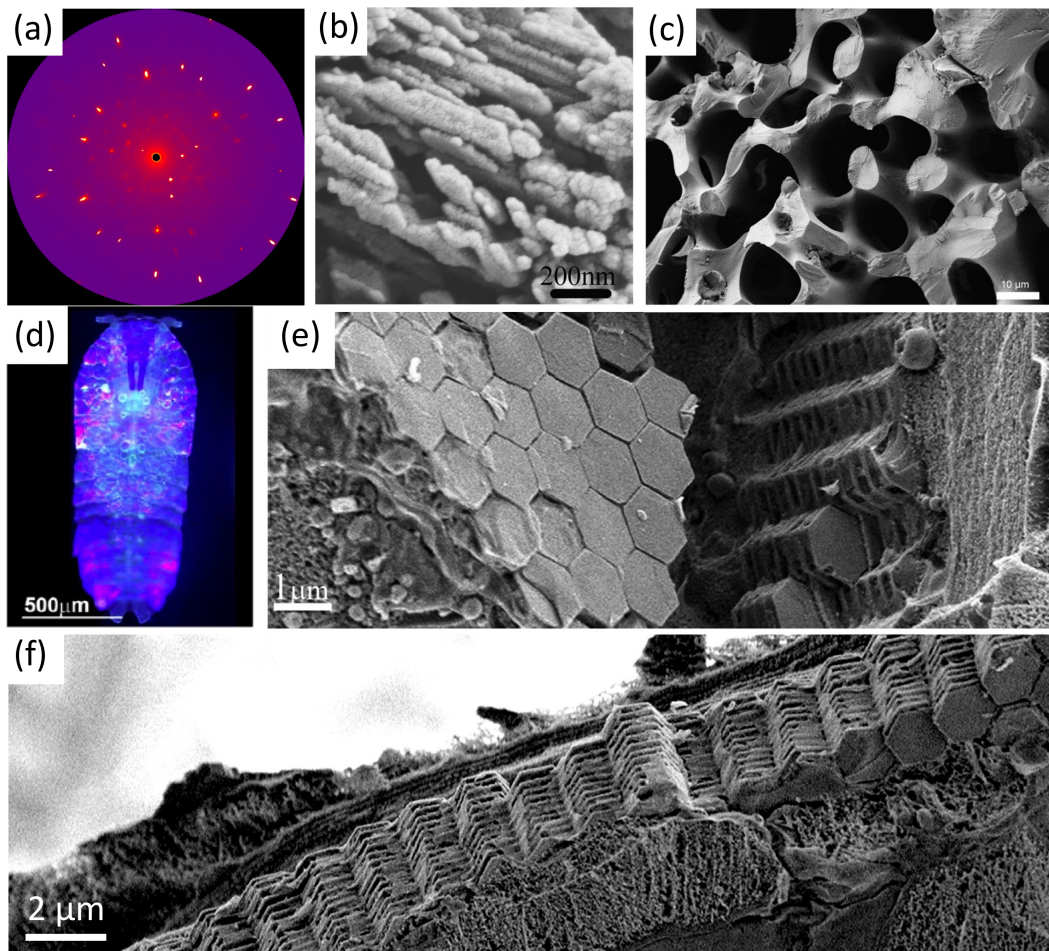


FIGURE 1.20 – Cliché de diffraction de rayons X d'une aiguille d'oursin (a). Cliché de MEB de la surface d'une aiguille d'oursin dont l'orientation des grains est révélée après une dissolution de la phase amorphe par l'eau (b). Image d'une fracture conchoïdale perpendiculaire à l'axe de l'aiguille (c). Cliché de microscopie optique d'un *Sapphirina metallina* (d). Vue du dessus (e) et de la tranche (f) de la membrane mésocristalline. Figures issues des références [85] et [86] pour respectivement (a-c) et (d-f).

nuit. Ceci a pour effet de dissoudre préférentiellement la phase amorphe du carbonate de calcium révélant ainsi les grains cristallisés, voir figure 1.20 (b). Par conséquent, le matériau ne possède pas de plan de clivage comme un monocristal mais des fractures conchoïdales (Figure 1.20 (c)), ayant ainsi la dureté d'un monocristal tout en s'affranchissant de sa fragilité.

La figure 1.19 montre que, en plus de l'ordre orientationnel les mésocristaux peuvent montrer, dans quelques cas, un ordre par translation de leurs cristallites. La base du cuticule du *Sapphirina metallina*, un copépoïde aussi appelé "saphir de mer", en est un bon exemple. En effet, ce petit crustacé marin a la capacité de diffracter la lumière grâce à une structure mésocristalline (Figure 1.20 (d)). Une vidéo de l'animal dans son environnement naturel est disponible en référence [87]. Comme le montrent les figures 1.20 (e-f), la base du cuticule est composée d'empilements réguliers de cristaux de guanine hexagonaux séparés par des couches de cytoplasmes [86]. De la taille des cristallites ainsi que de leurs arrangements spatiaux découle une réflectance ayant une très forte dépendance angulaire. De plus, l'épaisseur des couches de cytoplasme peut varier d'un individu à l'autre permettant ainsi de changer leurs propriétés de réflectivité et donc de couleur.

Si les mésocristaux sont très présents naturellement, il est aussi possible de les cristalliser artificiellement. La cristallisation en matrice de gel est un procédé très efficace pour les former. Un exemple typique est la croissance de fluoroapatite dans une matrice de gélatine [88]. La croissance cristalline commence avec des prismes hexagonaux comme graines pour ensuite terminer sous forme de sphères. Cette sphérisation est expliquée par l'inclusion de gélatine dans le cristal. En effet, il a été démontré plus tard que les graines peuvent contenir jusqu'à 2% en masse de gélatine sans que leur structure cristalline n'en soit modifiée [89]. Au fur et à mesure de la croissance du cristal, le taux de gélatine augmente à l'intérieur du cristal tout en "éclatant" les extrémités du prisme jusqu'à arriver à une sphère. L'incorporation de la gélatine induit donc l'assemblage de petits cristallites de fluoroapatite présentant un ordre orientationnel entre eux.

1.6.2 Réseaux et stabilité des supracristaux

Lorsque les nanocristaux présentent une faible distribution en taille, ils peuvent s'auto-organiser dans un réseau défini par un ordre translationnel à trois dimensions, formant ainsi des cristaux colloïdaux communément appelés supracristaux. En 1995, les premières auto-organisations ont été obtenues avec des nanocristaux de Ag_2S ainsi que $CdSe$ [90,91]. Depuis un nombre important d'études a été mené sur les supracristaux.

Certaines organisations peuvent contenir différents type de taille et nanocristaux [92,93]. Ces combinaisons de taille peuvent amener à la formation de structure quasi-

cristalline ou de faible symétrie comme les phases de Lave [94–96]. De plus, l'auto-organisation des nanocristaux peut s'effectuer avec d'autres objets nanométriques comme des protéines sphériques ou des polyoxométallates [97, 98].

Les supracristaux présentent une classe de matériaux aux propriétés intéressantes et restant encore à approfondir. En effet, la faible distance entre les nanocristaux ainsi que leur agencement dans l'espace vont induire des couplages entre eux et donc des effets collectifs [99]. Quelques études ont pu montrer ce type de propriétés. Par exemple, l'existence de phonons associés au réseau mésoscopique a été démontrée indirectement sur les modes de vibrations des nanocristaux [100] ou encore directement par spectroscopie pompe-sonde [101, 102]. Les couplages plasmoniques ont aussi été étudiés [103]. Le champ électromagnétique se trouve fortement amplifié par la proximité des nanocristaux d'or. Des études utilisant des réseaux ordonnés de nanocristaux d'or comme substrat pour l'effet SERS (Surface Enhancement Raman Scattering) ont donc été réalisées [104].

La présence d'un ordre translationnel induit une grande diversité structurale des organisations de nanocristaux dont quelques exemples seront présentés. Cependant, il ne sera décrit dans cette section que les supracristaux élaborés avec une taille unique de nanocristaux, objets d'étude de cette thèse.

Les phases cubiques

L'auto-organisation de nanocristaux d'or en supracristaux a été rapportée par Whetten *et al.* seulement une année après celle des semi-conducteurs [105]. Cette étude porte sur l'assemblage de nanocristaux d'or recouverts de dodécane-thiol et ayant pour forme l'octaèdre tronqué. Les spectres de diffraction de rayons X aux petits angles ont montré que ces nanocristaux de petites tailles (1,8-2,4 nm) s'auto-organisaient en réseau cubique centré (*cc*). Ensuite, la même équipe a expérimentalement mis en évidence l'importance du rapport, appelé χ , de la longueur de la chaîne alkyl du ligand sur le rayon du cœur métallique [106]. En effet, il s'avère que les supracristaux formés avec $\chi < 0,72$ ont un réseau *cf*c alors que ceux pour lesquels $\chi > 0,75$ sont *cc*. En 2004, Landmann *et al.* ont proposé un modèle géométrique, "Optimal Packing Model" (OPM), se basant sur la détermination de la fraction volumique en or dans le supracristal en fonction du paramètre χ pour ainsi déterminer la stabilité des réseaux rencontrés [107]. La figure 1.21 (a) montre un bon accord entre les résultats de ce résultats avec les données expérimentales ($\chi \cong 0,664$). Cependant, des simulations par dynamique moléculaire d'organisations de petits nanocristaux d'or ont montré un léger écart de la valeur de transition entre les deux réseaux cubiques ($\chi \cong 0,790$).

Ce paramètre de mollesse ainsi que son domaine de transition a été beaucoup utilisé pour interpréter les changements de phase cubique observées [108, 109]. Plus récemment, les études de Schapotschnikow *et al.* ont montré l'importance du nombre

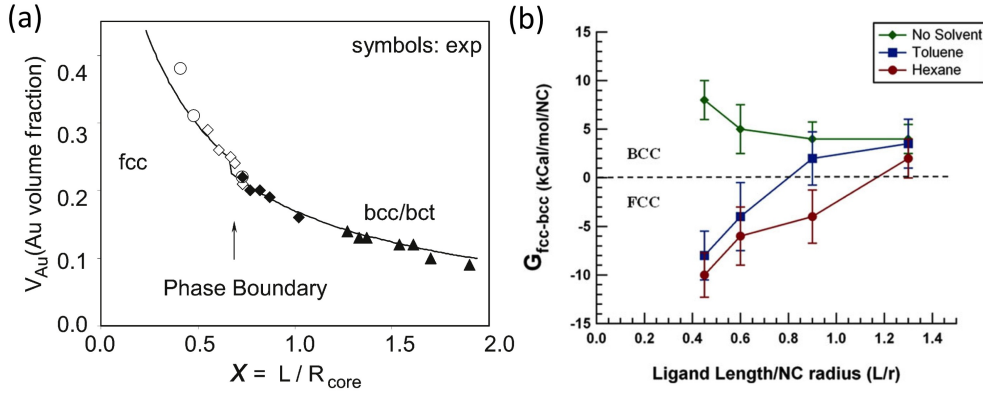


FIGURE 1.21 – Fraction volumique en or métallique d'un supracristal en fonction du paramètre de mollesse χ avec les symboles et la ligne continues correspondants aux données expérimentales de la référence [106] et la prédiction du modèle OPM (a). Énergie libre de la transition fcc à cc en fonction du paramètre χ , les points correspondent à des longueurs de chaînes alkyl en C9, C12, C18 et C24 (b) Figures issues des références [107] et [112] pour respectivement (a) et (b).

de corps lors des interactions entre nanocristaux d'or et son influence sur la distance entre nanocristaux indépendamment de la longueur de chaîne alkyl [110, 111]. Enfin, l'effet du solvant a été pris en compte lors d'une étude récente de Kaushik *et al.*. Comme le montre la figure 1.21 (b), les stabilités des réseaux fcc et cc ont été calculées en fonction de χ dans le vide, le toluène et l'hexane. Les valeurs de transition obtenues dans les solvants rappellent celles déterminées par les modèles précédents [112].

Cependant, outre le paramètre de mollesse, quelques récentes études ont mis en évidence l'implication d'autres phénomènes lors de la formation de supracristaux cubiques. En effet comme le montre les profils de SAXS de la figure 1.22 (a), en incluant une molécule invitée, le squalane, dans le réseau de nanocristaux, celui-ci transite de fcc à cc [113].

La couverture de ligand sur la surface de nanocristaux de PbS semble jouer un rôle important dans la stabilisation du réseau cubique du supracristal. En effet, Choi *et al.* ont montré qu'il était possible d'oxyder préférentiellement les ligands greffés sur les facettes de type $\{100\}$ plutôt que $\{111\}$, ce qui induit une diminution du taux de couverture sur les facettes $\{100\}$ [114]. Cette couverture anisotrope de ligands conduit à un ordre orientationnel des nanocristaux organisés en réseau cc (Figure 1.22 (b)). D'autre part, lorsque le taux de couverture est plus dense et isotrope, le supracristal montre un réseau de type fcc .

D'autre part le réseau final du supracristal ne correspond pas nécessairement à celui de plus faible énergie. En effet, la cinétique de formation du supracristal peut aussi interférer sur la stabilité du réseau obtenu. Comme le montre la figure 1.22 (c), Bian *et al.* ont montré que lors de d'une évaporation lente du solvant, l'assemblage de nano-

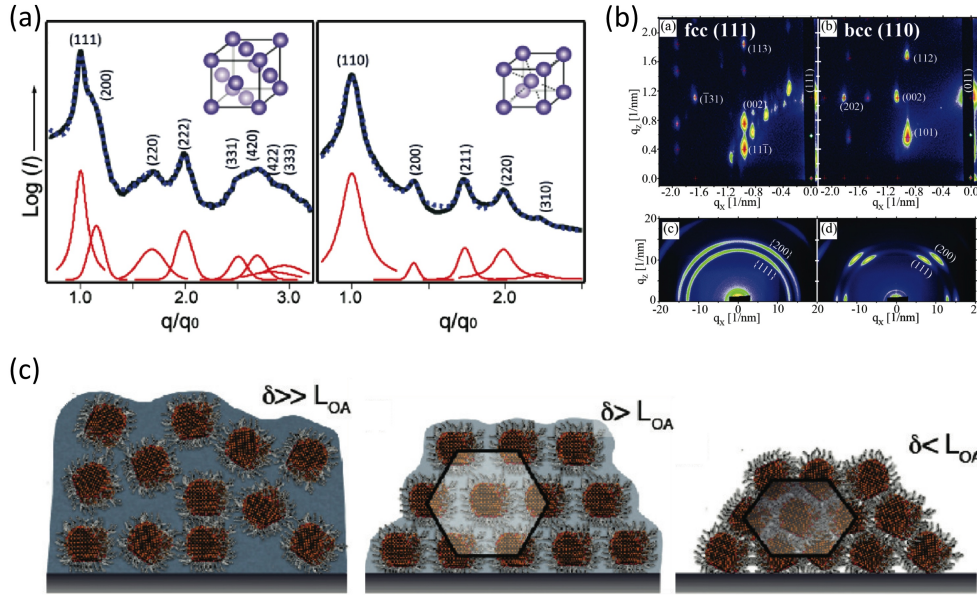


FIGURE 1.22 – Profil de SAXS de supracristaux de nanocristaux de $PbSe$ (8,3 nm) formé sans (gauche) ou en présence de squalane (droit) (a). Clichés de SAXS en incidence rasante et de WAXS correspondant de supracristaux élaborés à partir de nanocristaux de PbS avec un taux de couverture isotrope (gauche) ou anisotrope (droit) (b). Schéma d’assemblage de nanocristaux de $PbSe$ en fonction de leurs taux de mouillage (c). Figures issues des références [113], [114] et [115] pour respectivement (a), (b) et (c).

cristaux de $PbSe$ adopte un réseau fcc , alors que dans le cas d’une évaporation rapide, les nanocristaux s’organisent en réseau tétragonal centré (tc) [115].

Phase hexagonale

La différence d’énergie libre entre les réseaux fcc et hexagonal compact hc est très faible. Dans le cas de sphères dures, la phase fcc est privilégiée mais la différence énergétique n’est que de l’ordre de $10^{-3}k_B T$ par sphère [116]. Cette compétition entre ces deux réseaux compacts induit la formation de fautes dans la séquence d’empilement des plans compacts de nanocristaux. Ces défauts planaires ont une signature dans l’espace réciproque sous forme de ligne diffuse dans l’espace réciproque [117].

Cependant, certaines conditions expérimentales permettent de favoriser l’apparition du réseau hc . Le choix du solvant, notamment son point d’ébullition, apparaît déterminant pour la stabilisation du réseau hc . Ce dernier a été observé lors de l’assemblage de nanocristaux d’argent par évaporation de solvants à haut point d’ébullition comme l’octane, le décane ou le dodécane [109].

Une nouvelle structure hexagonale a également été observée lors de l’assemblage de nanocristaux d’or ne présentant qu’une seule taille moyenne [118]. Ce réseau est différent du hc et est non-compact. Cette phase hexagonale, appelée C14, appartient aux phases de Frank-Kasper. La figure 1.23 (b-c) montre que cette phase est isostructurale

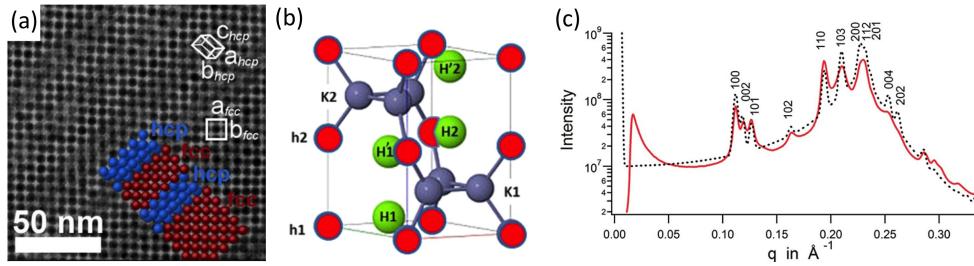


FIGURE 1.23 – Cliché TEM d’organisation de nanocristaux présentant des domaines *hc* et *fcc* séparés par des fautes d’empilement (a). Représentation de la maille de la structure C14 (b). Profil de SAXS expérimental (noir) et calculé (rouge) de la structure C14 (c). Figures issues des références [117] et [118] pour respectivement (a) et (b-c).

au $MgZn_2$. Pour l’obtenir, des nanocristaux d’or de 2,4 nm de diamètre greffés avec de l’hexanethiol sont auto-organisés en solution dans un capillaire par augmentation de la concentration en nanocristaux lors de l’évaporation de solvant.

1.6.3 Effet d’anisotropie de forme

Comme il a été décrit précédemment, peu d’études ont montré un ordre orientationnel à trois dimensions des nanocristaux dans les supracristaux. Cependant, les développements récents de synthèses de nanocristaux d’or de grande taille (> 10 nm) permettent un contrôle fin de l’anisotropie de forme. Comme le montre la figure 1.24, l’auto-organisation de nanocristaux anisotropes présentant un ordre orientationnel a pu être étudiée dans quelques cas. Concernant les nanobâtonnet d’or, Hamon *et al.* et Alvarez-Puebla *et al.* ont pu auto-assembler ces nanocristaux anisotropes en structure à trois dimensions (Figure 1.24 (a-b)) [104,120]. Ils sont en contact par leurs côtés latéraux et forment un pavage hexagonale, voir la figure 1.24 (a). La figure 1.24 (b) montre les couches de nanobâtonnet présentant un ordre translationnel définissant ainsi un ordre à trois dimensions de ces nanocristaux. En 2013, Liao *et al.* ont démontré l’influence de la forme des nanocristaux d’or sur la forme des supracristaux [119]. Ainsi, les nanocristaux d’or (avec pour diamètre entre 37-43 nm) ayant comme forme le cube, dodécaèdre rhombique et l’octaèdre forment des supracristaux de forme cubique (Figure 1.24 (c)), tétraédrique tronqué (Figure 1.24 (d)) et dodécaédrique (Figure 1.24 (e)). Des organisations similaires ont été observées avec des nanocristaux d’argent [121]. Demortière *et al.* ont démontré l’importance des troncutures sur l’empilement de nanocube de platine stabilisés avec des molécules de dodécylamine [122]. En effet, des cubes quasi-parfaits s’organisent en réseau cubique simple alors que l’apparition de troncutures perpendiculaires aux axes $\langle 111 \rangle$ des nanocubes conduit à un assemblage des nanocristaux en réseau *fcc*.

Plus récemment, Li *et al.* ont montré qu’un réseau de nanocubes de platine greffés d’oleylamine adoptaient un réseau de type rhomboédrique et non pas cubique simple

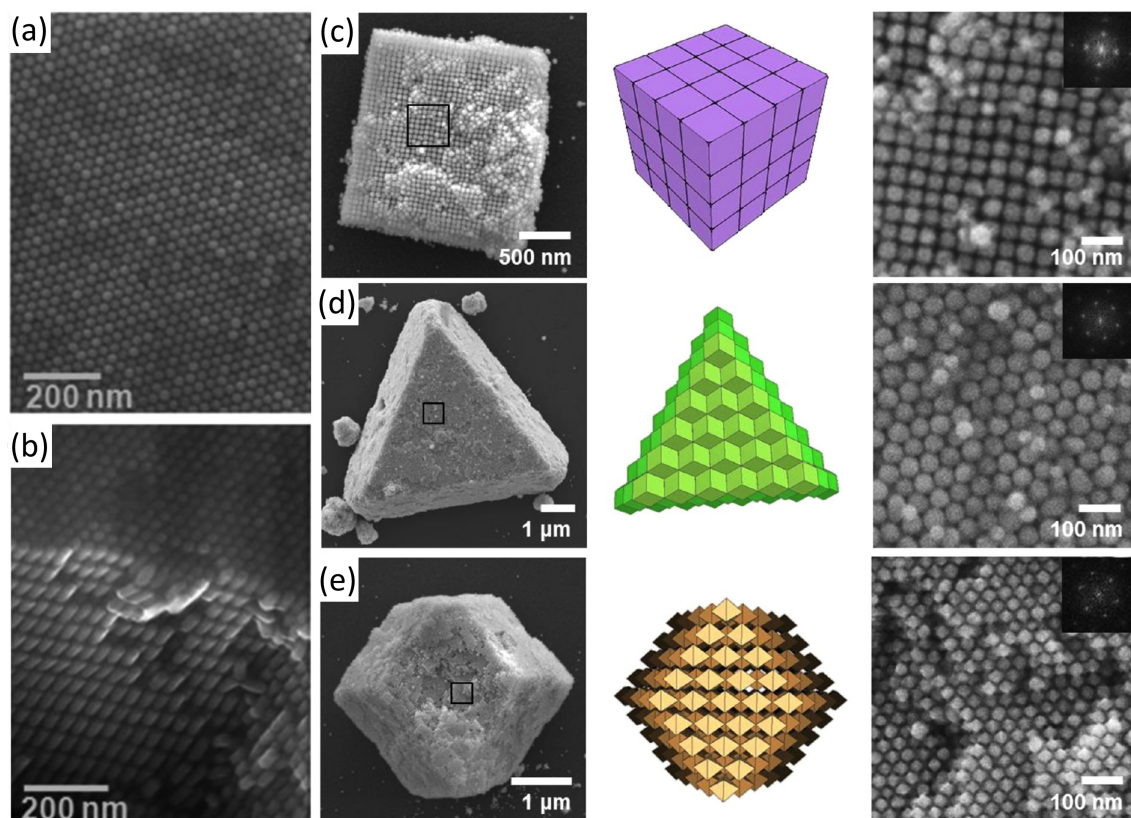


FIGURE 1.24 – Auto-organisation de nanobâtonnet d’or, vue du dessus (a) et de côté (b) du dépôt. Supracristaux construits avec des cubes (c), dodécaèdres rhombiques (d) et d’octaèdres (e). Figures issues des références [104] et [119] pour respectivement (a-b) et (c-e).

comme observé dans l’étude précédente [123]. Les auteurs expliquent cette différence d’organisation par des distorsions du réseau dues aux interactions des chaînes insaturées de l’oleylamine. L’assemblage de polyèdres a aussi conduit à de nombreux travaux théoriques [124, 125].

Les nanocristaux utilisés lors des études décrites précédemment présentent une forte anisotropie de forme, essentiellement due à leur grande taille (>20 nm). Ceci implique un ordre orientationnel. Cependant, le rôle des interactions entre ligands lors de l’orientation des nanocristaux reste encore méconnu. Afin de s’affranchir de l’effet de forme, l’une des stratégies est d’auto-organiser des nanocristaux de petites tailles où l’anisotropie de forme n’est que faiblement présente. De plus, il est aussi indispensable de d’obtenir des informations structurales ne provenant que d’un monocristal supracristallin afin de pouvoir corrélérer l’ordre atomique avec le réseau de nanocristaux d’or. Seules quelques récentes études ont été publiées sur cette problématique ; elles décrivent des nanocristaux de *PbS* ou *Pt* [123, 126, 127]. L’un des objectifs de ce travail de thèse est de sonder le rôle de la nanocristallinité de nanocristaux d’or de petits diamètres (<15 nm) sur la structure des supracristaux obtenus.

1.6.4 Méthodes d'assemblage

La méthode la plus utilisée pour construire des supracristaux est certainement l'évaporation d'une solution colloïdale. Cette technique consiste à déposer une quantité de solution sur un substrat soit sous forme d'une goutte, soit encore en immergeant le substrat dans la solution [71, 131, 132]. Cependant, cette technique de dépôt induit beaucoup d'hétérogénéités dans les films supracristallins obtenus. Une alternative est d'effectuer l'évaporation sur un substrat liquide. En laissant une solution de nanocristaux s'évaporer sur du diéthylène glycol, Dong *et al.* ont montré qu'il était possible de former des films homogènes, comme présenté figure 1.25 (a) [128].

Lorsque les nanocristaux sont stables en solution, on dit qu'ils sont dispersés dans un "bon solvant". Une deuxième méthode de fabrication des supracristaux consiste à faire diffuser un "mauvais solvant" dans une solution colloïdale stable [133]. Ce principe provient notamment des techniques de cristallisation de protéines. C'est en 2001 que Talapin *et al.* ont proposé une adaptation de cette technique à l'auto-organisation de nanocristaux afin de créer des supracristaux de semi-conducteur (Figure 1.25 (b) [130]. Lors de cette étude, le méthanol est utilisé comme mauvais solvant pour abaisser la solubilité et ainsi faire précipiter les nanocristaux dispersés dans le toluène. De plus, il a été démontré qu'une phase intermédiaire (2-propanol) améliorerait la qualité morphologique des supracristaux. En 2014, Yang *et al.* ont appliqué cette méthode en faisant diffuser des molécules de tensioactif dans une solution aqueuse de nanocristaux d'or [129]. Le cliché de la figure 1.25 (c) montre des supracristaux ayant précipité au fond du tube.

La méthode de diffusion de mauvais solvant est probablement l'une des meilleures

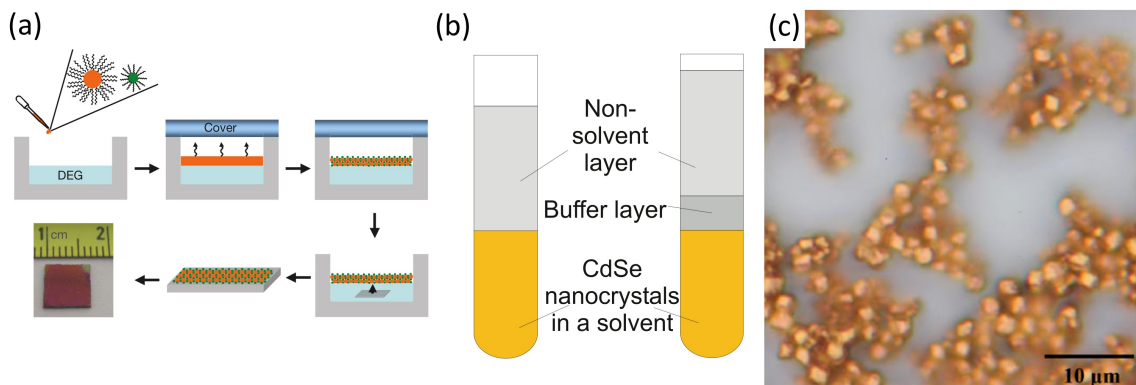


FIGURE 1.25 – Principe de formation d'un film mince par évaporation d'une solution colloïdale sur une surface liquide de diéthylène glycol (a). Principe de diffusion de mauvais solvant pour la cristallisation de supracristaux polyédrique avec ou sans phase intermédiaire (b). Cliché de microscopie optique de supracristaux d'or obtenu par diffusion de tensioactif (c). Figures issues des références [128], [129] et [130] pour respectivement (a), (b) et (c).

stratégies afin de former des supracristaux polyédriques individuels. Cependant, les méthodes décrites ci-dessus n'ont montré, actuellement, que la formation de supracristaux d'or de petites tailles, voir figure 1.25 (c).

Partie I

**Les défauts dans les
nanocristaux d'or**

2

Contrôle de la nanocristallinité : synthèse et caractérisation

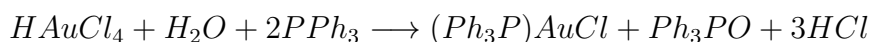
Les nanocristaux utilisés lors de ce travail de thèse ont été synthétisés suivant trois étapes. La première consiste à produire une population de nanoparticules présentant une distribution fine en diamètre, ce qui en permettra par la suite l'étude de leur auto-assemblage. Cependant, ces nanoparticules ont la particularité de présenter un mélange de nanocristallinité. Pour cela, la deuxième étape de la synthèse consiste à ségréger les nanocristaux d'or selon leur nanocristallinité. De cette manière à la fin du processus, deux solutions colloïdales contenant soit majoritairement des monocristaux soit des polycristaux peuvent être obtenues. Ceux-ci sont ensuite utilisés, en troisième étape, comme graines lors d'une croissance cristalline secondaire afin d'obtenir un contrôle de taille selon leur nanocristallinité.

2.1 Distributions de tailles fines pour l'auto-assemblage

2.1.1 Le cas des nanocristaux d'or synthétisés par voie organométallique

Les nanocristaux d'or bruts ont été synthétisés selon un protocole modifié par rapport à celui publié par le groupe de Galen D. Stucky à l'Université de Californie [36]. Cette synthèse consiste à réduire un précurseur d'or (Figure 2.1a) par un complexe de tert-butylamine avec le borane (Figure 2.1b) en milieu totalement organique, ici le toluène.

Lors de ce travail de thèse un précurseur organométallique commercial a été utilisé. Cependant, l'organométallique d'or peut être synthétisé par réduction de l'acide minérale chloraurique par de la triphenylphosphine dans l'éthanol comme le décrit la réaction suivante :



La réduction de l'organométallique s'effectue en présence de dodécane-thiol. L'atome de soufre du groupement thiol a une forte affinité avec les atomes d'or de la surface des nanocristaux. De cette façon, cette molécule intervient à la fin de l'étape de croissance des nanocristaux et va donc passiver la surface de ces derniers. Le dodécane-thiol permet donc de limiter la croissance des nanocristaux et de les rendre solubles en phase apolaire.

Des travaux effectués précédemment au laboratoire ont montré que les diamètres moyens des nanocristaux obtenus par cette synthèse peuvent être contrôlés entre 4 et 8 nm en modulant deux paramètres : la vitesse de réduction (*via* la concentration ou la longueur de chaîne de l'amine du réducteur) et la quantité de dodécane-thiol [71]. Dans le cadre de cette étude, on se limitera aux nanocristaux de 5 nm pour des raisons

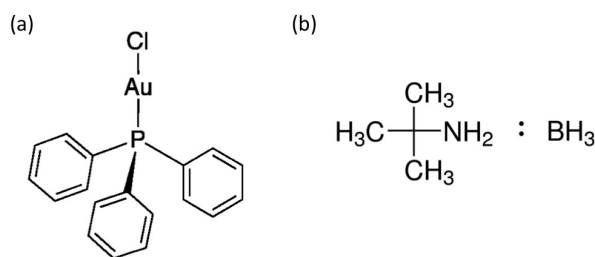


FIGURE 2.1 – Structure chimique du chlorure de triphenylphosphine d'or (a) et du complexe de tert-butylamine avec le borane (b).

Protocole de synthèse des nanocristaux d'or bruts :

La synthèse est effectuée entièrement en boîte à gants afin d'éviter une possible oxydation du dodécane-thiol. Chaque solvant est dégazé pendant 8 heures à l'intérieur de la boîte à gants avant utilisation. Une solution de précurseur est préparée en dissolvant 124 mg de chlorure de chlorotriphenylphosphine d'or (I) dans 25 mL de toluène avec 500 μL de dodécane-thiol.

Ensuite, une deuxième solution réductrice est constituée de 330 μg de complexe de tert-butylamine avec le borane dans 5 mL de toluène. Les deux solutions sont placées dans un bain d'huile silicone à 100°C. Une fois les solutions à température, la solution réductrice est ajoutée en une fois à la solution de précurseur d'or. La solution incolore change rapidement de couleur et devient rouge foncé. Après 5 min de réaction, la solution est retirée du bain.

discutées dans la section 2.2.2.

En déposant une goutte de solution colloïdale sur une grille de microscopie électronique, il est possible d'observer l'assemblage spontané et ordonné des nanocristaux comme le montre le cliché TEM de la figure 2.2. Grâce aux clichés obtenus en TEM, il est possible de déterminer la distribution en diamètre des nanocristaux selon leurs projections sur le cliché. Ceci est fait selon un traitement d'image avec l'aide du logiciel ImageJ. La figure 2.3 montre une distribution en diamètre typique des nanocristaux d'or synthétisés par cette méthode qui peut être ajustée avec une fonction gaussienne révélant une polydispersité inférieure à 10% avec un diamètre moyen de 5.5 nm. Ce dernier peut varier entre 5.0 et 5.8 nm d'une synthèse à l'autre.

2.2 Synthèse sélective en nanocristallinité

2.2.1 Mélange de nanocristallinités

La synthèse utilisée dans ce travail de thèse vient d'être présentée comme un bon exemple d'application du modèle de LaMer (Annexe III). En effet, celle-ci permet d'obtenir sans traitements post-synthétiques des nanocristaux d'or de bonne qualité en terme de distribution en diamètre. Cependant, comme décrit auparavant, la formation de défauts cristallins dans l'or est peu coûteuse en énergie et donc très aisée. Afin de caractériser la qualité cristalline des nanocristaux obtenus, nous avons effectué une étude par microscopie électronique en champ sombre. La figure 2.4 présente un

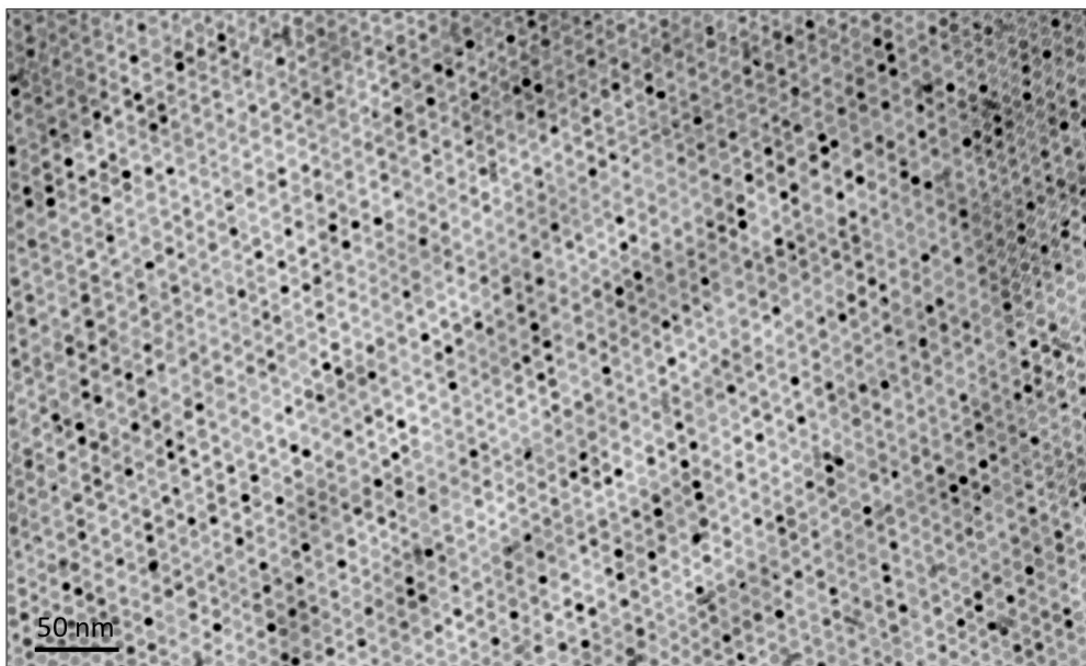


FIGURE 2.2 – Exemple de nanocristaux d’or synthétisés par voie organométallique et auto-assemblés.

cliché de TEM en champ clair (a) ainsi que la même zone en champ sombre (b). Ce dernier a été réalisé en utilisant les réflexions $\{111\}$ et $\{200\}$ de l’or. En première observation, on peut remarquer que l’ensemble des nanocristaux d’or présente différents contrastes. Certains montrent des contrastes homogènes comme étant totalement illuminés ou éteints alors que d’autres sont plus complexes.

Lors d’une précédente étude menée au laboratoire, ces contrastes ont été analysés et associés à une forme cristalline donnée [134]. Les différents cas observés sont représentés dans la figure 2.5. Les cristaux étant totalement illuminés ou éteints, comme le montre la figure 2.5 (a) et (b), démontrent que la totalité de leur volume est soit en

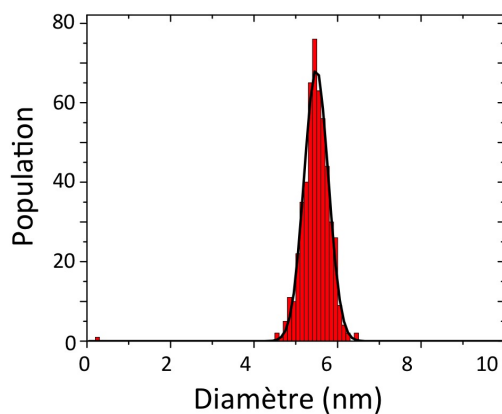


FIGURE 2.3 – Histogramme des diamètres de nanocristaux synthétisés selon le protocole de Stucky *et al.*. La courbe en noir représente l’ajustement de cette distribution avec une fonction gaussienne.

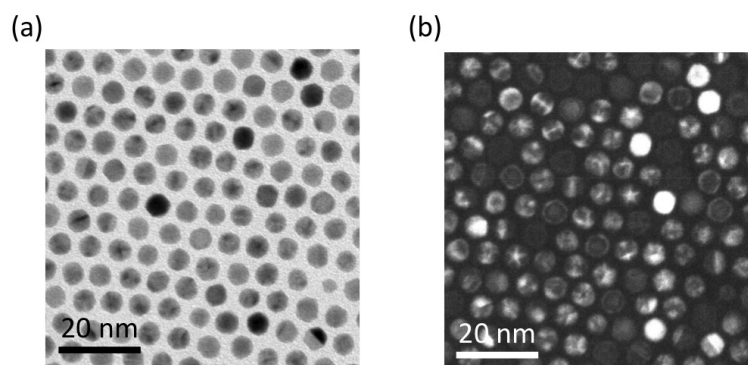


FIGURE 2.4 – Cliché de microscopie électronique en transmission en champ clair (a) et champ sombre (b) de monocouche de nanocristaux.

condition de Bragg (a) soit totalement désorienté par rapport au faisceau électronique (b). Une position intermédiaire est visible en figure 2.5 (c). En effet, des relâchements de conditions exactes de Bragg, induits par la faible épaisseur des échantillons tel que les nanocristaux, existent en diffraction électronique. De cette manière, il est possible d’imager en champ sombre un cristal légèrement désorienté comme celui de la figure 2.5 (c). Ces trois cas sont révélateurs de nanocristaux monocristallins. Il est fréquent que certains nanocristaux présentent deux hémisphères, avec l’un illuminé et l’autre éteint (Figure 2.5 (d)) caractéristique d’un cristal présentant une macle de type spinelle. Ce

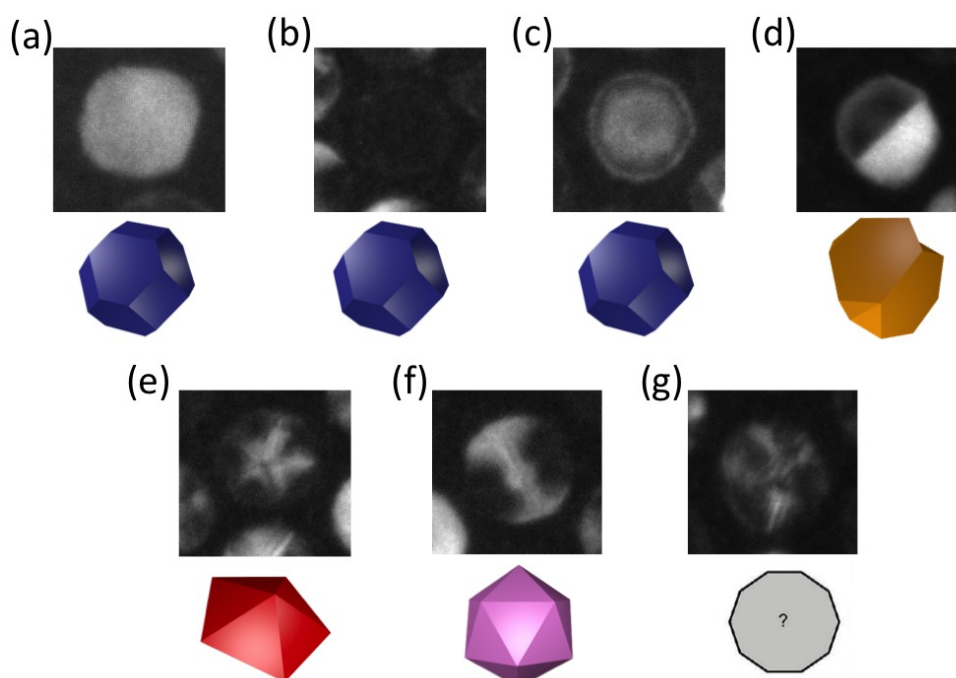


FIGURE 2.5 – Différents contrastes observés en champ sombre pour des nanocristaux monocristallins (a-c), monomaculé (d), du décaèdre (e), de l’icosaèdre (f) ainsi qu’un polycristal sans symétrie apparente (g).

défaut est issu de l'accolement de deux cristallites, ici des tétraèdres tronqués, selon un plan compact $\{111\}$ qui sert de plan de symétrie. On parle alors de nanocrystal monomaclé. Ces premiers cas reflètent la présence de nanocristaux monocristallins ou bien cristallisés. Cependant, le nombre de défauts cristallins observés dans les nanocristaux est souvent bien plus important que dans les monomaclés. En effet, les figures 2.5 (e-g) présentent des nanoparticules polycristallines comprenant de nombreux défauts cristallins qui sont respectivement le décaèdre, l'icosaèdre et celles sans symétries apparentes. En 2008, la signature du degré de cristallinité des nanocristaux a aussi été démontrée au laboratoire par spectroscopie Brillouin [135]. En effet, il a été montré que la multiplicité du mode de vibration acoustique quadrupolaire des nanocristaux est très dépendante de l'anisotropie élastique de ces derniers. La description de ces modes de vibration se situe en annexe II. Ces études ont démontré que les nanocristaux synthétisés ici sont constitués d'un mélange de monocristaux et de polycristaux.

2.2.2 Sélection cristalline *via* l'auto-assemblage

De précédents travaux réalisés au laboratoire ont démontré que l'auto-assemblage des nanocristaux permet de sélectionner ces derniers selon leur nanocristallinité [134,137]. Lors de ce travail de thèse, la ségrégation cristalline a été utilisée afin de produire des solutions colloïdales constituées de nanoparticules soit monocristallines soit polycristallines. Comme il a été vu dans la section 2.1.1, les nanocristaux produits par

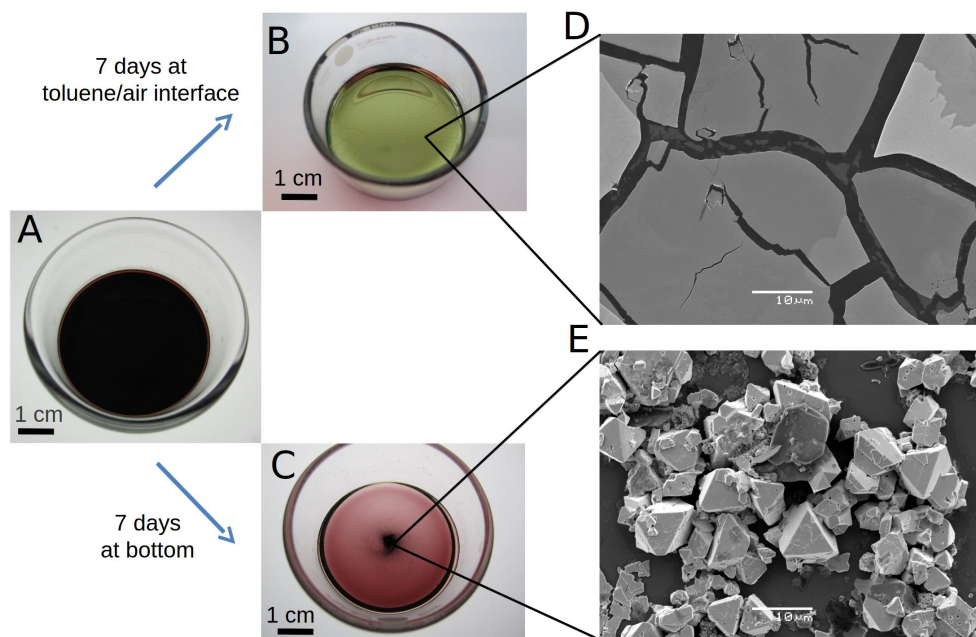


FIGURE 2.6 – Photographie d'une solution colloïdale d'or (a). Après une semaine, un dépôt interfacial doré se forme (b) ainsi qu'un précipité (c). Cliché de MEB du film interfacial (d) ainsi que du précipité (e). Figure issue de la référence [136].

Protocole de croissance des supracristaux et ségrégation cristalline :

La solution colloïdale est lavée en évaporant le toluène puis en redispersant le produit solide dans 10 mL d'éthanol. La solution est ensuite centrifugée à $5000 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$ pendant 5 min. Le précipité est enfin redispersé dans 30 mL de toluène. La solution lavée est ensuite placée dans un flacon fermé et laissée pendant une semaine. Après ce temps de déstabilisation, un dépôt interfacial est observé à la surface du toluène et un léger précipité au fond du flacon. La solution est ensuite fortement agitée avant d'être centrifugée à $5000 \text{ tour} \cdot \text{min}^{-1}$ pendant 10 minutes. Le précipité est ensuite isolé du surnageant. Ce premier est redispersé dans un meilleur solvant que le toluène comme le chloroforme ou l'hexane. Le surnageant, quant à lui, est lavé à l'éthanol avec un rapport volumique 1/1. Les nanocristaux précipités sont enfin redispersés dans le chloroforme ou l'hexane.

voie chimique ont une distribution en taille fine permettant leur auto-assemblage en structures ordonnées à trois dimensions (supracristaux). Lorsqu'une solution est laissée à évoluer pendant une semaine, des supracristaux apparaissent sous forme de film à l'interface toluène/air ainsi que dans la solution sous forme de précipité [134]. Ces formations sont représentées figure 2.6. Ces différents supracristaux ont été caractérisés par MEB. Les dépôts interfaciaux révèlent des films minces (quelques centaines de nanomètres d'épaisseur) alors que le précipité est constitué d'une poudre de polyèdres. Ces deux types de supracristaux ont été caractérisés par diffraction de rayon X aux petits angles par un arrangement ordonné de structure cubique [134].

Une fois formés, les supracristaux ne sont plus solubles dans le toluène. Ils sont donc isolés et précipités par centrifugation. Un meilleur solvant que le toluène tel que l'hexane ou le chloroforme est ensuite utilisé pour redisperser en solution les nanocristaux. Comme il est représenté en figure 2.7, les spectres Raman basse fréquence de ces échantillons ont montré que les monocristaux sont essentiellement présents dans les supracristaux alors que les polycristaux restent dans la solution de croissance. Ceci a été confirmé par des clichés de champ sombre ainsi que par diffraction de rayons X sur poudre, voir figure 2.7 (a-c) et (e) [137].

Mécanisme et discussion : Le mécanisme de cette ségrégation cristalline n'est pas encore précisément connu. En effet, la différence d'interactions entre les nanocristaux mono ou polycristallins ne peut pas être attribuée à une différence de distribution

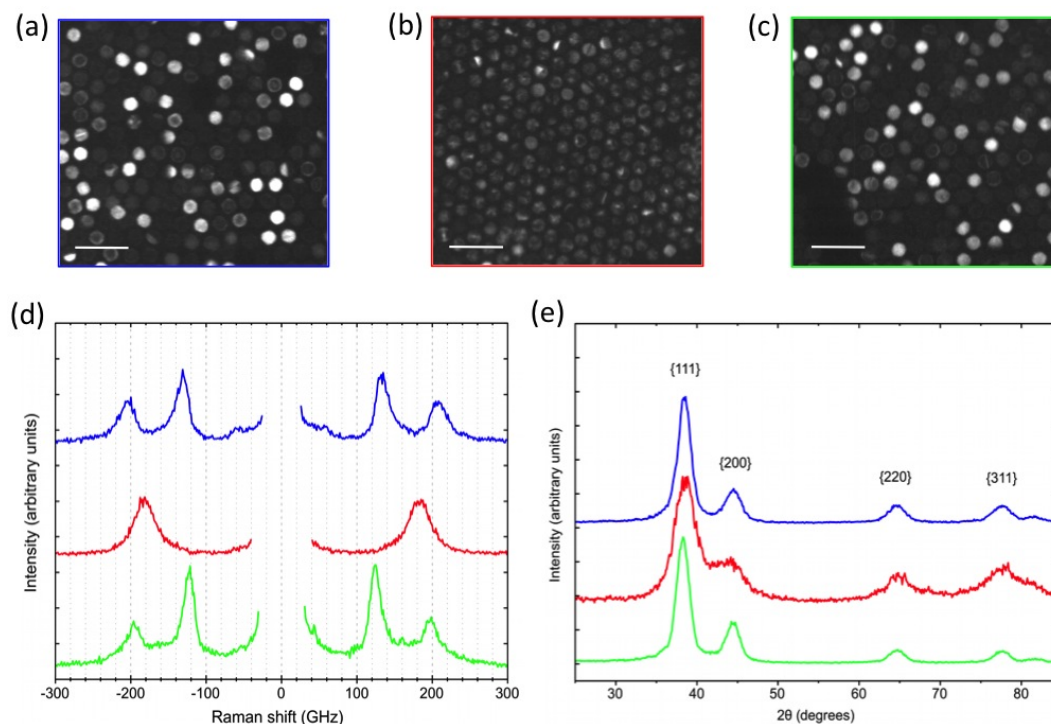


FIGURE 2.7 – Clichés de microscopie en champ sombre (a-c), spectres de spectroscopie Raman à basse fréquence (d) et de diffraction de rayons X (e) pour les nanocristaux constituant les supracristaux interfaciaux (a), les nanocristaux restant en solution (b) ainsi que ceux constituant les supracristaux précipités (c) respectivement en bleu, rouge et vert. Figures issues des références [134] et [137].

de taille. Cependant, certains paramètres impliqués dans cette sélection ont été mis à jour, notamment la présence d'un ordre orientationnel dans ces auto-assemblages sélectifs. En effet, les clichés de diffraction électronique de supracristaux constitués essentiellement de monocristaux sont caractérisés par la présence d'arcs et non d'anneaux continus, contrairement à ce qui est observé dans le cas des polycristaux. La présence de ces arcs démontre que les nanocristaux adoptent certaines orientations préférentielles dans le supracristal en plus de l'ordre translationnel. La présence de cet ordre orientationnel peut être principalement expliqué par deux processus :

- Le premier concerne la géométrie des nanocristaux. En effet, pour un même diamètre de sphère circonscrite, les nanocristaux de formes monocristallines (cuboctaèdres et octaèdres tronqués) présentent des surfaces de facettes plus grandes que les polycristaux (icosaèdres et décaèdres). Sachant que l'intensité des interactions de van der Waals de surfaces planes sont proportionnelles à leurs aires, on peut raisonnablement penser que les monocristaux vont préférentiellement s'associer entre eux contrairement aux polycristaux en s'orientant de façon à avoir leur facette en regard.
- Le deuxième paramètre à prendre en compte est la configuration et l'interaction des molécules habillant les nanocristaux. En effet, on sait que les molé-

cules de dodécane-thiol forment, sur les surfaces d'or, des couches organisées et compactes [138]. Lorsque celles-ci sont sur les surfaces de nanocristaux, leurs interactions permettent l'agrégation de ces derniers. Or, la disposition organisée et compacte des molécules de dodécane-thiol peut se trouver très altérée par la présence de défauts cristallins dans le cas des nanocristaux polycristallins, ce qui amoindrirait leurs interactions.

Cependant, il est difficile de discriminer un mécanisme par rapport à l'autre car les deux processus sont intimement liés. Il faut aussi noter que ce phénomène de ségrégation ne s'effectue que pour des nanocristaux de taille moyenne entre 5 et 6 nm. En effet, en-dessous de 5 nm, les interactions de van der Waals sont trop faibles pour induire cette agrégation, alors que les nanocristaux plus grands (<6 nm) s'agrègent de façon non-sélective. La ségrégation cristalline résulte donc d'un équilibre entre les interactions de van der Waals entre nanocristaux (dépendantes de leurs dimensions) et les interactions "cristallines". Pour cette raison, seules les synthèses conduisant à des nanocristaux entre 5 et 6 nm de diamètre seront utilisées.

2.3 Nanocristallinité : contrôle de taille

A ce stade de ce travail, il est donc possible de synthétiser deux solutions colloïdales différant par la nanocristallinité des nanocristaux d'or avec des distributions de tailles identiques. Cependant, pour étudier l'influence de la nanocristallinité sur les propriétés physiques des nanocristaux, il est essentiel d'obtenir un effet de taille de ces derniers. Afin d'augmenter le contrôle de nanocristallinité sur un domaine de taille plus grand, nous avons rationalisé une synthèse de nanocristaux basée sur la croissance cristalline de graines déjà synthétisées et sélectionnées selon leur cristallinité.

2.3.1 Le choix du précurseur d'or

Le cas du chlorure de triphénylphosphine d'or

En se basant sur ce principe, les conditions de synthèse décrites en section 2.1.1 ont été reproduites en présence de graines. Pour cela, le même sel d'or, le chlorure de triphénylphosphine d'or, a été réduit par le complexe de tert-butylamine borane en présence de graines dans le but de les faire croître. Afin d'étudier l'influence de différents paramètres de synthèse sur la formation des nanocristaux, les paramètres ont été changés un à la fois. Pour cela, les synthèses ont donc été réalisées dans un bain sec qui comprend douze emplacements de tubes permettant de les chauffer jusqu'à 100°C.

La figure 2.8 (b) montre un cliché de TEM typique des nanocristaux synthétisés selon le protocole décrit ci-dessus. Des nanocristaux plus petits que les graines utilisées

Protocole de réduction de chlorure de triphenylphosphine d'or sur des graines pré-formées :

50 μL de solution de graines monocristallines de concentration $1,4 \cdot 10^{-6}$ M dans l'hexane ainsi que 1 mL de solution de chlorure de triphenylphosphine d'or (I) à 10^{-3} M dans le toluène sont placées dans un tube. 25 μL de dodécane-thiol y sont ajoutés ainsi que du toluène afin de compléter le volume total jusqu'à 2 mL. Un second tube contient une solution de complexe de tert-butylamine borane dans le toluène à 0,167 M. Une fois les deux solutions portées à 100°C , 250 μL de solution réductrice sont ajoutés à la solution de sel d'or. La solution rouge clair devient foncée quelques secondes après réaction.

sont visibles. La présence de cette distribution binaire en diamètre révèle une nucléation supplémentaire. Elle est attribuée à la réduction très rapide de l'organométallique d'or. Afin de ralentir cette réaction, plusieurs paramètres ont été modifiés et testés indépendamment, comme la concentration de réducteur et celle du sel d'or. Cependant, aucun changement de ces conditions ne s'est révélée optimale. En effet, pour une concentration de sel minimale, aucune nucléation secondaire n'est observée mais les graines ne voient pas leurs diamètres augmentés. Dans le cas d'une concentration de sel maximum, la taille des nanocristaux tend vers une distribution monomodale. Cependant, la présence majoritaire de polycristaux qui n'étaient pas présents dans la population

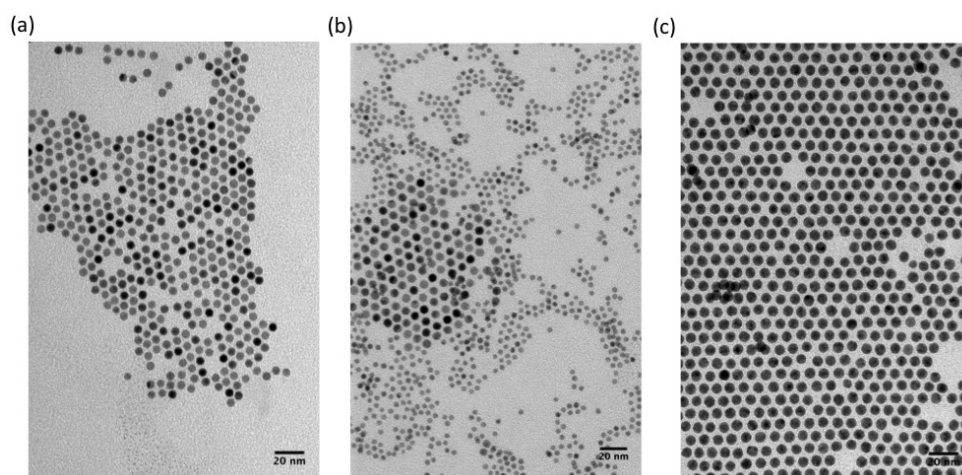


FIGURE 2.8 – Nanocristaux obtenus en réduisant le sel de triphenylphosphine en présence de graines monocristalline d'or, avec une concentration de sel d'or total de $7,5 \cdot 10^{-5}$ M (a), $5 \cdot 10^{-4}$ M (b) et $7,5 \cdot 10^{-4}$ M (c).

initiale de graine est observée. Concernant le réducteur, quelque soit la concentration du complexe de tert-butylamine borane utilisée, la vitesse de réduction est très rapide (<1 min). Cette réduction trop rapide du précurseur d'or explique l'apparition systématique de nucléation secondaire.

Afin de pallier la réduction rapide du chlorure de triphenylphosphine d'or (I), nous avons porté notre choix sur un autre couple précurseur/réducteur pouvant faire croître les graines utilisées.

Le cas du complexe oleylamine- Au^+

Le nouveau couple de précurseur d'or et de réducteur doit avoir les propriétés suivantes :

- Ils doivent être solubles en phase apolaire, comme ici le toluène.
- Le temps de réduction doit être de plusieurs heures.
- La croissance cristalline qui en résulte ne doit pas être anisotrope de façon à ce qu'il n'y ai pas d'effet de forme sur les propriétés des nanocristaux.

Afin de répondre à tous ces critères, le complexe d'oleylamine et d'or a été choisi. En 2008, plusieurs études ont démontré qu'il était possible de synthétiser des nanocristaux d'or à l'aide de ce complexe [139–142]. Les nanocristaux issus de cette synthèse ont une très forte anisotropie de forme et se présentent sous forme de nanofils de petit diamètre ($\simeq 1,6$ nm). De plus, ceux-ci ont une bonne cristallinité et présentent très peu de défauts cristallins. Lors de cette synthèse, l'oleylamine sert à la fois de solvant et d'agent réducteur. Ce complexe est intéressant car il peut être réduit très lentement. En effet, les temps de réduction rapportés dans la littérature pour cette synthèse vont de plusieurs heures à plusieurs jours à des températures modérées (T_{amb} à 80°C). Cependant, la croissance cristalline anisotrope qu'il engendre peut être un inconvénient

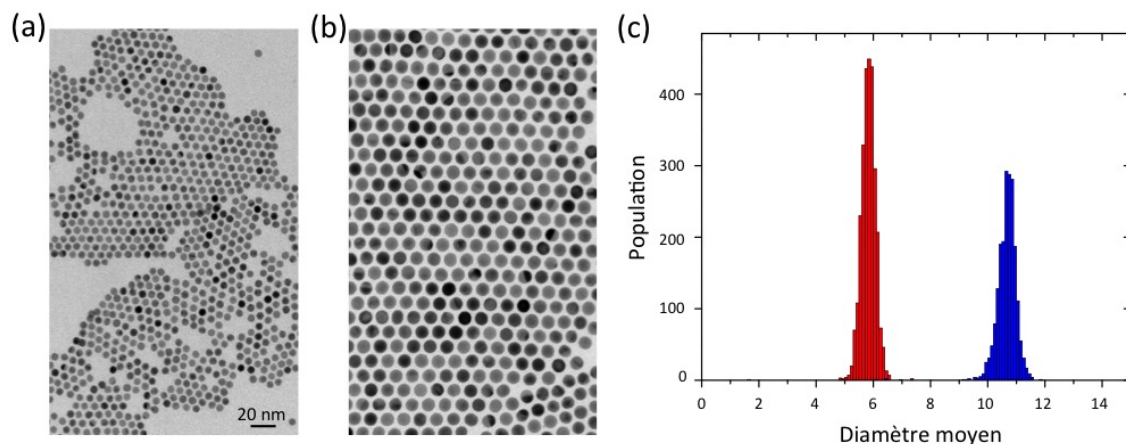


FIGURE 2.9 – Nanocristaux d'or avant (a) et après (b) croissance en présence du complexe oleylamine- Au^+ ainsi que leurs distributions de taille respectivement en rouge et bleue (c).

Protocole de croissances de graines avec le complexe oleylamine-Au⁺ :

Dans un premier temps, le complexe oleylamine-Au⁺ est réalisé en mélangeant 27 mg de HAuCl₄ dans 6 mL d'oleylamine. Le sel minéral est solubilisé à 35°C et la solution devient jaune. 100 μL de solution de graines à 1,4.10⁻⁶ M dans l'hexane ainsi qu'un volume variable de solution de complexe oleylamine-Au⁺ à 0,011 M sont mélangés dans un tube. Du toluène est ajouté à la solution afin de compléter le volume total jusqu'à 2 mL. La solution est maintenue à 90°C pendant 6 heures et passe du rouge au rouge vif. Les nanocristaux sont ensuite lavés à l'éthanol avec un rapport volumique de 1/1 et redispersés dans un solvant apolaire.

en entraînant la formation de nanocristaux de formes différentes. Des expériences de croissances ont tout de même été réalisées avec pour hypothèse que cette croissance cristalline anisotrope serait modifiée par la présence des graines.

Les figure 2.9 (a) et (b) montrent des clichés TEM des nanocristaux avant et après croissance en utilisant le complexe oleylamine-Au⁺. On observe une augmentation isotrope de la taille moyenne des nanocristaux. Le profil gaussien de leur distribution (Figure 2.9 (c) en bleue) indique une croissance atome par atome des nanocristaux. En effet, dans le cas d'une croissance induite par coalescence ou murissement d'Ostwald, la distribution de taille obtenue est de type lognormale [143].

En plus d'une augmentation de la taille, il semble que l'influence de l'environnement gazeux du milieu réactionnel ait une influence sur les facettes des nanocristaux. En

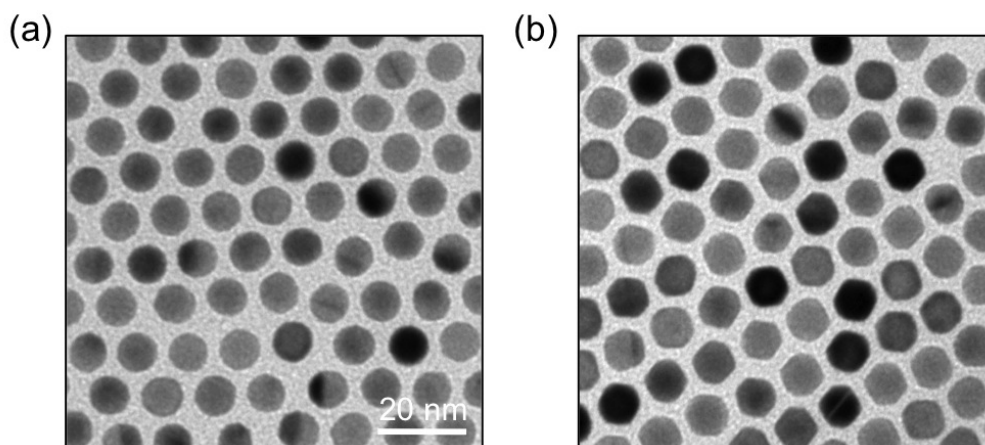


FIGURE 2.10 – Nanocristaux monocristallins d'or après croissance sous air (a) ou atmosphère d'azote (b).

effet, la synthèse décrite précédemment peut être effectuée à l'air ou en boîte à gants sous atmosphère d'azote. Comme le montre la figure 2.10, les nanocristaux synthétisés sous air sont de formes quasi-sphériques alors que ceux produits sous azote ont des facettes beaucoup plus marquées (Figure 2.9 (b)). Cet effet de facettage des nanocristaux sera discuté dans la section 3.1. De plus, le protocole décrit précédemment concerne un volume de synthèse de 2 mL mais celui-ci a été augmenté jusqu'à 20 fois sans changements notables des nanocristaux.

2.3.2 Contrôle de la taille et distribution

Une série de synthèse, similaire à celle décrite précédemment, a été réalisée en faisant varier la concentration de précurseur d'or. Dans un premier temps, les clichés de microscopie des figures 2.12 et 2.13 montrent que la distribution de taille des nanocristaux reste faible quelque soit la cristallinité des graines.

On peut aussi remarquer l'absence de populations secondaires sur les clichés de TEM de la figure 2.9. La réduction du précurseur d'or, catalysée par les surfaces des graines déjà présentes dans le milieu, a une cinétique plus rapide que celle d'une formation de nouveaux nucléi. Cela permet d'éviter toute nucléation secondaire. Le graphe de la figure 2.11 montre cette dépendance en taille en fonction du type de graines utilisées. La taille moyenne de ces nanocristaux d'or peut être contrôlée à l'aide de la concentration du complexe oleylamine- Au^+ , la croissance homogène des nanocristaux assurant un contrôle fin de leurs taille. On peut noter que la croissance des graines polycristallines est plus rapide, à concentration de précurseur d'or équivalente, que celle des monocristaux. Ceci est probablement dû au fait que les défauts cristallins

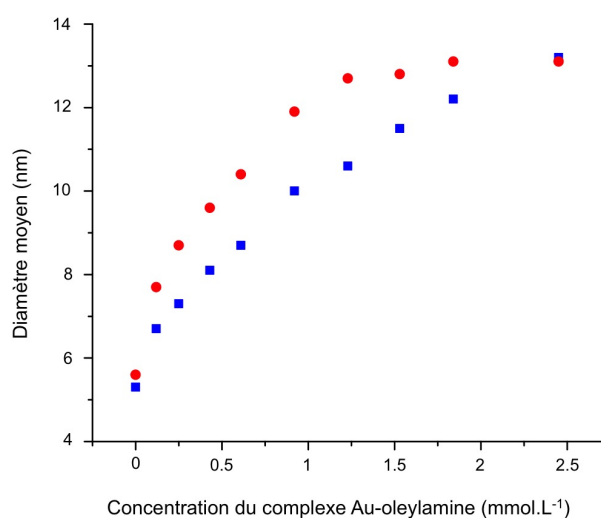


FIGURE 2.11 – Évolution de la taille moyenne des nanocristaux selon la concentration en précurseur d'or pour des graines mono (bleu) ou polycristalline (rouge).

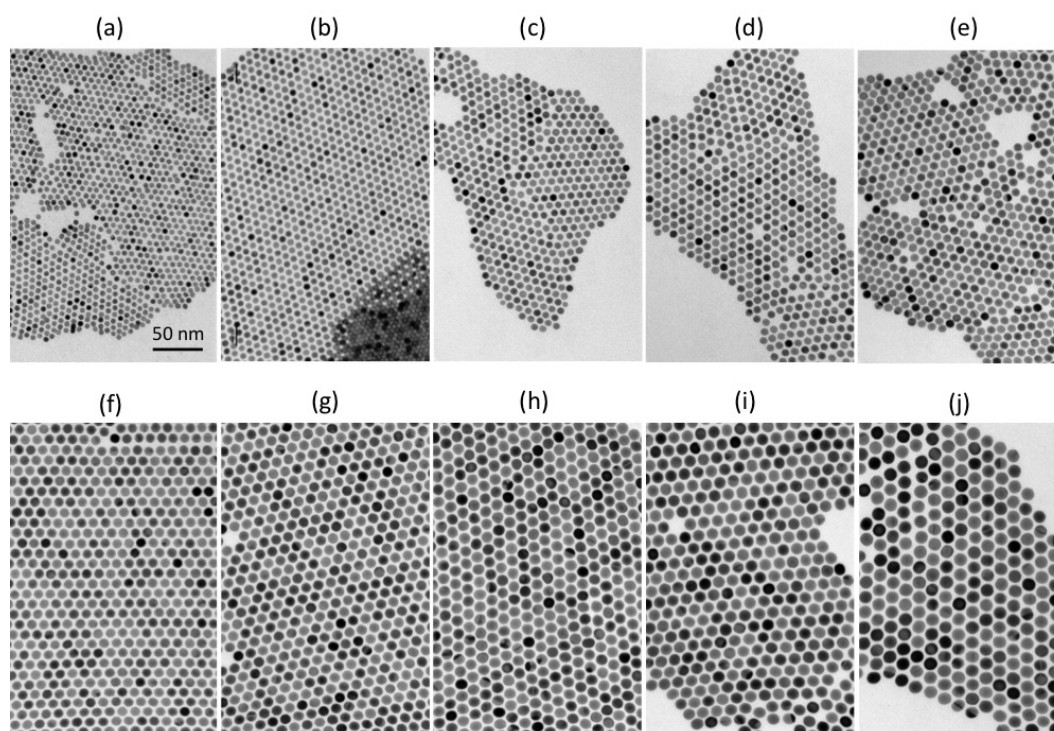


FIGURE 2.12 – Nanocristaux synthétisés à partir de graines monocristallines (a) avec une concentration de complexe d'or allant de (b) à (j) pour respectivement de 0,11 ; 0,22 ; 0,39 ; 0,55 ; 0,83 ; 1,1 ; 1,38 ; 1,65 ; 2,2 mmol.L^{-1} .

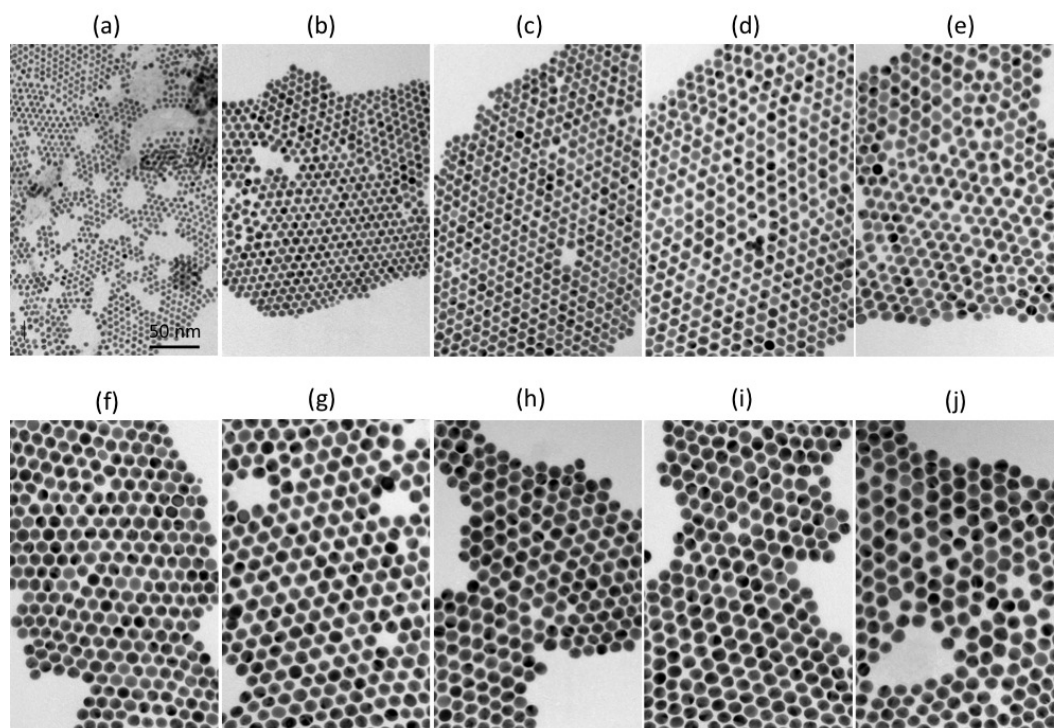


FIGURE 2.13 – Nanocristaux synthétisés à partir de graines polycristallines (a) avec une concentration de complexe d'or allant de (b) à (j) pour respectivement de 0,11 ; 0,22 ; 0,39 ; 0,55 ; 0,83 ; 1,1 ; 1,38 ; 1,65 ; 2,2 mmol.L^{-1} .

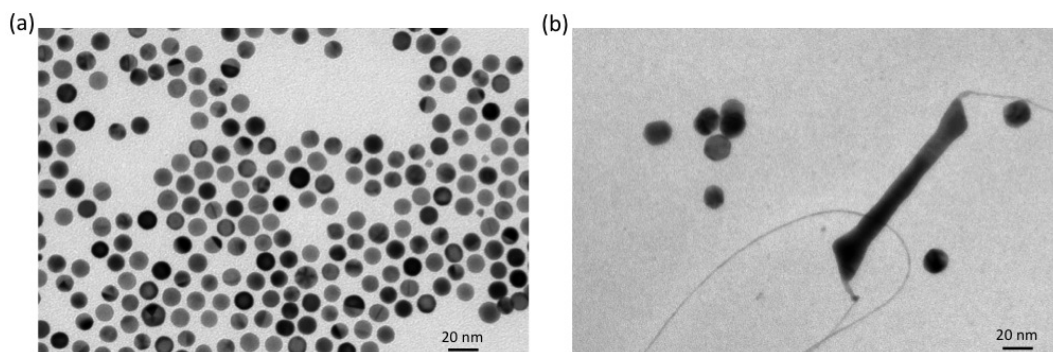


FIGURE 2.14 – Nanocristaux d’or synthétisés en utilisant des graines monocristallines et une concentration de complexe d’oleylamine- Au^+ de $2,75 \text{ mmol.L}^{-1}$ (a) et 11 mmol.L^{-1} (b).

jouent le rôle de sites actifs lors de la croissance cristalline. De plus, la taille moyenne maximum pouvant être atteinte est d’environ 13 nm, quelque soit la cristallinité des graines. En effet, même en portant la concentration du complexe d’or au-delà de $2,2 \text{ mmol.L}^{-1}$, la taille moyenne des nanocristaux n’en est pas plus grande alors que le système devient plus polydisperse comme le montre la figure 2.14 (a). En augmentant la concentration jusqu’à 11 mmol.L^{-1} , on voit l’apparition de nanofil d’or de très faible épaisseur (Figure 2.14 (b)). Ils sont généralement synthétisés en utilisant le complexe oleylamine- Au^+ pur (sans graines) [139–142]. L’apparition de ces nanofils est la preuve d’une nucléation secondaire, expliquant aussi l’élargissement de la distribution de taille à partir d’une concentration de $2,2 \text{ mmol.L}^{-1}$. L’apparition de cette formation de nanocristaux secondaire remet en question l’intégrité de la nanocristallinité des graines. Pour cette raison, le travail présenté ici se limite donc aux nanocristaux de taille moyenne comprise entre celle des graines et environ 13 nm. Dans la section 2.3.3, le contrôle de la nanocristallinité sur cette gamme de taille sera étudié.

Effet de forme : circularité

Dans le Chapitre 3, l’effet des défauts cristallins sur les propriétés physiques des nanocristaux sera étudié, notamment leurs réponses plasmoniques et acoustiques. Pour cela, il est nécessaire de s’affranchir d’autres paramètres pouvant influencer ces propriétés comme par exemple, leurs formes géométriques. Afin de quantifier un possible changement de formes entre les nanocristaux synthétisés avec des graines mono ou polycristalline, leur circularité se doit d’être caractérisée. Ce paramètre est défini de la manière suivante :

$$c = \frac{2A_{proj}}{\pi D_{Feret}^2} \quad (2.1)$$

avec A_{proj} l'aire projetée des nanocristaux mesurée sur les clichés de TEM et D_{Feret} le diamètre de Féret maximum défini comme la plus grande distance entre deux tangentes parallèles à des côtés opposés de l'image projetée du nanocristal. De cette façon, le paramètre de circularité met en évidence tout écart entre la forme du nanocristal et une sphère, cette dernière ayant une circularité $c = 1$. Afin de comparer la circularité des nanocristaux des différents échantillons, leurs distributions ont été superposées en sélectionnant un diamètre identique. Ces distributions sont représentées dans la figure 2.15. Les valeurs moyennes de ces distributions sont très proches de 1 démontrant une forme quasi-sphérique des nanocristaux quelque soit leurs tailles. De plus, les distributions de circularité des nanocristaux synthétisés avec des graines soit monocristallines soit polycristallines se superposent sur un large domaine de valeurs. Ceci amène à la

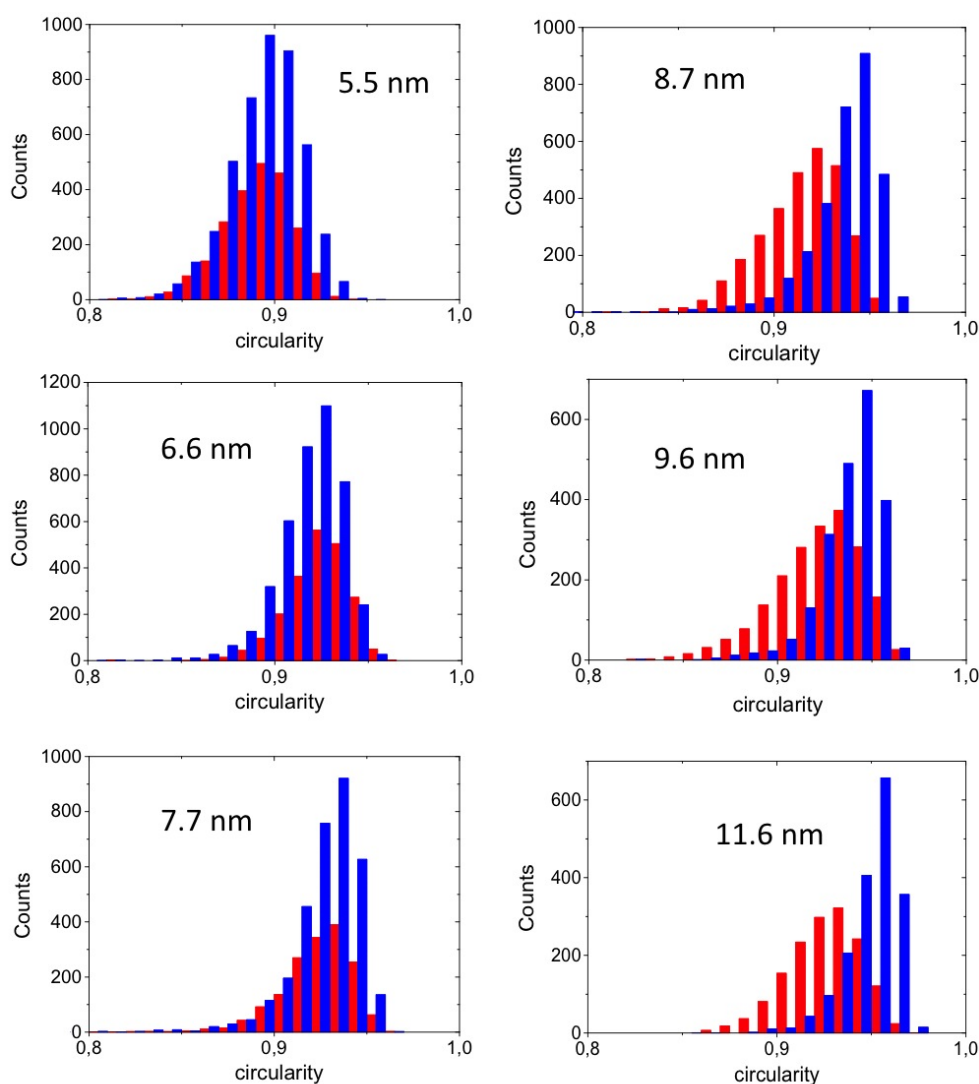


FIGURE 2.15 – Distributions de circularité pour différents diamètres de nanocristaux synthétisés avec des graines monocristallines (bleu) ou polycristallines (rouge).

conclusion que, quelque soit le type de graines utilisées, les nanocristaux issus de cette synthèse ne présentent pas de différence de forme notable et sont quasiment sphériques.

2.3.3 Nanocristallinité : caractérisations structurales

Afin de sonder la qualité cristalline des nanocristaux, en terme de concentration de défauts cristallins, deux principales techniques ont été utilisées : la microscopie électronique en transmission à haute résolution et la diffraction de rayons X aux grands angles sur poudre.

Microscopie en transmission à haute résolution

Dans un premier temps, la structure et la morphologie des graines ont été déterminées par microscopie. Dans le cas de graines polycristallines, deux formes majoritaires sont observées.

La première correspond à l'icosaèdre (Figure 2.16 (a)), comme le montre la transformée de Fourier rapide de la figure 2.16 (b), ceux-ci sont essentiellement orientés selon un de leurs axes binaires. Une autre forme polycristalline fréquemment observée est le décaèdre. Afin de l'identifier correctement, il doit être orienté selon un axe quinaire comme le montrent les figures 2.16 (c) et (d). Cette symétrie d'ordre 5 se retrouve sur la transformée de Fourier avec la présence de 10 spots correspondants aux plans $\{111\}$ de l'or ainsi que 10 autres pour les plans $\{200\}$. La population de graines monocristallines a été ensuite analysée. L'orientation cristallographique de monocristaux la plus fréquente est représentée en figure 2.17 (a) et (b). Grâce à cette orientation, il est possible de déterminer la forme des nanocristaux monocristallins en comparant les largeurs des facettes correspondantes aux plans $\{100\}$ à celles des plans $\{111\}$. De cette façon, une tendance à une forme d'octaèdre tronqué est observée. Dans quelques cas minoritaires, il est possible de trouver des nanocristaux comprenant un plan miroir parallèle aux plans $\{111\}$, caractéristique d'une macule de type spinelle.

De la même façon, les nanocristaux d'or issus de la croissance de ces graines ont également été étudiés en HRTEM. Pour exemple, des nanocristaux polycristallins et monocristallins de 12 nm sont représentés respectivement dans la figure 2.18 et 2.19. On peut remarquer que les différentes formes et cristallinité des graines se retrouvent dans ces cristaux, que ce soit pour les décaèdres (Figure 2.18 (a) et (b)), les monocristaux (Figure 2.19 (a)) et les nanocristaux monomaclés (Figure 2.19 (c)). Cependant dans le cas des polycristaux, les icosaèdres ne sont plus observés alors qu'une forme différente présentant un axe de symétrie quinaire est présente (Figure 2.18 (d)). Cette forme particulière peut être expliquée en considérant le dodécaèdre (Figure 2.20 (a)). En effet, Niu *et al.* ont démontré en 2014 [144] qu'il était possible d'obtenir des dodécaèdres d'environ 100 nm en faisant croître des graines icosaédriques. Il est alors possible de

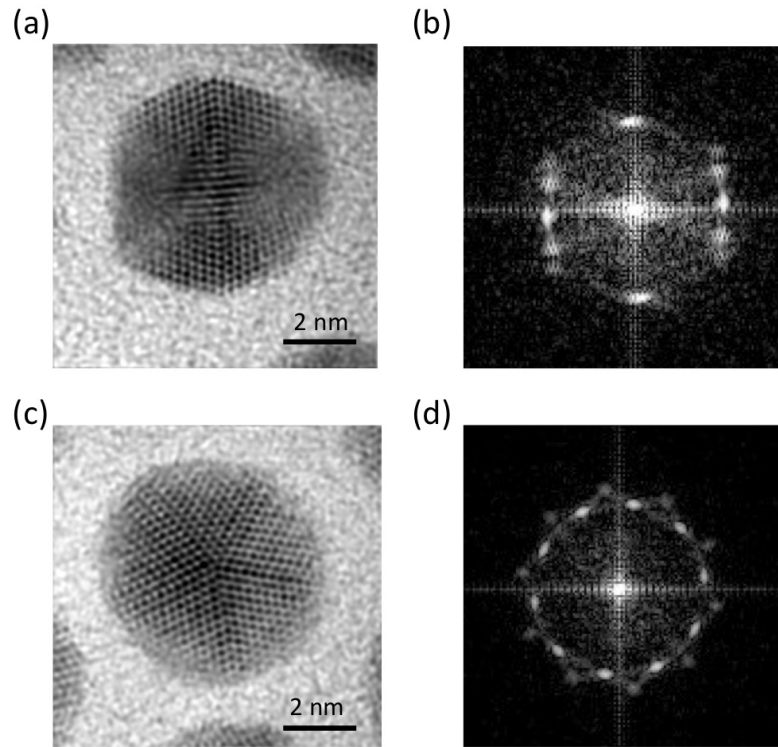


FIGURE 2.16 – Différents types de nanocristaux constituant les graines polycristallines observés en TEM à haute résolution. Icosaèdre orienté selon un axe binaire (a), décaèdre orienté selon un axe quinaire (c) avec leurs transformées de Fourier rapides correspondantes (b) et (d) pour respectivement (a) et (c).

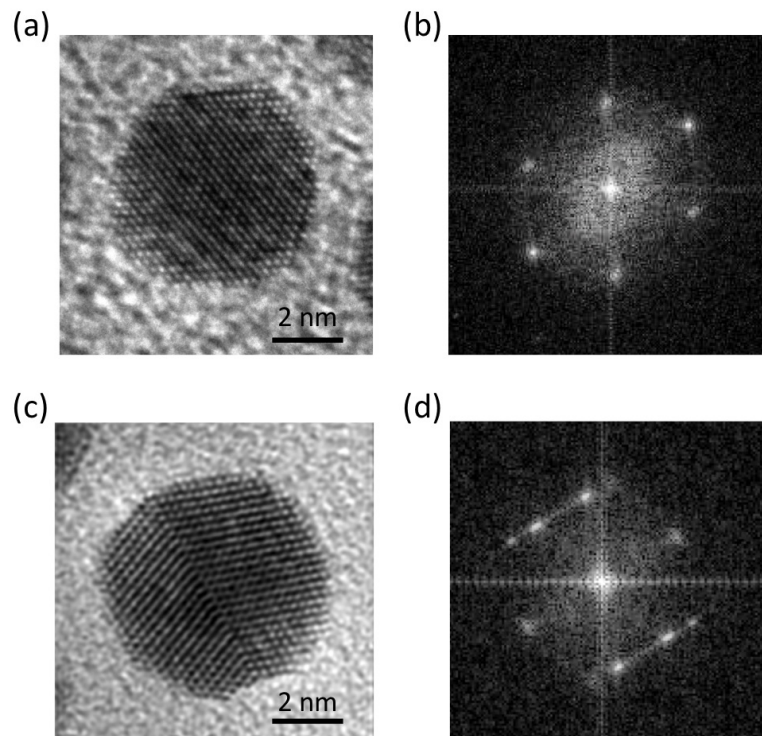


FIGURE 2.17 – Clichés en haute résolution des nanocristaux constituant les graines monocristallines. Monocristal orienté selon $[110]$ (a), nanocristal comprenant une macule de type spinelle (c) avec leurs transformées de Fourier rapides correspondantes (b) et (d) pour respectivement (a) et (c).

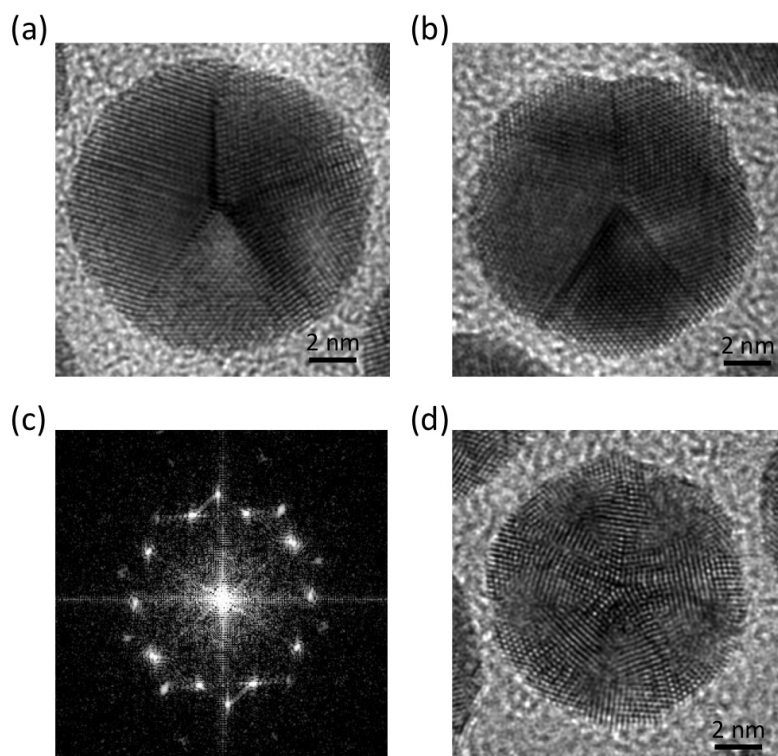


FIGURE 2.18 – Nanocristaux polycristallins de 12 nm. Décaèdres orientés selon un axe quinaire (a), certains présentant des macles rentrantes sont des décaèdres de Marks (b) avec leur transformée de Fourier rapides correspondante (c). Polycristal présentant un axe de symétrie quinaire.

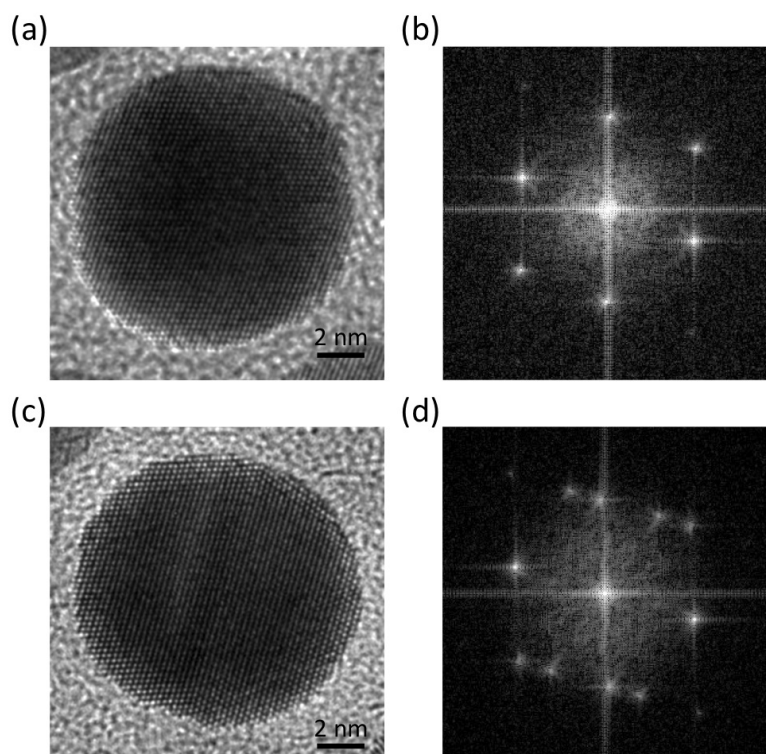


FIGURE 2.19 – Nanocristaux de 12 nm monocristallin orientés selon $[110]$ (a) et comprenant une macle de type spinelle (c) avec leurs transformées de Fourier rapides correspondantes (b) et (d) pour respectivement (a) et (c).

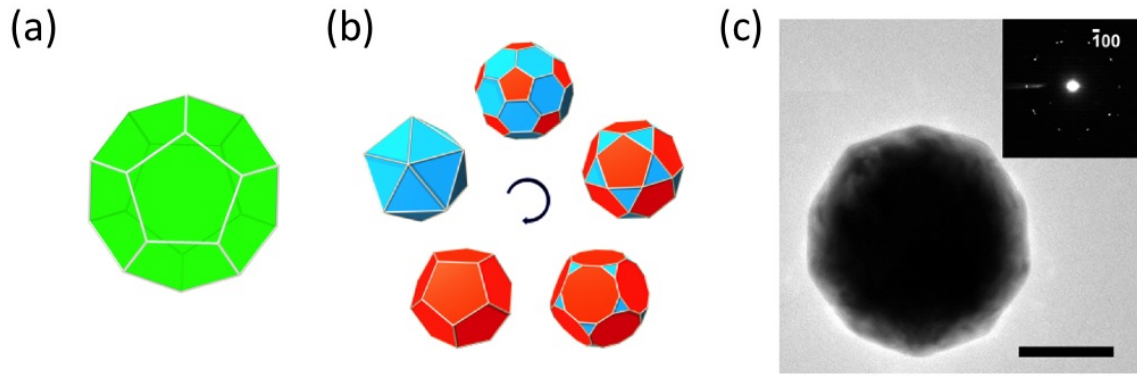


FIGURE 2.20 – Représentation géométrique du dodécaèdre (a). Evolution de l’icosaèdre vers le dodécaèdre en passant par l’icosidodécaèdre (b) ainsi que son cliché de TEM correspondant (c), la barre d’échelle représente 50 nm. Figure issue de la référence [144].

former le dodécaèdre en tronquant chaque sommet de symétrie quinaire de l’icosaèdre en faisant croître les faces $\{111\}$, laissant ainsi les plans $\{110\}$ former 12 facettes pentagonales, voir la figure 2.20 (b). Ce type de croissance peut donc se produire dans le cas de la synthèse décrite ici.

Précédemment, on a vu que les nanocristaux présentent une circularité similaire indépendamment de leur nanocristallinité. Cet effet d’arrondissement de nanocristaux est visible sur les clichés de HRTEM. En effet, comme il est montré sur la figure 2.21, les cristaux ne présentent que de très petites facettes qui sont séparées par des plans aléatoires de hauts indices de Miller. Dans ce cas, les arrêtes des nanocristaux sont très arrondies expliquant la présence des marches observées sur les clichés de HRTEM. Cet effet d’arrondissement des nanocristaux peut provenir des propriétés oxydantes de l’oleylamine rapporté par Xia *et al.*. Des nanocristaux polycristallins peuvent être totalement dissout sous l’effet oxydant de l’oleylamine, laissant ainsi les

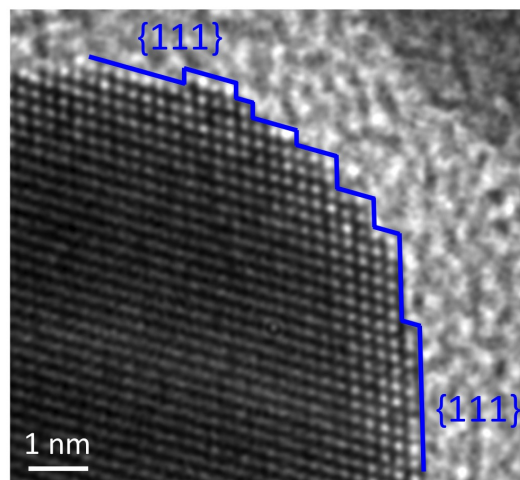


FIGURE 2.21 – Détails des bords d’un nanocristal orienté selon un axe de zone $[110]$.

monocristaux intacts. Cette dissolution s'effectue en oxydant sélectivement l'or sur les défauts (macles) des nanocristaux [44]. Ici, les nanocristaux sont déjà sélectionnés en cristallinité, ils sont donc dans tous les cas oxydés sur leurs arrêtes.

Diffraction de rayons X aux grands angles

L'étude en HRTEM présentée précédemment a permis de déterminer l'espace réel des nanocristaux sur une échelle très locale. Cette étude a donc été poursuivie en utilisant la diffraction de rayons X aux grands angles afin d'augmenter l'échantillonnage. Les synthèses développées dans ce travail ne permettent l'obtention que de quelques mg de produit final. Avec aussi peu de matière, la diffusion des photons X par l'air aurait donc une contribution non négligeable et diminuerait considérablement le rapport signal sur bruit des diffractogrammes. Afin de pallier ce problème, un diffractomètre avec une chambre sous vide primaire a donc été utilisé.

Les échantillons sont préparés de la façon suivante : après synthèse, les différentes solutions colloïdales sont lavées à l'éthanol et redispersées dans petit volume de chloroforme ($<15 \mu\text{L}$). Le solvant est ensuite évaporé pour ne laisser qu'une goutte de solution. Celle-ci est ensuite aspirée dans un capillaire de verre de $100\mu\text{m}$ de diamètre

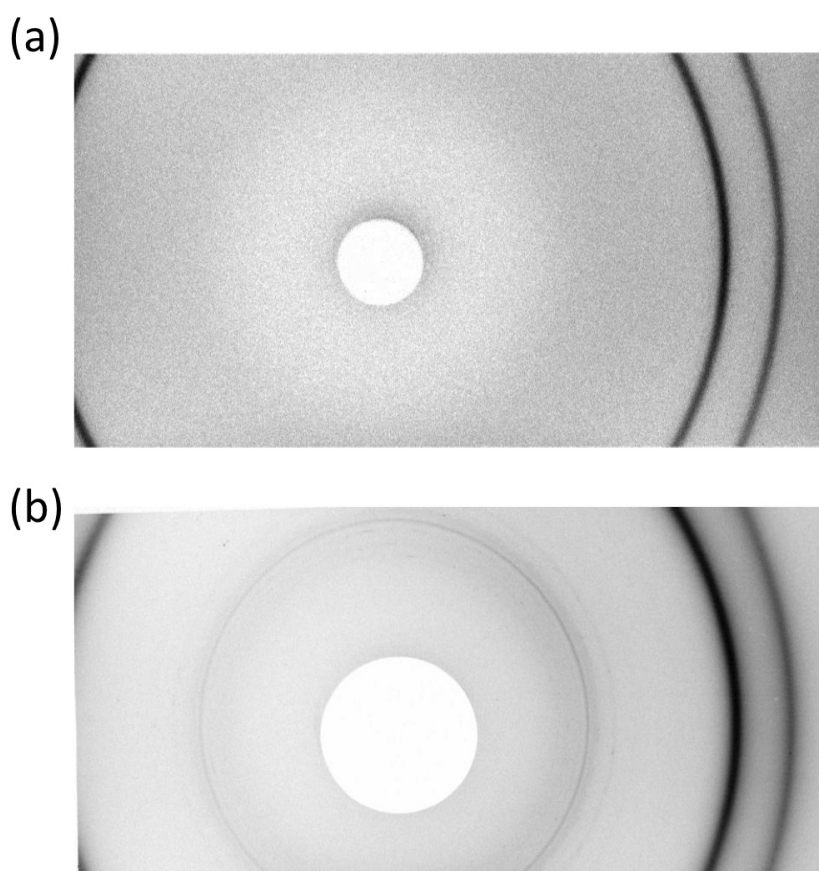


FIGURE 2.22 – Exemple de clichés de diffraction obtenus pour des nanocristaux monocristallins (a) et polycristallins (b).

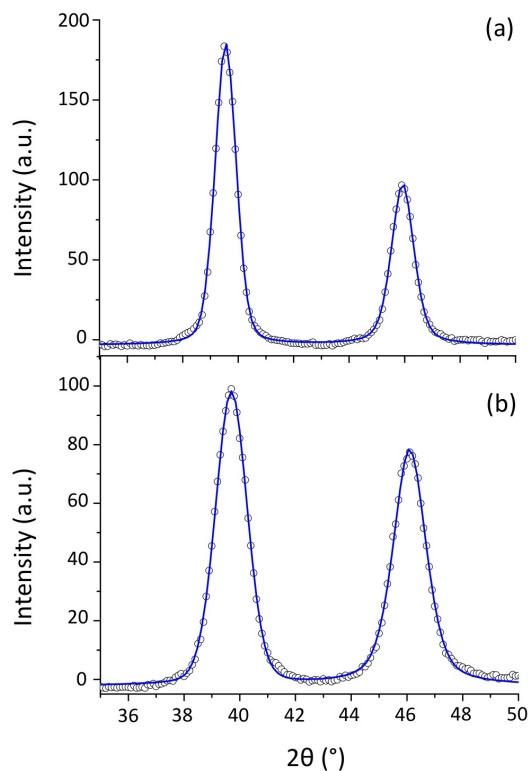


FIGURE 2.23 – Profil de diffraction des raies $\{111\}$ et $\{200\}$ pour un ensemble de nanocristaux monocristallins de diamètre moyen de 12 et 6 nm pour respectivement (a) et (b).

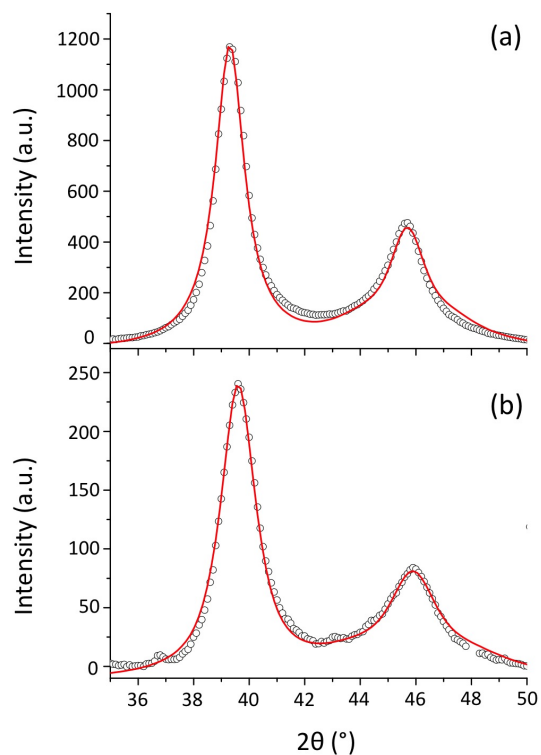


FIGURE 2.24 – Profil de diffraction des raies $\{111\}$ et $\{200\}$ pour un ensemble de nanocristaux polycristallins de diamètre moyen de 12 et 6 nm pour respectivement (a) et (b).

interne. Une fois le capillaire mis en place sur une tête goniométrique, l'ensemble est placé sous vide afin que se forme un dépôt solide au bout du capillaire. Les dépôts de nanocristaux sont donc placés sous le faisceau de rayons X correspondant à la raie d'émission K_α du cuivre. Un film photosensible courbé est placé derrière l'échantillon pour récupérer la diffusion des rayons X aux grands angles en transmission. Ce film a été percé en son centre afin de récupérer la diffusion aux petits angles sur une seconde plaque photostimulable située en bout de chambre. Ces dernières mesures seront discutées ultérieurement dans le Chapitre 6.

Deux exemples de diffractogrammes obtenus avec des nanocristaux mono ou polycristallins sont représentés dans la figure 2.22. Sur ces clichés, on peut observer la présence d'une partie des deux anneaux de diffraction correspondant aux raies $\{111\}$ et $\{200\}$ de l'or. Entre ces anneaux et le puits, la présence d'autres raies plus fines dans certains cas a été observée (Figure 2.22(b)). Les distances associées (environ 0.4nm) peuvent être attribuées à l'organisation latérale de chaînes d'oleylamine en excès.

En conséquence de la taille finie des cristallites, les raies de diffraction sont élargies. Cet élargissement peut être associé à la taille moyenne des cristallites en utilisant la formule de Scherrer [145] :

$$D_{XRD} = \frac{K\lambda}{b_{cristallite} \cos \theta} \quad (2.2)$$

avec D_{XRD} la taille des cristallites, K une constante égale à 0,89 pour une forme de cristallite sphérique et de symétrie cubique, λ la longueur d'onde des rayons X, $b_{cristallite}$ l'élargissement du pic de diffraction dû à la taille des cristallites et 2θ la position du pic. $b_{cristallite}$ est déterminé grâce à des ajustements effectués avec une fonction pseudo-Voigt. Cette fonction (combinaison linéaire d'une forme gaussienne et lorentzienne) a été choisie car elle permet d'ajuster des formes très diverses de pics symétriques grâce au paramètre de Lorentz (η) :

$$V_p(x) = \eta \cdot L(x) + (1 - \eta) \cdot G(x) \quad \text{avec } 0 < \eta < 1 \quad (2.3)$$

où η est le paramètre de Lorentz, $L(x)$ la fonction lorentzienne et $G(x)$ la fonction gaussienne.

Un paramètre η proche de 0 (fonction gaussienne) correspond à une faible dispersion en taille des cristallites. Des exemples d'ajustement nous permettant d'extraire la largeur à mi-hauteur des raies (β) pour des nanocristaux mono et polycristallins sont présentés en figure 2.23 et 2.24. Ici, l'élargissement des raies est attribué seulement à la taille des cristallites et la résolution instrumentale, tout en négligeant la contribution des contraintes. Une correction de résolution de type gaussienne a été utilisée :

$$\beta = \sqrt{b_{cristallite}^2 + b_{appareil}^2} \quad (2.4)$$

D_{TEM} (nm)	position (°)	β	η	D_{TEM} (nm)	position (°)	β	η
5.3	39.6	2.02	0.41	5.6	39.8	2.98	0.29
6.7	39.7	1.67	0.07	7.7	39.8	2.36	0.71
7.3	39.6	1.51	0.12	8.7	39.8	2.15	0.78
8.1	39.8	1.41	0.30	9.6	40.1	1.94	0.78
8.7	39.7	1.34	0.19	10.4	39.6	1.50	0.67
10.0	39.5	1.21	0.35	11.9	39.7	1.35	0.87
10.6	39.8	1.07	0.26	12.7	39.7	1.26	0.86
11.5	39.8	1.05	0.35	12.8	39.7	1.20	0.77
12.2	39.4	0.97	0.08	13.1	39.7	1.30	0.94
13.2	39.6	0.90	0.35				

TABLE 2.1 – Différents paramètres d’ajustement des spectres de diffraction concernant les monocristaux à gauche et les polycristaux à droite.

La contribution de l’appareil (b_{appareil}) sur l’élargissement total a été déterminée en utilisant une poudre micrométrique de quartz dispersée dans l’oleylamine. De cette façon, la largeur des raies $\{102\}$ et $\{201\}$ du quartz correspondantes aux positions les plus proches de celles de l’or ont été déterminées. Les différents paramètres d’ajustement sont regroupés dans le tableau 2.1. Enfin, la comparaison entre les tailles de cristallites et le diamètre de nanocristaux par TEM est représentée en Figure 2.25.

Pour les nanocristaux synthétisés à partir de graines monocristallines (Figure 2.25, courbe bleue), un bon accord entre les tailles de cristallites et les diamètres déterminés par TEM est obtenu. De plus, cet accord est observé quelle que soit la famille de

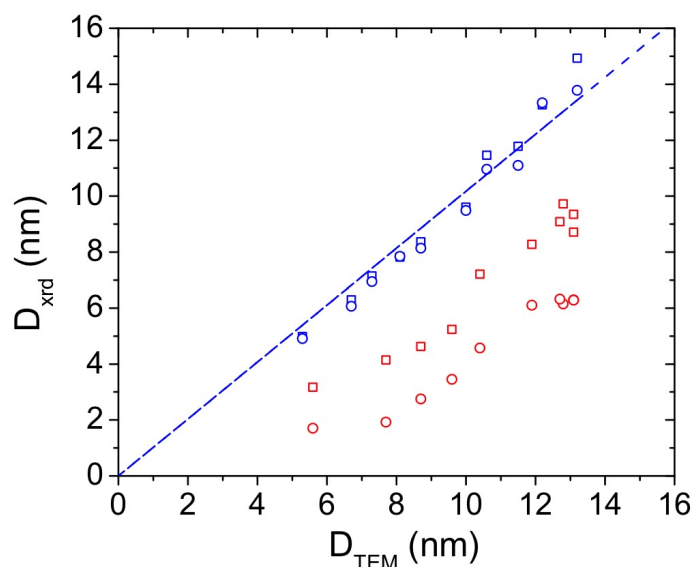


FIGURE 2.25 – Tailles de cristallite déterminées par diffraction X (D_{XRD}) en utilisant les raies $\{111\}$ (carré) et $\{200\}$ (cercle) en fonction des diamètres issus des clichés de TEM (D_{XRD}) pour des nanocristaux monocristallins (bleu) et polycristallins (rouge).

plans utilisée. Ceci confirme l'intégrité de la nanocristallinité des graines lors de leur croissance et que les nanocristaux ne révèlent pas d'anisotropie de forme comme il a été observé sur une plus petite échelle en TEM.

Dans le cas des nanocristaux synthétisés à partir des graines polycristallines, la taille des cristallites est plus petite selon les directions [200] que pour celles associées aux directions [111]. Néanmoins, dans les deux cas elles sont plus petites que D_{TEM} . Cette anisotropie de forme de cristallite s'explique par la présence de nanocristaux multi-maclés comme les icosaèdres et décaèdres, déjà observés par HRTEM. En effet, les unités tétraédriques les constituant présentent une plus grande dimension selon la direction [111] que pour la direction [200]. Les paramètres de Lorentz reportés dans la figure 2.25 montrent que les pics correspondants aux polycristaux sont clairement lorentziens ce qui indique une large distribution en taille des cristallites due aux différentes tailles des unités tétraédriques entre les icosaèdres, décaèdres et dodécaèdres.

2.4 Conclusion

Dans ce Chapitre, une méthode de synthèse de nanocristaux d'or sélective en nanocristallinité et taille a été décrite. Celle-ci s'effectue en trois grandes étapes. La première consiste à produire des nanocristaux bruts avec une faible dispersion en taille. Dans un deuxième temps, ils sont sélectionnés selon leur taux de défauts cristallins. En effet, il est possible de concentrer les nanocristaux d'or monocristallins dans des assemblages ordonnés à trois dimensions. On a alors pu séparer les monocristaux des polycristaux, auparavant mélangés, dans deux solutions colloïdales différentes. Ensuite, on a montré qu'il était possible de contrôler la taille de ces objets entre 5 et 13 nm en les utilisant comme graines lors d'une seconde croissance cristalline. Le choix du complexe oleylamine-Au⁺ comme second précurseur d'or a permis un ajustement fin du diamètre moyen puisque le contrôle peut s'effectuer à 0,5 nm près. Il a également été montré que cette croissance secondaire est isotrope et permet d'obtenir des nanocristaux quasi-sphériques quel que soit leurs taux de défauts. Une étude en HRTEM n'a pas montré de différence notable sur les morphologies des nanocristaux selon leur taille. Cependant, il a été mis en évidence la présence de dodécaèdres dans les populations polycristallines de plus grande taille. La présence de cette forme suggère que les graines icosaédriques issues des populations polycristallines ont crû en tronquant leurs arêtes de façon à former des dodécaèdres. Enfin, la conservation de l'intégrité de leur nanocristallinité lors de la croissance des nanocristaux d'or a été démontrée par diffraction de rayons X aux grands angles. *In fine*, des nanocristaux d'or de nanocristallinité sélectionnée sur une gamme de taille allant de 5 à 13 nm ont été synthétisés ; ceux-ci sont de formes identiques (quasi-sphériques) et sont dans le même environnement chimique.

3

Nanocristallinité : propriétés plasmoniques et vibrationnelles

Le Chapitre 2 décrit la synthèse de nanocristaux d'or avec une nanocristallinité contrôlée. La faible distribution en formes et tailles de ces nanocristaux permet d'étudier l'impact de la nanocristallinité sur les propriétés intrinsèques de ces nanocristaux d'or. Dans le présent Chapitre, les propriétés optiques via leur résonance de plasmon de surface ainsi que leurs propriétés vibrationnelles sont étudiées. Cette dernière étude a été effectuée en collaboration avec le centre européen CUSBO (Center for Ultrafast Science and Biomedical Optics) à l'École Polytechnique de Milan. Le but de ce Chapitre est de sonder l'impact des défauts cristallins des nanocristaux d'or sur leurs comportements individuels.

3.1 Évolution des propriétés optiques lors de la croissance de nanocristaux d'or

Dans cette partie, l'évolution de la bande de résonance plasmon lors de la croissance des graines selon leur cristallinité sera décrite. La figure 3.1 présente les spectres d'absorption d'une solution colloïdale à différents temps de croissance acquis à 90°C. Sur le spectre en noir, correspondant au milieu réactionnel de départ, la bande de plasmon est très amortie en raison de la faible taille des graines ($\simeq 5$ nm). Ensuite, lors de la réduction du complexe d'or sur ces graines, la solution colloïdale apparaît plus absorbante au fur et à mesure que la taille des nanocristaux augmente. Le changement d'absorption dans le domaine des transitions interbandes correspond à une augmentation de la quantité d'or métallique dans la solution alors que l'amplitude croissante de la bande de plasmon témoigne d'une augmentation de volume des nanocristaux.

Afin de quantifier cette augmentation d'absorbance, celle-ci a été tracée en fonction du temps pour deux longueurs d'onde caractéristiques : 350 nm (Figure 3.2 (a)) et 600 nm (Figure 3.2 (b)). Les courbes en noir correspondent à des milieux de croissance en l'absence de graines. Il apparaît que l'absorption ne varie pas et reste proche de zéro. Cela confirme que, dans ces conditions de synthèse, la réduction du complexe oleylamine-Au⁺ ne peut s'effectuer qu'en présence de nanocristaux ainsi que l'absence de toute nucléation secondaire.

La figure 3.2 présente le suivi de différents types de synthèse en présence de graines, à

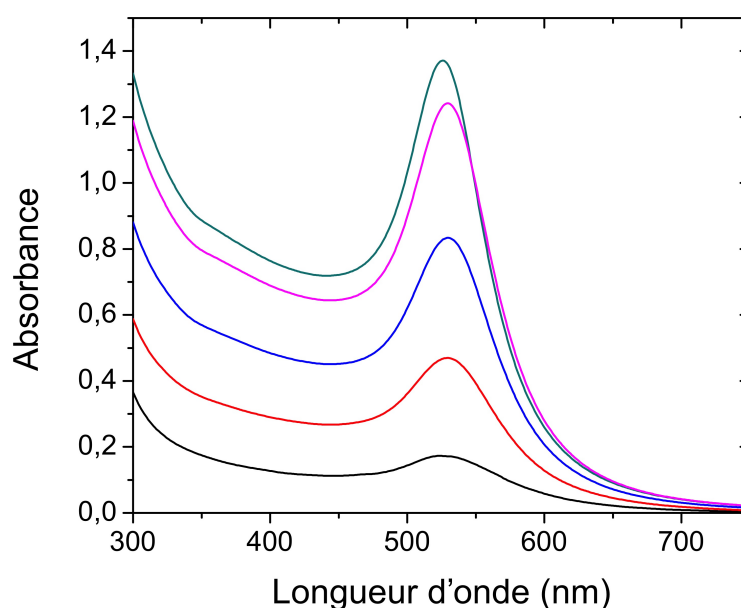


FIGURE 3.1 – Différents spectres d'absorption lors de la croissance de graines monocristallines d'or à $t=0$ min (noir), 100 min (rouge), 200 min (bleu), 310 min (violet) et 720 min (vert).

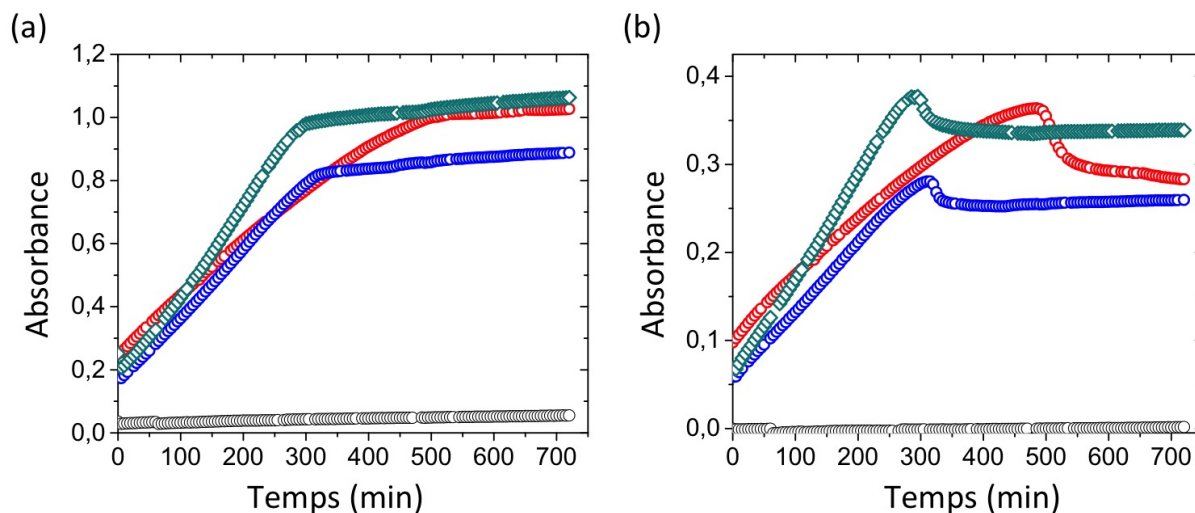


FIGURE 3.2 – Évolution de l'absorption optique des solutions colloïdales aux longueurs d'onde de 350 nm (a) et 600 nm (b) pour des croissances avec des graines polycristallines (vert), monocristallines sous air (bleu), sous azote (rouge) et sans graines (noir).

savoir des croissances à l'air en présence de graines monocristallines (courbe bleue), de graines polycristallines (courbe verte) ou de graines monocristallines sous atmosphère d'azote (courbes rouges). Comme précédemment, le suivi à 350 nm de la figure 3.2 (a) correspond à l'évolution de la concentration en or métallique dans le solution alors qu'à 600 nm (Figure 3.2 (b)), on peut y suivre l'évolution de la bande plasmon et notamment la largeur de cette dernière. Il est à noter que les synthèses de nanocristaux en présence d'air atteignent plus rapidement leur concentration maximale en or métallique que celles réalisées en atmosphère inerte. En effet, à l'air, la réaction est quasi-totale au bout de 300 minutes environ alors qu'en présence d'azote, il faut attendre 500 minutes pour que la concentration en or métallique se stabilise. Cette dernière n'évolue ensuite que très lentement. Les courbes de la figure 3.2 (b) montrent que l'absorbance atteint un maximum pour une concentration en or maximale avant de diminuer légèrement pour rester ensuite constante. Là encore, ce phénomène apparaît à un temps plus long ($\simeq 500$ min) dans le cas de croissance de graines en milieu inerte. Cette légère baisse d'absorbance peut s'expliquer par un affinement de la bande plasmon qui est plus facilement visible du côté des faibles énergies, comme le montrent les spectres vert et violet de la figure 3.1.

L'origine de cet affinement de bande, qui n'apparaît que lorsque les nanocristaux ont fini de croître, suggère une diminution de leur distribution en taille. Cependant, il est connu que dans la gamme de tailles des nanocristaux étudiés lors de cette thèse (< 15 nm), la position de la bande plasmon ne présente pas ou très peu de dépendance en taille. Un deuxième paramètre pouvant influencer la largeur des bandes plasmon est la taille moyenne des nanocristaux. En effet, il est clair que cette dernière s'affine en

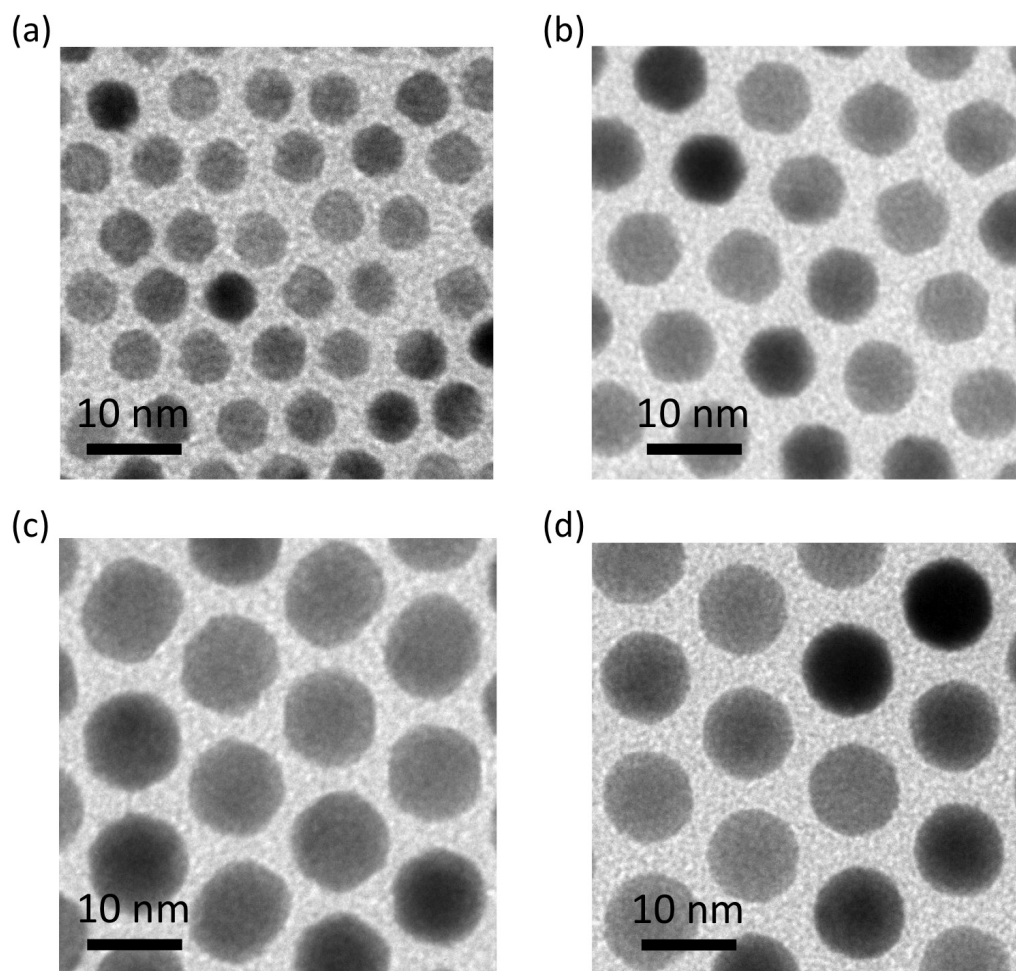


FIGURE 3.3 – Cliché TEM acquis sur des prélèvements lors de la croissance de graines monocristallines à l'air $t=0$ (a), $t=100$ min (b), $t=200$ min (c) et $t=300$ min (d).

fonction de la croissance des nanocristaux. Cet affinement correspond à l'augmentation de taille moyenne des nanocristaux. Cependant, l'affinement dont il a été fait mention précédemment (à environ 300 min pour les croissances à l'air) ne peut être attribué à un changement de taille puisque celui-ci apparaît une fois que la concentration en monomère d'or est maximale. La résonance de plasmon de surface est très sensible à la forme géométrique des nanocristaux. Une distribution de formes géométriques, comme dans le cas des nanocristaux facettés, peut induire un élargissement de la bande plasmon [146]. Afin d'obtenir des informations sur la forme géométrique des nanocristaux d'or durant leur croissance, des clichés de TEM sur des prélèvements ont été pris à différents temps de réaction lors d'une synthèse à l'air et sont présentés dans la figure 3.3. On peut observer l'augmentation de la taille des nanocristaux depuis le début de la croissance (Figure 3.3 (a)) jusqu'à 200 minutes (Figure 3.3 (c)). De plus, les nanocristaux d'or présentent des facettes relativement bien marquées jusqu'à 200 minutes. Mais une fois le seuil des 300 minutes dépassé (Figure 3.3 (d)), les nanocristaux apparaissent comme des sphères quasiment parfaites. On peut donc attribuer la perte d'absorption à 600 nm,

observée sur la figure 3.2 (b) après 300 minutes, à une sphérisation des nanocristaux.

Comme cela a été discuté dans le Chapitre 2, les nanocristaux d'or issus de croissance sous atmosphère inerte présentent des facettes plus prononcées que dans le cas des synthèses sous air où les nanocristaux sont quasi-sphériques (Figure 2.10). Les synthèses décrites dans le Chapitre 2 ont été arrêtées après 360 min de réaction. On peut donc clairement voir sur la figure 3.2 (b) que, contrairement au cas des synthèses en milieu inerte (N_2), la sphérisation des nanocristaux provenant des synthèses effectuées à l'air a eu lieu. Ceci explique la différence de facettage des nanocristaux de la figure 2.10 observée au bout de 360 min. Comme noté dans le Chapitre précédent, cet effet de sphérisation peut s'expliquer en se fondant sur le principe d'oxydation-dissolution [44]. L'évolution de l'absorption optique informe sur la cinétique de ce mécanisme. En effet, le processus de sphérisation et donc d'oxydation par l'oleylamine est seulement ralenti dans le cas de nanocristaux synthétisés sous atmosphère d'azote.

3.2 Effet de la nanocristallinité sur l'élargissement intrinsèque de la bande plasmon

Afin d'étudier un éventuel effet de la nanocristallinité des nanocristaux d'or sur leur résonance de plasmon de surface, les spectres d'absorption de ces nanocristaux dispersés dans un même solvant, le chloroforme, et ayant le même agent passivant, le dodécane-thiol, ont été acquis sur une gamme de tailles allant de 5 à 13 nm pour

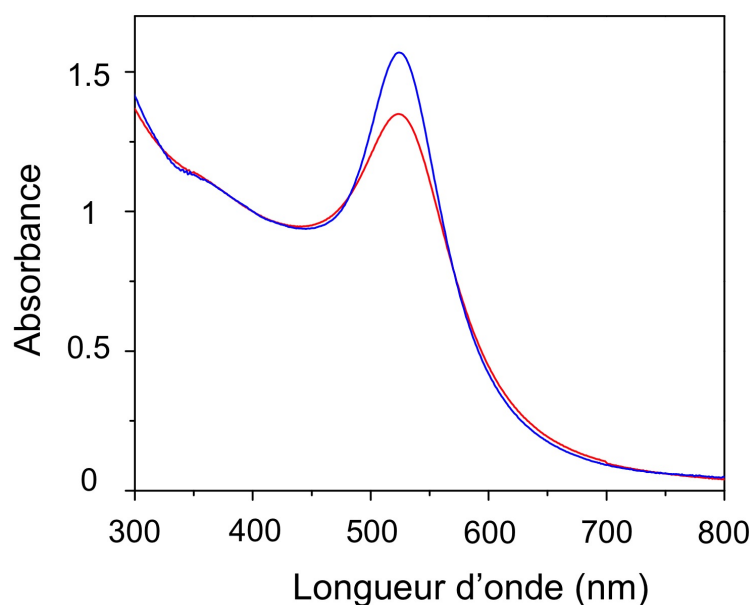


FIGURE 3.4 – Spectres d'absorption de solutions colloïdales contenant des nanocristaux d'or de taille moyenne identique, passivés par des molécules dodécane-thiol et redispersés dans le chloroforme. Ceux-ci sont soit monocristallins (bleu) soit polycristallins (rouge).

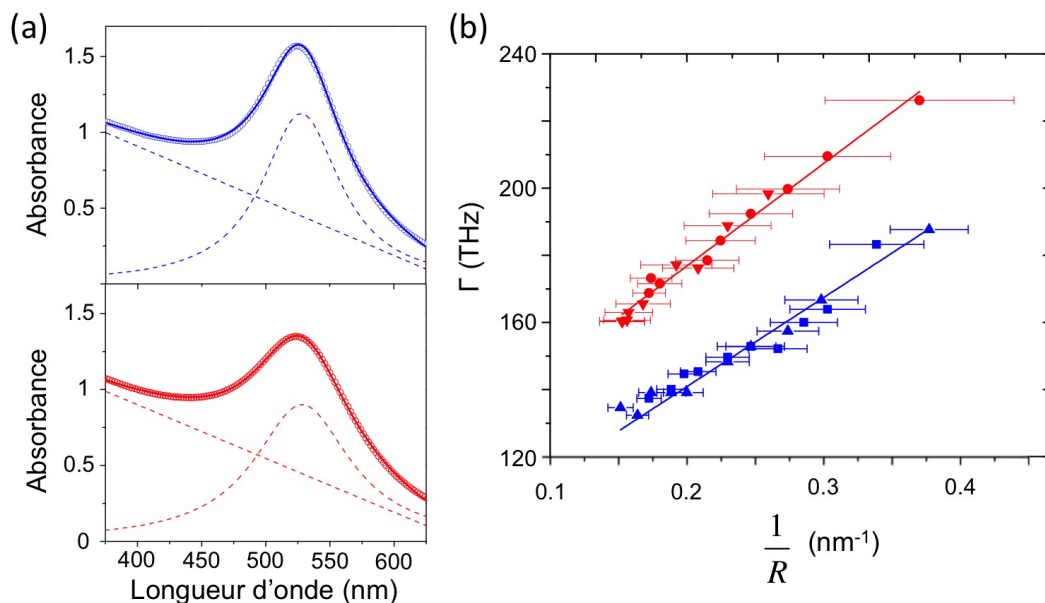


FIGURE 3.5 – Exemple d’ajustement de bande plasmon des polycristaux (rouge) et monocristaux (bleu) (a). Largeur de la bande plasmon (Γ) en fonction de $\frac{1}{R}$ pour des polycristaux (rouge) et monocristaux (bleu) (b). Les valeurs des rayons des nanocristaux (R) sont déduites des distributions de taille établies avec les clichés de TEM. Chaque symbole correspond à une série de synthèses différentes.

chaque type de nanocristallinité. Le choix du solvant s’est porté sur le chloroforme car il permet de redisperser efficacement les nanocristaux de plus grandes tailles (> 10 nm) contrairement à d’autres solvants comme le toluène ou l’hexane. De plus, comme il a été démontré dans la section 3.1, les synthèses effectuées sous atmosphère inerte produisent des nanocristaux facettés. De ce fait, cette étude concerne essentiellement les nanocristaux (mono et polycristallins) obtenus à l’air et de forme quasi-sphérique afin d’éliminer le paramètre forme et permettant uniquement une comparaison sur la présence ou non de défauts cristallins.

Pour exemple, la figure 3.4 montre des spectres d’absorption de nanocristaux de même taille (6,6 nm) mais de nanocristallinités différentes. On peut observer que les nanocristaux polycristallins (courbe rouge) présentent une bande de plasmon plus large et amortie que les monocristaux (courbe bleue). Ceci rend compte d’une solution plus terne dans le cas des polycristaux et d’une couleur plus vive pour les monocristaux. Afin de quantifier cette largeur de bande plasmon, les spectres expérimentaux ont été ajustés par une fonction lorentzienne ainsi qu’un fond linéaire pour tenir compte de l’absorption des transitions interbandes. Des ajustements typiques sont représentés sur la figure 3.5 (a). On peut noter que ces ajustements reproduisent correctement les courbes expérimentales. On peut alors extraire la largeur à mi-hauteur de la bande plasmon (Γ) de la composante lorentzienne pour chaque taille moyenne disponible et

pour chaque nanocristallinité. Les données obtenues pour les synthèses de nanocristaux polycristallins et monocristaux montrent la même tendance d’une série de synthèses à l’autre. En reportant les valeurs de Γ en fonction de l’inverse du rayon des nanocristaux (Figure 3.5 (b)), on observe clairement que chaque série de données (poly et monocristaux) obéit à une loi de variation linéaire conformément à ce qui est prédit à partir de l’équation I.9 de l’annexe I. Par ajustement des données à l’aide de cette dernière, il est ainsi possible de déterminer le paramètre de diffusion de surface A et la fréquence de relaxation Γ_0 . Ces valeurs sont présentées dans le tableau suivant :

	Monocristaux	Polycristaux
Γ_0 (THz)	88,5	116,3
A	0,19	0,22

La différence de Γ entre des nanocristaux de nanocristallinités différentes et de taille identique ne peut pas être expliquée par une différence d’environnement chimique. En effet, les spectres ont été acquis à partir de solutions de nanocristaux recouverts de dodécane-thiol et en suspension dans le même solvant. De plus, le paramètre A est similaire entre les poly et monocristaux, ce qui confirme que la diffusion électronique en surface des nanocristaux ne dépend pas de la nanocristallinité. Cette différence de Γ provient donc de la fréquence de relaxation décrite par la formule I.10. En première approximation, les processus de couplage *électrons/électrons* et *électrons/phonon* ainsi que les transitions interbandes sont considérés comme identiques pour tous les échantillons étudiés. Par conséquent, le seul paramètre pouvant introduire un temps d’amortissement supplémentaire est le taux de défauts cristallins ($\tau_{e/défauts}$). En l’occurrence, d’après les valeurs de Γ_0 , les oscillations électroniques se déphasent plus rapidement dans le cas des polycristaux que dans celui des monocristaux. Il semble donc que la présence de défauts cristallins dans les nanocristaux induit un élargissement des bandes de plasmon d’environ 20%. Ceci provient du fait que les collisions électroniques sur les macles présentes dans les nanocristaux polycristallins participent au déphasage de l’oscillation collective des électrons. Lors d’étude par spectroscopie d’absorption sur nanocristal unique, l’influence de défauts cristallins est souvent sous-estimée lors des ajustements des bandes de plasmon de surface [147, 148]. Cependant, la présente étude démontre que cet effet est loin d’être négligeable.

3.3 Les expériences de spectroscopie pompe-sonde résolue en temps

Le déphasage électronique de la résonance de plasmon de surface se produit sur une échelle de temps de quelques fs , c’est-à-dire au début des processus dynamiques dus aux interactions lumière/nanocristal (Figure 3.6). Après une distribution électronique

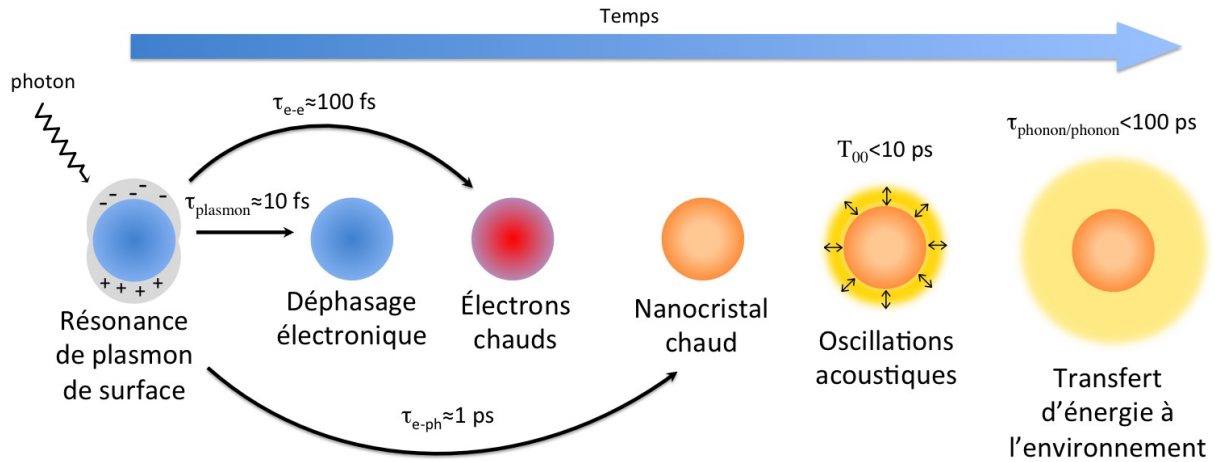


FIGURE 3.6 – Description des différents phénomènes dynamiques après excitation d'un nanocristal par un pulse du laser de pompe.

athermale, l'énergie des électrons est ensuite transférée au réseau ionique conduisant ainsi à l'émergence de phonons. Ce processus est caractérisé par un temps de couplage τ_{e-ph} . Comme décrit auparavant, le confinement de ces phonons dans le nanocristal induit des vibrations acoustiques caractérisées par une période ainsi qu'un temps d'amortissement. Enfin, l'énergie des phonons est dissipée sous forme de chaleur par l'intermédiaire d'un couplage mécanique entre le nanocristal et son environnement. Lors de ce travail de thèse, deux processus dynamiques ont été étudiés : le couplage *électrons/phonons* et les modes de vibrations sphériques. La potentielle influence de la nanocristallinité sur ces processus a donc été investiguée. Ce travail a été effectué en collaboration avec l'équipe du Dr. Polli et du Pr. Cerullo au département de physique de l'École Polytechnique de Milan. Afin de suivre la dynamique vibrationnelle de nanocristaux d'or, le signal de transmission différentielle ($\Delta T/T$) a été acquis par spectroscopie pompe-sonde résolue en temps. La particularité des montages disponibles à l'École Polytechnique de Milan est que la sonde utilisée est un continuum de lumière blanche, permettant ainsi d'obtenir une carte de l'intensité de $\Delta T/T$ en fonction du délai pompe-sonde mais aussi de la longueur d'onde de la sonde. La résolution temporelle est d'environ 180 fs sur tout le spectre de sonde. Le dispositif expérimental utilisé lors de ce travail est similaire à celui décrit dans la référence [149]. Les solutions colloïdales, contenant les nanocristaux différant par leur nanocristallinité, ont été placées dans une cuve en quartz avec un chemin optique de 1 mm. L'ensemble des tailles de nanocristaux disponibles a été étudié en dispersant ceux-ci dans le chloroforme. Toutefois, un travail préliminaire a été réalisé sur les graines mono et polycristallines dispersées dans l'hexane. Dans ce cas, le chemin optique utilisé est de 0,5 mm.

La figure 3.7 présente un exemple de carte obtenue par ce type d'expérience représentant ainsi différents processus de dynamique. Immédiatement après l'impulsion

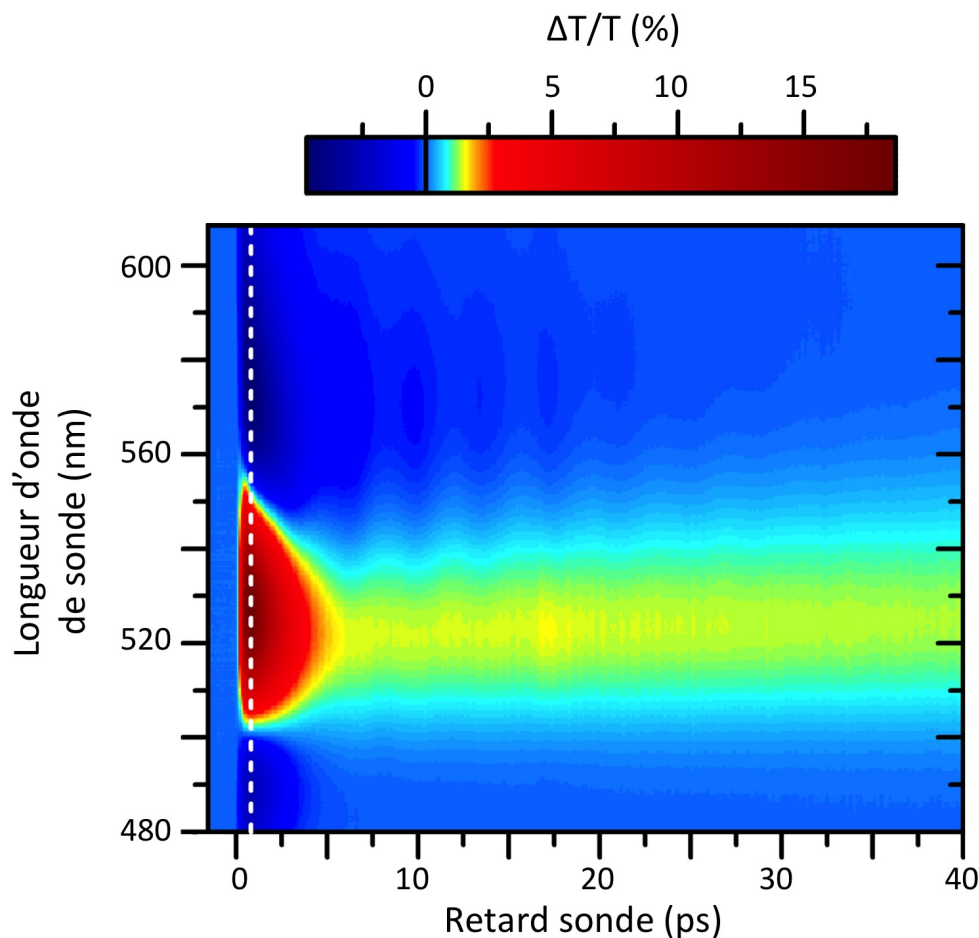


FIGURE 3.7 – Carte du signal de transmission différentielle d’une solution de nanocristaux d’or de 11,6 nm en fonction de la longueur d’onde et du retard temporel de la sonde. La longueur d’onde de pompe est de 400 nm.

laser, une forte amplitude du signal est observée dans la région spectrale de la résonance de plasmon. Ceci correspond à l’absorption de l’impulsion laser de pompe par le nuage électronique du nanocristal. Les électrons sont alors portés à une température supérieure à celle de l’état initial en quelques centaines de femtosecondes (Figure 3.6). Les électrons chauds vont ensuite se thermaliser en transférant leur énergie au réseau ionique du nanocristal (τ_{e-ph}). Ce processus se traduit par une décroissance exponentielle du signal de transmission différentielle seulement quelques picosecondes après l’impulsion laser. Ensuite, l’élévation de température du nanocristal induit une augmentation de son volume d’équilibre pour ensuite osciller autour de celui-ci. Ce dernier processus se traduit par une modulation du signal sous forme d’oscillations. Dans les parties 3.4 et 3.5, l’exploitation du signal obtenu par spectroscopie de transmission différentielle pour ces deux derniers processus sera traitée.

3.4 Transfert d'énergie au réseau : influence des défauts cristallins

Les courbes de la figure 3.8 (a) représentent une coupe de carte de transmission différentielle à 525 nm sur un domaine temporel court pour une population de nanocristaux monocristallins de 10,6 nm de diamètre. Le signal ainsi obtenu pour l'ensemble des échantillons disponibles, a été ajusté par la somme de la réponse due au dispositif expérimental ainsi que trois composantes exponentielles. Ces dernières représentent les processus d'interaction *électrons-électrons*, *électrons-phonons* et *phonons-phonons*. Afin de déterminer les constantes de temps τ_{e-ph} , relatives au transfert d'énergie au réseau cristallin, ce paramètre a été laissé libre lors des ajustements.

Les courbes présentées en figure 3.8 (a) concernent le même échantillon irradié en utilisant trois puissances de pompe différentes, les courbes y sont normalisées au niveau de leur maximum. On sait que dans un domaine de faible puissance de pompe, la constante de temps de couplage *électrons-phonons* est proportionnelle à la puissance du laser [150]. On peut aisément interpréter cela avec le modèle à deux températures dans lequel plus l'énergie injectée dans le nanocristal est importante plus la température des électrons est importante, conduisant ainsi à une augmentation du temps de couplage *électrons-phonons*. Le temps de couplage se définit de la façon suivante :

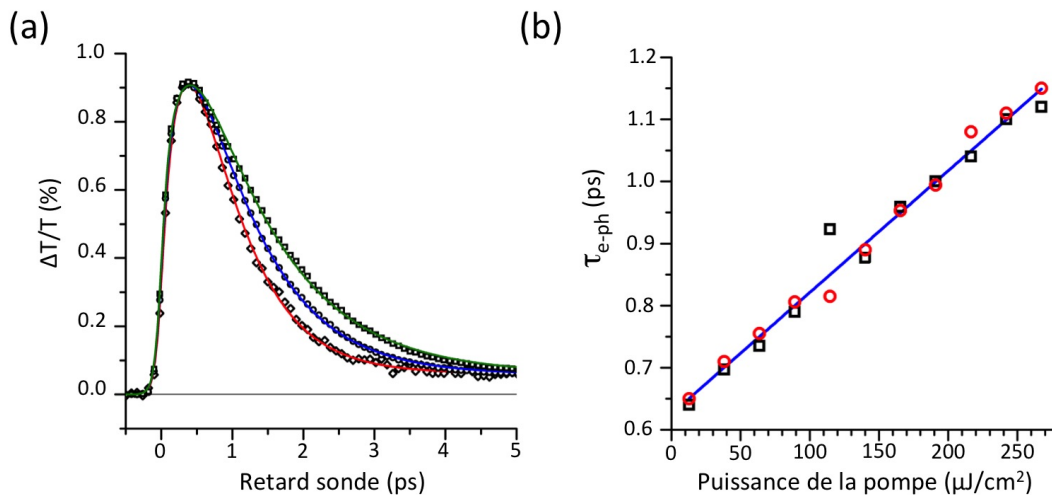


FIGURE 3.8 – Signal de transmission différentielle à une longueur d'onde de 525 nm en fonction du retard temporel de sonde (symboles) ainsi que leurs ajustements (courbes continues) pour trois puissances de pompe : 12,7 $\mu J.cm^{-2}$ (rouge), 140 $\mu J.cm^{-2}$ (bleu) et 267 $\mu J.cm^{-2}$ (vert) (a). Évolution des temps de couplage extraits des ajustements de (a) en fonction de la puissance de la pompe pour des nanocristaux mono (bleu) ou polycristallins (rouge) (b) de 10,6 nm.

$$\tau_{e^-/ph} = \frac{\gamma(T_0 + \Delta T)}{g} \quad (3.1)$$

où γ est la capacité thermique des électrons ($66 \text{ J.m}^{-3}.\text{K}^{-2}$ pour l'or [151]), T_0 la température ambiante, ΔT la différence de température induite par les impulsions laser et g la constante de couplage *électrons-phonons*.

Afin de déterminer si la présence de défauts cristallins dans les nanocristaux d'or induit des perturbations lors du transfert d'énergie des électrons au réseau cristallin, des mesures de temps de décroissance en fonction de la puissance du laser de pompe ont été effectuées. À l'aide de l'équation 3.1 et des données de ces expériences, la constante de couplage électrons-phonons des nanocristaux polycristallins et monocristallins a pu être déterminée. Ces résultats pour des nanocristaux de 10,6 nm sont présentés dans la figure 3.8 (b). On peut clairement voir que la présence de défauts cristallins ne perturbe pas la dynamique électrons-phonons étant donné que les données relatives aux mono- et polycristaux suivent la même relation linéaire, l'ajustement y est représenté en bleu. En extrapolant la relation linéaire jusqu'à une puissance de pompe nulle, une valeur de $\tau_{e^-/ph}$ de 625 fs est obtenue et permet de déduire une constante de couplage *électrons-phonons* (g) de $2,5 \cdot 10^{16} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$. Des expériences identiques ont été réalisées sur des nanocristaux de 7,7 nm de diamètre et montrent des résultats similaires. Cette valeur est proche de celle déduite dans le cas de film d'or ($(2 - 3,5) \cdot 10^{16} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$) [152, 153].

Néanmoins, il faut noter que ces résultats semblent contradictoires avec ceux reportés par l'équipe de Tung Tang *et al.* [45]. En effet, ces derniers ont déterminé une valeur de constante de couplage, pour des nanocristaux de 10,5 nm d'argent, quatre fois plus importante pour des polycristaux que pour des monocristaux, c'est-à-dire $(1,49 \pm 0,22) \cdot 10^{16} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ dans le cas de polycristaux et $(3,66 \pm 0,54) \cdot 10^{15} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ pour des monocristaux. Les auteurs justifient cette différence de valeur de g par une amélioration du transfert d'énergie au réseau grâce à la présence de défauts cristallins.

3.5 Effet de la nanocristallinité sur les oscillations acoustiques

Afin d'étudier le mode de vibration sphérique des nanocristaux d'or, le signal à temps court ainsi que le fond thermique ont été soustraits aux cartes de transmission différentielle. Un exemple de carte obtenue après ce traitement est présenté sur la figure 3.9. On peut observer une alternance périodique de bandes verticales traduisant la modulation du signal $\Delta T/T$ par le mode de vibration sphérique des nanocristaux. En effet, le transfert d'énergie au réseau cristallin a pour conséquence d'induire une dilatation thermique du nanocristal, qui va ensuite engendrer une vibration périodique

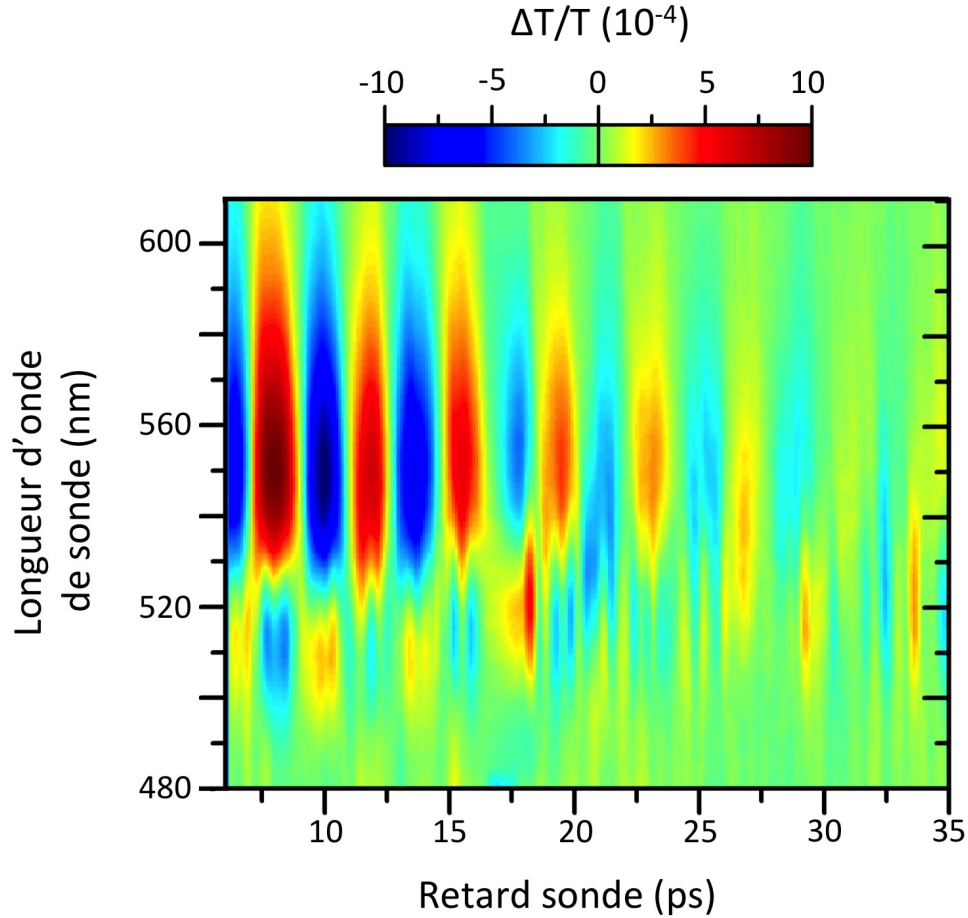


FIGURE 3.9 – Carte du signal de transmission différentielle, après soustraction du fond thermique, d’une solution de nanocristaux d’or de 11,6 nm en fonction de la longueur d’onde et du retard temporel de sonde. La longueur d’onde de pompe est de 400 nm.

et isotrope du volume des nanocristaux d’or.

Sur les figures 3.10 (a-b), l’évolution du signal de transmission différentielle est tracée en fonction du retard de sonde pour une longueur de sonde de 550 nm. La période (T_{00}) et le temps d’amortissement (τ_{00}) de ces modes de vibrations sphériques peuvent être déterminés en ajustant les variations de $\Delta T/T$ avec une fonction sinusoïdale amortie. L’amortissement de ces vibrations peut être de deux types [154] :

- Le premier est d’origine intrinsèque aux nanocristaux et correspond à la dissipation énergétique des nanocristaux vers l’environnement [155]. On parle alors d’amortissement homogène et il est de type exponentiel.
- Dans le cas de l’étude d’ensembles de nanocristaux comme ici, un déphasage des oscillations cohérentes provenant de la distribution de taille des nanocristaux est possible. En effet, chaque nanocristal ayant sa propre période d’oscillation, si l’ensemble est polydisperse les oscillations seront amorties rapidement. Cet amortissement est donc inhomogène et est défini par un terme de type gaussien.

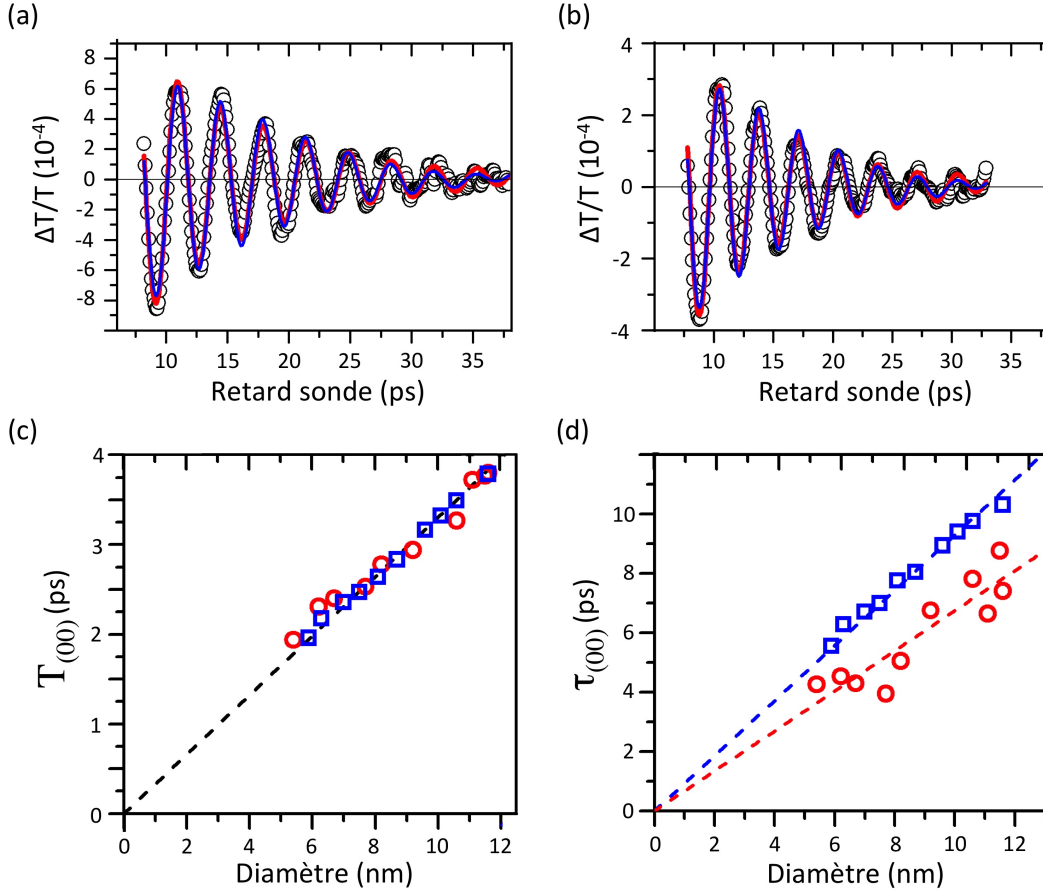


FIGURE 3.10 – Variation de l’amplitude du signal $\Delta T/T$ en fonction du retard de sonde pour des mono (a) et polycristaux (b) de 10,6 nm. Les courbes en trait continu représentent les ajustements des données expérimentales par une fonction sinusoïdale amortie par une décroissance exponentielle (rouge) ou gaussienne (bleu). Évolution des périodes d’oscillation en fonction des diamètres des nanocristaux (c) ainsi que les temps d’amortissement correspondants (d) pour des mono (bleu) et polycristaux d’or (rouge).

Les courbes en traits pleins des figures 3.10 (a-b) représentent les ajustements des données expérimentales définies par les deux fonctions suivantes :

pour un élargissement dû à un amortissement homogène (rouge) :

$$s(t) = Ae^{-t/\tau_{00}} \sin\left(\frac{2\pi t}{T_{00}} + \varphi\right) \quad (3.2)$$

pour un élargissement dû à un amortissement inhomogène (bleu) :

$$s(t) = Ae^{-t^2/\tau_{00}^2} \sin\left(\frac{2\pi t}{T_{00}} + \varphi\right) \quad (3.3)$$

où t est le retard sonde, A l’amplitude, τ_{00} le temps d’amortissement, T_{00} la période d’oscillation du mode sphérique et φ la phase. Les figures 3.10 (a-b) montrent que les données expérimentales peuvent être aussi bien ajustées avec l’une ou l’autre des fonctions définies par les équations 3.2 et 3.3. Dans ces conditions, un amortissement des

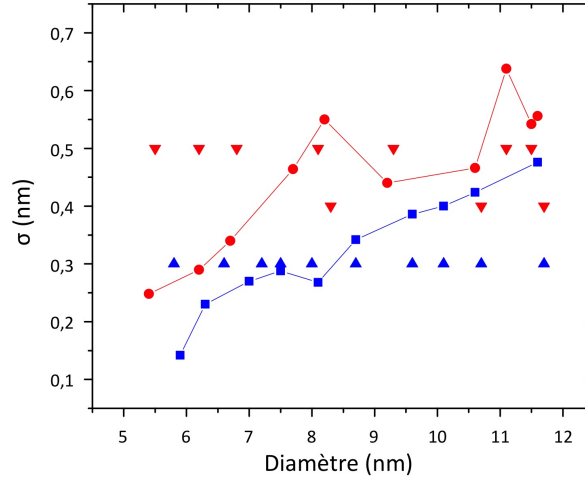


FIGURE 3.11 – Comparaison des écart-types des distributions de diamètre des échantillons de nanocristaux d’or obtenus par TEM (symboles non-liés) et par spectroscopie pompe-sonde (symboles liés) avec en bleu les monocristaux et en rouge les polycristaux.

oscillations purement inhomogène ne peut être considéré, ce qui corrobore les faibles dispersions de tailles des nanocristaux déduites par TEM (Figures 2.12 et 2.13). En effet, si les oscillations étaient uniquement amorties par un déphasage dû à la distribution de diamètre des nanocristaux, les écarts-types des dispersions de taille déduits des oscillations devraient être plus élevés que ceux provenant des analyses TEM. Les écarts-types peuvent être déterminés par spectroscopie en utilisant l’amortissement des oscillations de la façon suivante :

$$\sigma = \frac{DT_{00}}{\sqrt{2\pi\tau_{00}}} \quad (3.4)$$

Une comparaison des écarts-types obtenus par TEM et spectroscopie pompe-sonde est présentée figure 3.11. Les valeurs obtenues en microscopie sont quasi-constantes et situées entre 3 et 5 Å, ce qui est proche de la meilleure résolution spatiale de l’instrument qui est de 3,5 Å. Cependant, dans le cas des échantillons analysés en routine dans cette étude, on peut s’attendre à une résolution instrumentale moindre. Les distributions de taille déduites par TEM peuvent être considérées comme surestimées par cette technique. Il apparaît donc raisonnable de dire que l’amortissement des oscillations est essentiellement intrinsèque aux nanocristaux et ne reflète pas la distribution en taille des nanocristaux. Par conséquent, l’impact de la nanocristallinité sur les périodes (T_{00}) et les temps d’amortissement a été étudié en ajustant les données expérimentales avec l’équation 3.2. Ces résultats sont reportés sur les figures 3.10 (c-d) pour les monocristaux (bleu) et les polycristaux (rouge). Les périodes d’oscillations augmentent linéairement avec la taille du nanocristal, en accord des études précédentes [156, 157]. Cette dépendance linéaire en taille des périodes d’oscillation est prédite par la théorie

de Lamb [158]. Le coefficient de proportionnalité entre la période des oscillations et le diamètre des nanocristaux d'or dispersés dans le chloroforme est de 330 fs.nm^{-1} . Cette valeur de 330 fs.nm^{-1} , qui est proche de l'inverse de la vitesse longitudinale du son dans l'or massif, démontre que le module de Young des nanocristaux est proche de celui du massif. Cependant, aucun effet notable de la nanocristallinité n'a été observé sur les périodes T_{00} . Ce résultat est aussi en accord avec une étude effectuée précédemment au laboratoire sur la comparaison des périodes d'oscillation d'une taille de nanocristaux de cobalt de différente nanocristallinité [159]. De plus, des travaux théoriques prévoient aussi un très faible effet des défauts cristallins sur les périodes des modes de vibration sphériques contrairement aux modes quadripolaires [160, 161]. Cependant, un désaccord existe entre les présents résultats et ceux publiés par l'équipe de Yun Tang *et al.* ainsi qu'une étude sur des coquilles d'or menée par l'équipe de Rebecca J. Newhouse *et al.* [45, 62]. Ces deux études rapportent un écart de période entre poly et monocristaux d'au moins 15%. Néanmoins, aux vus des clichés TEM, la qualité des distributions de taille et de forme des nanocristaux peut être remis en cause, notamment pour les nanocristaux d'or creux, pouvant potentiellement fausser l'origine de cet écart de période.

Enfin, la figure 3.10 (d) montre que les polycristaux voient leur temps d'amortissement réduit par rapport aux monocristaux. Ceci se traduit par une différence de facteur de qualité (Q) défini comme :

$$Q = \pi \frac{\tau_{00}}{T_{00}} \quad (3.5)$$

Les polycristaux ont donc un facteur de qualité $Q \simeq 6$ alors que ce dernier a une valeur de $Q \simeq 9$ dans le cas des monocristaux. La présence de défauts cristallins a pour effet d'amortir les oscillations du mode sphérique car les macles jouent le rôle de centres de diffusion de phonons acoustiques. Cet effet de diffusion doit avoir pour conséquence de transférer plus rapidement l'énergie au milieu environnant dans le cas de polycristaux.

3.6 Conclusion

Les résultats de ce Chapitre décrivent l'évolution des propriétés d'absorption optique de nanocristaux d'or au cours de leurs synthèses. Ils ont permis de comprendre le facettage des nanocristaux lié à l'environnement gazeux de la synthèse. Ensuite, l'étude de trois types de réponse des nanocristaux d'or selon leur nanocristallinité : l'amortissement de la résonance de plasmon de surface, le couplage *électrons-phonons* ainsi que le mode de vibration sphérique de ces derniers a été menée. En effet, le taux de collisions électroniques peut se mesurer par l'intermédiaire de l'élargissement des bandes plasmon des différentes populations de nanocristaux. De plus, la gamme de

taille des nanocristaux disponible a permis d'estimer une différence de temps d'amortissement électronique intrinsèque de 20% selon la nanocristallinité. Cet élargissement est lié à la présence de macles dans les nanocristaux perturbant ainsi l'oscillation collective des électrons impliqués dans la résonance de plasmon de surface. Ces échantillons ont ensuite été étudiés par spectroscopie non-linéaire. De cette façon, la dynamique du couplage électrons-phonons à temps court ainsi que leur mode de vibration acoustique isotrope ont pu être sondés. Aucun effet des macles n'a été décelé sur la constante de couplage (g) électrons-phonons ainsi que sur les périodes d'oscillation du mode sphérique. Cependant, la présence de défauts cristallins réduit le temps d'oscillations cohérentes des nanocristaux, induisant, probablement, un meilleur transfert d'énergie à l'environnement. Comme suite à ces travaux, il serait alors intéressant d'envisager deux autres voies d'investigation. La première consisterait à utiliser des populations de nanocristaux de plus grands diamètres moyens mais avec le même écart-type pour ainsi atteindre des polydispersité très faibles et donc augmenter la contribution de l'amortissement homogène. La deuxième perspective est l'étude par spectroscopie d'objets uniques dans le but de déterminer le profil des bandes de plasmon ainsi que les modes de vibration acoustiques.

Partie II

**Auto-assemblage de
nanocristaux d'or en réseaux
ordonnés à trois dimensions**

4

Supracristaux négatifs et transition *cfc/cc*

Lors de la ségrégation cristalline des nanocristaux, la formation spontanée de mésostructures ordonnées à l'interface air/toluène ainsi qu'en solution a été observée. Contrairement aux poudres formées en solution, qui sont *cfc*, les films présentent, en plus d'un assemblage de nanocristaux *cfc*, une structure de type *cc*. L'étude décrite dans ce Chapitre concerne la formation de supracristaux négatifs à la surface des films interfaciaux. Ces structures sont formées par des inclusions de molécules de thiol libres lors de l'auto-assemblage des nanocristaux. Elles sont représentées par une image négative d'octaèdre tronqué. De plus, la présence de réseau *cc* est expliquée par la diffusion des molécules de dodécane-thiol libre des supracristaux négatifs vers le réseau mésoscopique, induisant ainsi une déformation de Bain de ce dernier.

4.1 Structures supracristallines cubiques

Avant de redisperser les supracristaux constitués de nanocristaux monocristallins pour élaborer les solutions de graines, leurs formations ont été étudiées, notamment pour les mésostructures interfaciales. En effet, il a été décrit auparavant qu'un film de nanocristaux se formait à l'interface toluène/air pendant le mécanisme de ségrégation cristalline (Figure 4.1 (a)) ainsi qu'un précipité en solution (Figure 4.1 (b)), tous deux de structure cubique.

Cependant, les analyses SAXS ont démontré que l'interface présente un mélange de structure *cc* et *cfc* alors que la poudre supracristalline est uniquement constituée d'une structure *cfc* [134, 136]. Le cliché SAXS, montré en figure 4.2 (a), présente une réflexion supplémentaire à celles correspondantes au réseau *cfc* (cercles noirs dans les agrandissements). Celle-ci est associée à la même distance interplanaire que pour les plans $\{111\}$ du système *cfc* cependant sa position laisse à penser à un réseau ou orientation cristalline différente. Plus d'informations sont obtenues en plaçant le film perpendiculairement au faisceau de rayons X. Le cliché de SAXS en transmission (Figure 4.2 (c)) présente alors de nombreux anneaux de diffraction. Comme le montre le profil d'intégration radiale de la figure 4.2 (d), les différents pics de diffraction sont indexés selon un mélange de structure *cfc* et *cc* avec les réflexions $\{111\}_{cfc}$ et $\{110\}_{cc}$ confondues

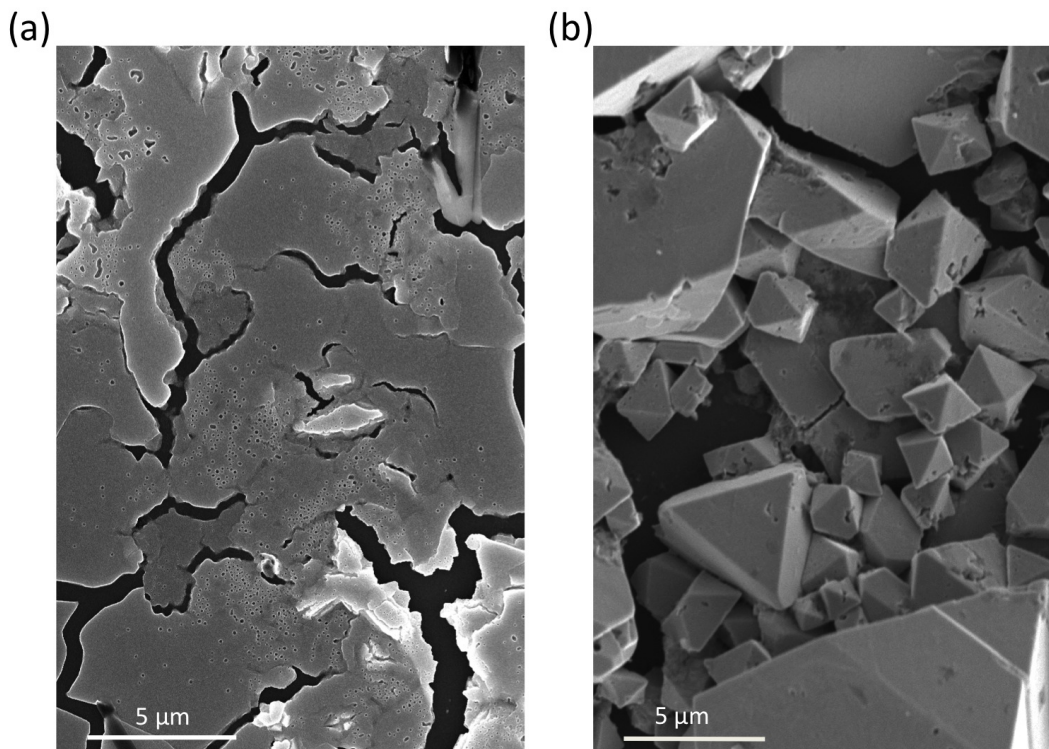


FIGURE 4.1 – Image MEB des supracristaux interfaciaux (a) ainsi que des supracristaux polyédriques précipités lors de l'assemblage spontané des nanocristaux d'or (b).

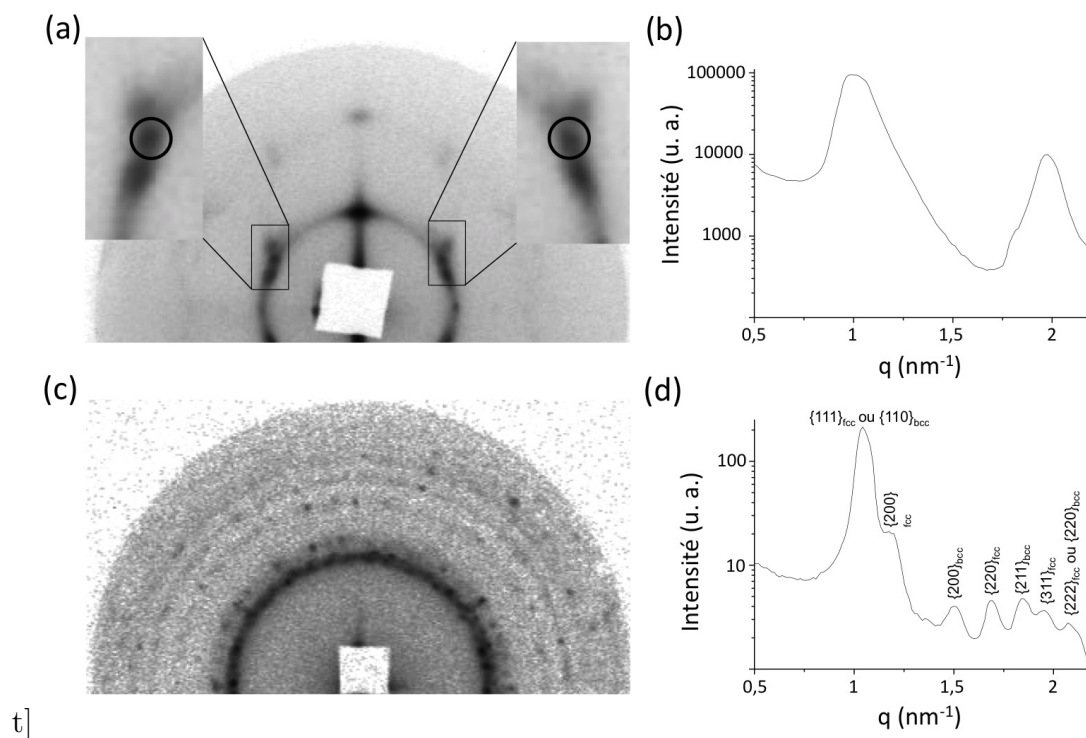


FIGURE 4.2 – Cliché de SAXS d'un film interfacial obtenu en incidence rasante en intensité logarithmique (a) ainsi que le profil azimuthal correspondant (b). Diffractogramme à 2D du même type de film en transmission (c). Intégration radiale de l'intensité de ce dernier en fonction du vecteur q (d).

sur la même position angulaire. Par ailleurs dans le cas des supracristaux précipités en solution, le même profil révèle une poudre supracristalline constituée uniquement d'une structure *fcc* (Figure 4.3). Cette différence de structure est inattendue de par le fait que les nanocristaux utilisés pour construire ces mésostructures proviennent de la même solution et ont donc des distributions de taille et nanocristallinité identiques [136].

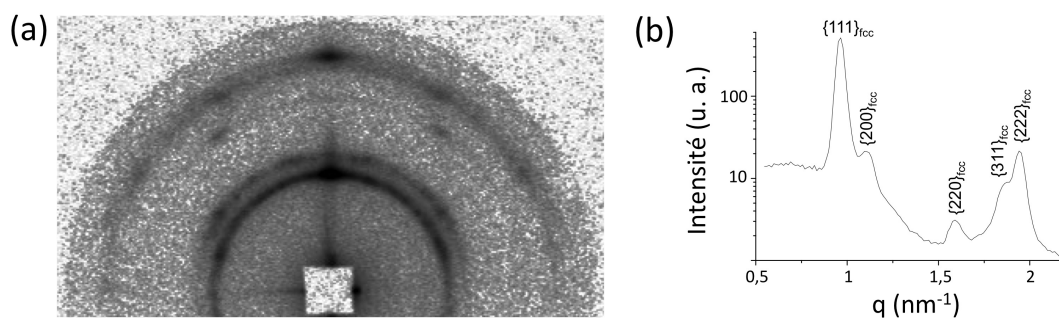


FIGURE 4.3 – Cliché de SAXS de supracristaux précipités en intensité logarithmique (a) ainsi que l'intégration radiale de l'intensité de ce dernier en fonction du vecteur q (b).

4.2 États de surface

Les images de MEB conventionnel de ces films (Figure 4.1 (a)) démontrent la présence de zones planes mais aussi de régions comprenant des cavités. Afin d'expliquer la présence de la structure cc dans le cas des supracristaux interfaciaux, une étude de microscopie électronique à balayage à haute résolution des surfaces de ces films a été réalisée. Comme le montre la transformée de Fourier de la figure 4.4 (a), les nanocristaux s'ordonnent selon un plan compact en surface, ce qui correspond à l'orientation $[111]_{cfc}$ déduite par SAXS. Cependant, ce type d'arrangement ne peut expliquer l'orientation $[110]_{cc}$ des supracristaux révélée par les clichés de SAXS. La figure 4.4 (b) présente les cavités situées sur certaines régions de ces films. On peut noter que celles-ci sont des cavités de surface et ne traversent pas le film dans toute son épaisseur.

Afin d'estimer la longueur de cohérence des grains supracristallins et de vérifier si ces inclusions perturbent l'auto-assemblage des nanocristaux d'or, une analyse de plusieurs clichés de MEB à haute résolution par transformée de Fourier a été effectuée sur différentes zones d'un morceau de film. Cette analyse est présentée en figure 4.5. Il apparaît que les zones ne possédant pas de cavités ont des longueurs de cohérence pouvant dépasser $20 \mu\text{m}$. Comme le montre les clichés de transformée de Fourier de la figure 4.5 (b), le grain supracristallin présente au maximum une désorientation latérale

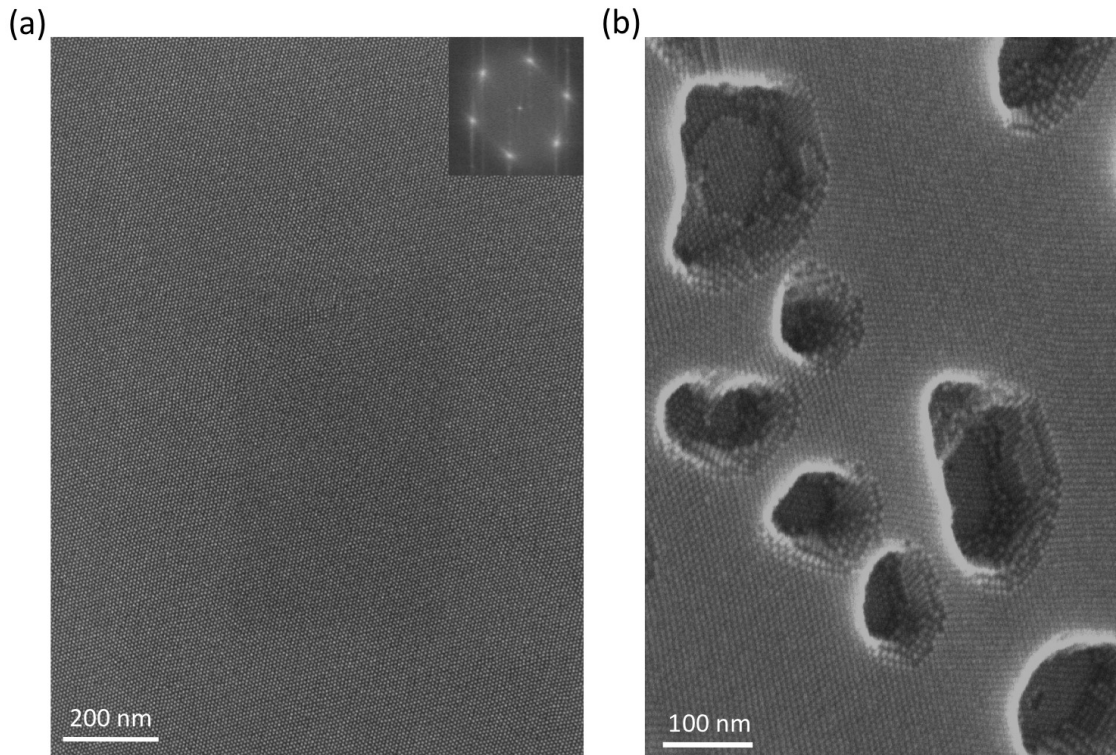


FIGURE 4.4 – Images de MEB à haute résolution d'une surface plane d'un supracristal interfacial (a) ainsi que d'une zone comprenant des cavités (b).

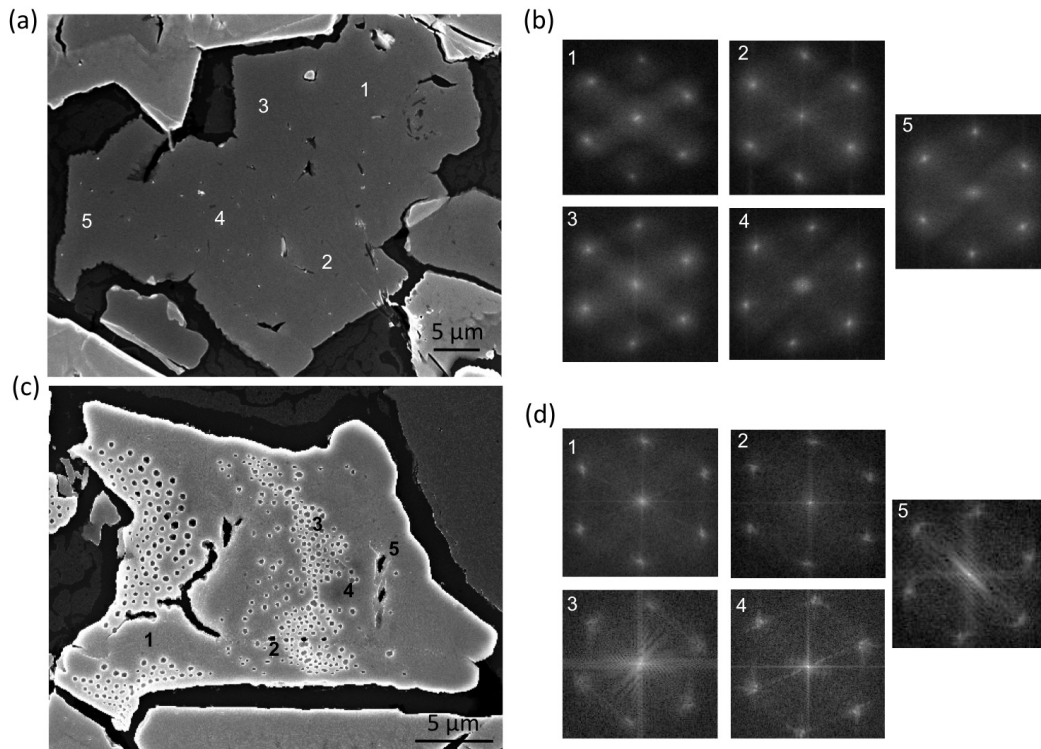


FIGURE 4.5 – Cliché de MEB d'un morceau de film plan (a) avec les transformées de Fourier correspondantes aux zones numérotées (b). Cliché de MEB d'un morceau de film comportant des cavités en surfaces (c) avec les transformées de Fourier correspondantes aux zones numérotées (d). Figure issue de la référence [162].

de 5° du réseau de nanocristaux. Pour comparaison, la même analyse a été effectuée sur un grain présentant des cavités et différentes zones plus ou moins proches de ces cavités ont été sondées (Figure 4.5 (c-d)). Le taux de désorientation du réseau de nanocristaux est comparable à celui observé sur la figure 4.5 (a-b).

À ce point de l'étude, on peut conclure que ces cavités n'influent pas sur l'orientation des grains supracristallins (en formant des joints de grain) et ne réduisent donc pas la longueur de cohérence de ces derniers. Seule la présence de craquelures délimite l'aire d'un grain supracristallin.

4.3 Morphologie et orientations des inclusions

La figure 4.6 (a) présente un cliché de microscopie d'une zone dense en cavités. En première observation, on peut noter que ces cavités sont facettées. De plus, celles-ci présentent une orientation commune avec le réseau de nanocristaux. Cet accord entre l'orientation des cavités et le réseau de nanocristaux explique en quoi la présence de cavités ne réduit pas la longueur de cohérence. La profondeur des cavités a été estimée par MEB à haute résolution entre 8 et 10 couches de nanocristaux. Cette profondeur est similaire d'une cavité à l'autre sur un ensemble comme celui décrit par la figure

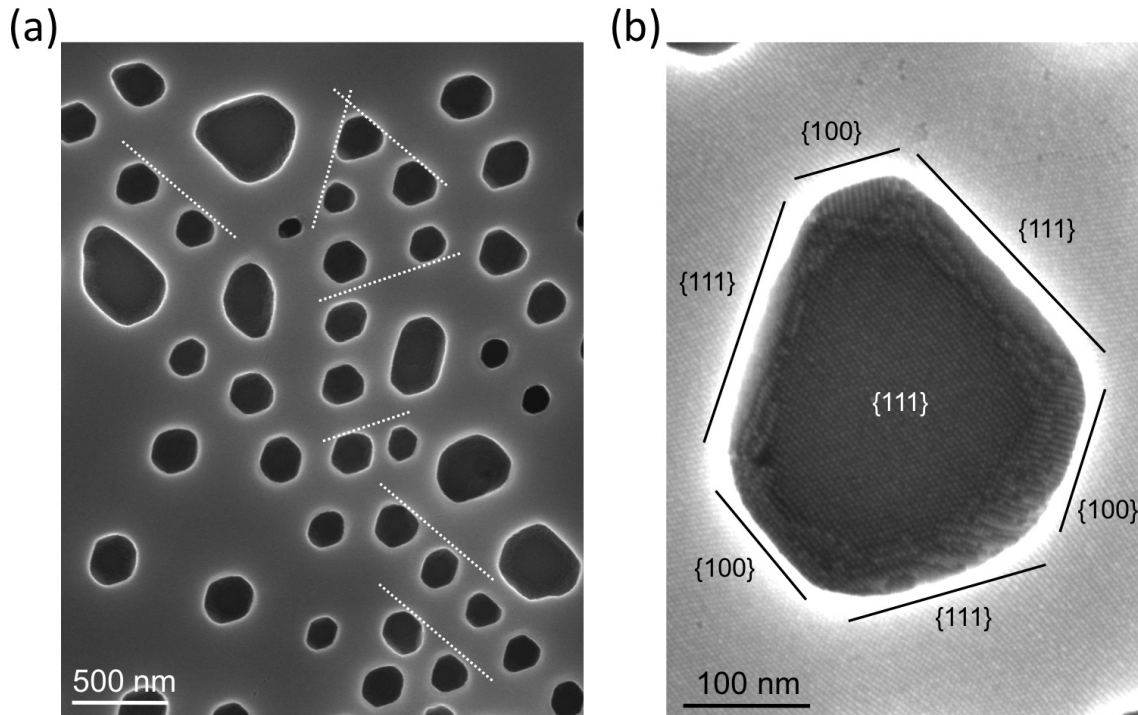


FIGURE 4.6 – Cliché de MEB d'une zone de film supracristallin comportant des cavités polyédriques (a) ainsi qu'un cliché à haute résolution d'une cavité (b). Figure issue de la référence [162].

4.6 (a). Grâce au cliché de la figure 4.6 (b), chaque plan supracristallin constituant une cavité a pu être indexé. Les surfaces internes qui forment les côtés de la cavité sont inclinées par rapport au plan du film et sont constituées de 3 plans $\{111\}$ et de 3 plans $\{100\}$. Le plan du fond de la cavité est le même que celui de la surface des films supracristallins, $\{111\}$. On peut aussi noter que les parois $\{100\}$ présentent une plus petite aire que celles qui sont compactes.

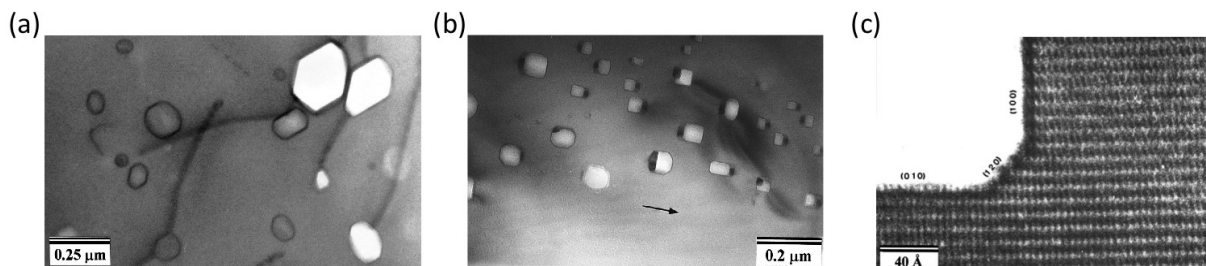


FIGURE 4.7 – Cristaux négatifs dans un échantillon de quartz provenant de Toscane du Sud, Italie (a). Cristaux négatifs dans une olivine provenant de Tenerife, Espagne, la flèche représente la direction $[100]$ (b), ainsi qu'un cliché haute résolution correspondant (c). Figure issue de la référence [163].

Finalement, ces cavités peuvent être représentées par l'image négative d'un octaèdre tronqué imparfait. Ce type de cristaux négatifs est surtout connu en minéralogie. Lors de la formation de minéraux, des fluides peuvent créer des inclusions facettées dont les parois sont les plans les plus stables du matériau en question, comme le montre la figure 4.7 [163]. Dans le cas présent, ce sont donc des supracristaux négatifs qui sont créés. La présence de ces supracristaux négatifs n'a été observée que sur les films interfaciaux et non sur les poudres polyédriques.

4.4 Déformations du réseau de nanocristaux

À un agrandissement spécifique, il est possible de créer des figures de moiré en MEB à haute résolution sur la surface des films supracristallins. Le moirage résulte d'interférences dues à une décorrélation entre deux réseaux. Il existe deux façons de créer ces dernières :

- La première consiste à superposer deux réseaux avec la même orientation mais ayant un pas légèrement différent, comme présenté dans la figure 4.8 (a). Dans ce cas, la période entre deux franges de moiré (P) s'exprime de la manière suivante :

$$P = \frac{p^2}{\delta p} + p \quad (4.1)$$

avec p le plus petit pas des deux réseaux et δp la différence de pas. On peut noter qu'une petite variation de pas engendre un fort déplacement des franges de moiré.

- La deuxième condition, représentée dans la figure 4.8 (b), concerne la superposition de réseau de même pas mais avec une légère désorientation entre eux. La

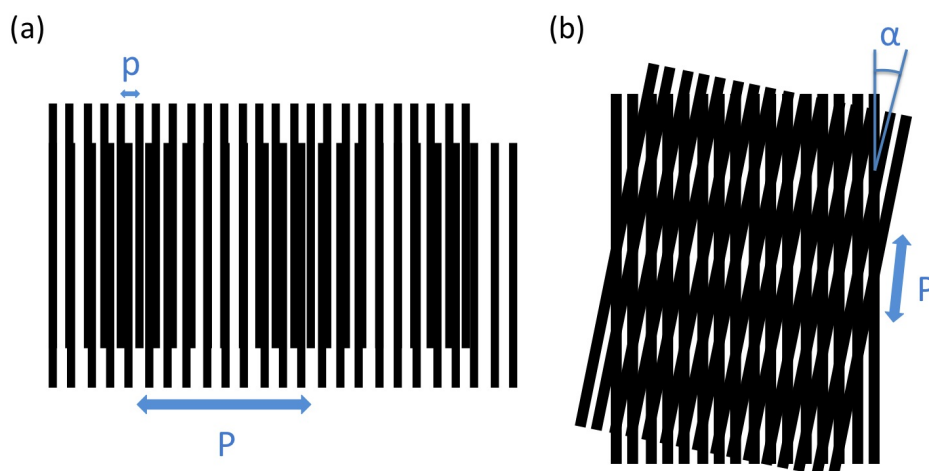


FIGURE 4.8 – Superposition de deux réseaux de lignes d'espacement différents (a) ainsi que deux autres identiques désorientés d'un angle α (b).

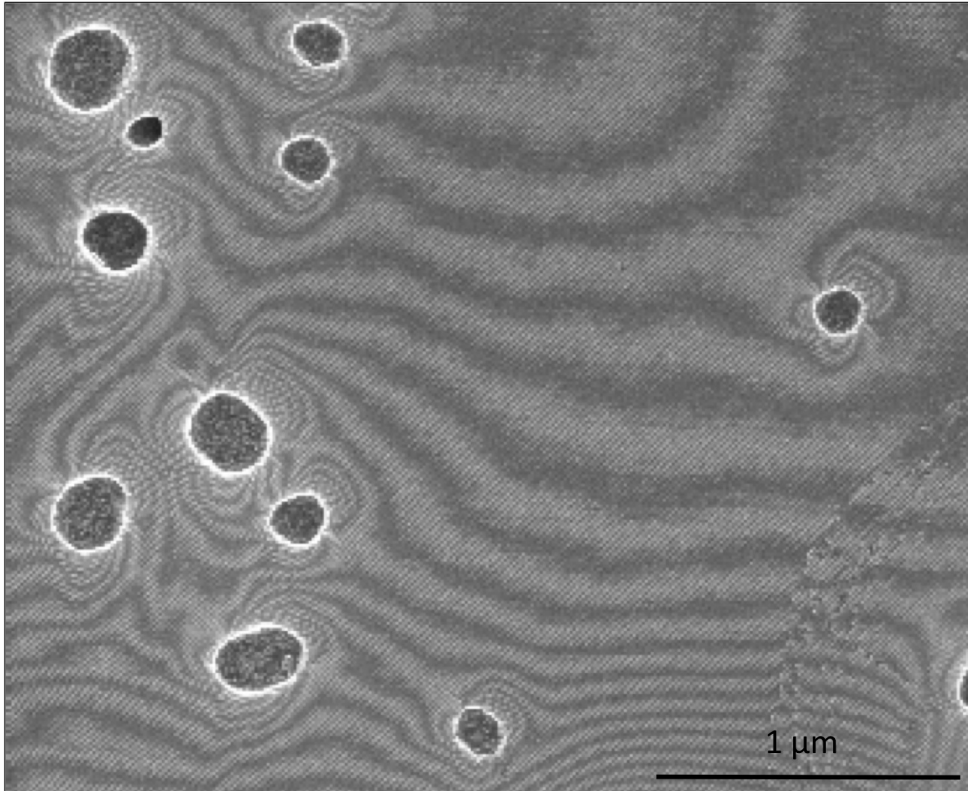


FIGURE 4.9 – Cliché de MEB à haute résolution d’un film supracristallin d’un facteur de grandissement de $\times 20\,000$ et d’une dimension de 640×480 pixels. Figure issue de la référence [162].

période des moirés peut alors s’écrire :

$$P \approx \frac{p}{\alpha} \quad (4.2)$$

De la même façon que dans la première condition, la période des moirés est très influencée par une faible désorientation angulaire. Ceci permet de déceler une faible déformation des réseaux.

Ici, les deux réseaux créant les interférences sont celui des nanocristaux ainsi que celui constitué des pas de balayage du faisceau électronique. Afin d’obtenir ces figures, il est nécessaire dans un premier temps de résoudre la position des nanocristaux à fort grandissement, et ensuite de revenir à un agrandissement plus faible comme présenté dans la figure 4.9, afin que les distances entre les points de balayage soient proches de celles des nanocristaux. De telles figures de moiré ont déjà été observées dans le cas de réseaux de nanocristaux et ont été notamment utilisées pour déterminer la longueur de cohérence de monocouche de nanocristaux ordonnés [164, 165]. Dans le cas présent, les figures de moiré ont été utilisées afin de visualiser la répartition des contraintes ou des déformations du réseau de nanocristaux. En effet, le pas de balayage du faisceau électronique étant constant, la seule déformation pouvant engendrer un changement

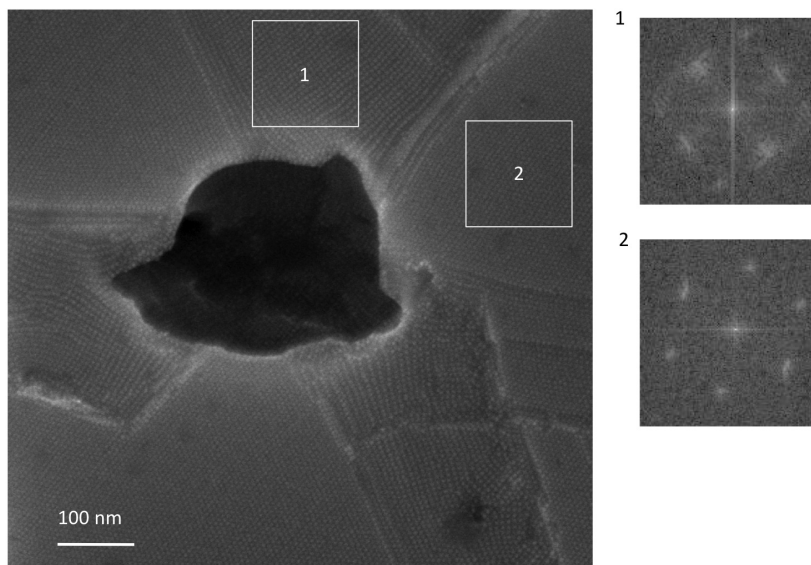


FIGURE 4.10 – Cliché de MEB à haute résolution d’une cavité présentant une déformation très importante ainsi que les transformées de Fourier correspondant aux zones expansées (1) et comprimées (2). Figure issue de la référence [162].

d’espacement entre les franges de moiré provient donc du réseau de nanocristaux d’or. On a donc considéré un seul grain de film supracristallin (une seule orientation) pour générer les moirés et éliminer la condition de la figure 4.8 (b). De cette manière, seule une modification de pas du réseau de nanocristaux peut changer l’espacement entre les franges. Les moirés visibles sur la surface plane du film sont espacés régulièrement et avec une grande période entre les franges. Cependant, dans les zones plus proches des cavités, les franges se resserrent ce qui démontre une variation des distances inter-nanocristaux. Ces observations indiquent donc que le champ de contrainte se concentre autour des cavités.

Afin de déterminer l’origine de ces distorsions de réseaux, différents clichés de MEB à haute résolution des cavités ont été réalisés. Sur certains clichés, comme celui présenté figure 4.10, on peut observer que le réseau de nanocristaux ne présente pas le même type de symétrie autour de la cavité. Cette déformation n’est pas isotrope mais distribuée sur trois zones autour de la cavité avec cette dernière comme centre de symétrie. De plus, les zones déformées sont alternées avec trois autres zones compactes. L’expansion des réseaux de nanocristaux induit une symétrie d’ordre deux de ces derniers, en cohérence avec la présence de plans $\{110\}_{cc}$ parallèles au plan du substrat confirmée par SAXS (Figure 4.2).

Dans les matériaux de structure cubique, la transition du système cfc vers cc , ou inversement, est souvent induite par la transformation de Bain. Cette transformation a été proposée pour expliquer la formation de martensite dans les aciers [166]. Depuis, elle est beaucoup utilisée comme modèle de transition de phase dans les systèmes

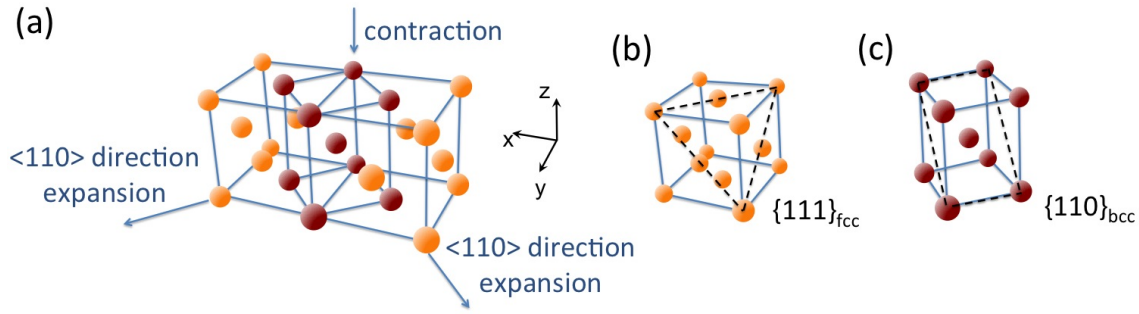


FIGURE 4.11 – Description de la déformation de Bain (a) avec en jaune la structure *cfc* et en rouge la structure *cc* ainsi que la représentation des plans parallèles dans les deux structures qui sont $\{111\}_{cfc}$ et $\{110\}_{cc}$ pour respectivement (b) et (c).

cubiques de la matière dure ou molle [167–169]. Cette déformation, représentée figure 4.11, est induite par une contrainte directionnelle sur les mailles du réseau. En effet, celle-ci est caractérisée par une contraction des mailles *cfc* selon leur axe $[100]$ ainsi qu’une expansion bi-axiale des axes $[110]$ (Figure 4.11 (a)). Cette modification de maille passe donc par une structure intermédiaire tétragonale centrée (*tc*) avant d’aboutir à la structure *cc*. Cette déformation est caractérisée par le parallélisme entre les plans compacts des deux structures. Ainsi, le plan $\{111\}_{cfc}$ (Figure 4.11 (b)) deviendra, après application des contraintes, le plan $\{110\}_{cc}$ (Figure 4.11 (c)). Cela est cohérent avec les informations obtenues en SAXS (Figure 4.2 (a)) ainsi qu’en MEB à haute résolution (Figure 4.10) où les plans $\{111\}_{cfc}$ et $\{110\}_{cc}$ sont parallèles.

À ce point de l’étude, il reste à déterminer l’origine de ces contraintes directionnelles permettant ainsi la déformation du réseau de nanocristaux d’or.

4.5 Discussion sur l’implication des molécules de thiols

Dans la section précédente, il a été défini que la plupart des cavités induisent des distorsions dans le réseau de nanocristaux d’or. Afin de déterminer l’origine de la formation de ces cavités, le rôle des molécules de dodécane-thiol a été étudié. En effet, ce ligand est utilisé en excès lors de la préparation de la solution colloïdale initiale et ce, même après lavage des nanocristaux [170]. De plus, il a été démontré par simulation de dynamique brownienne que l’un des mécanismes permettant l’auto-assemblage de nanocristaux d’or à l’interface toluène/air est rendue possible par la présence de cet excès de molécules de dodécane-thiol sur cette interface [136]. Dès lors, il est donc raisonnable de penser que la présence des cavités est corrélée avec celle du dodécane-thiol à l’interface toluène/air.

Afin de le démontrer, la concentration en thiol a été augmentée pour atteindre 0,2

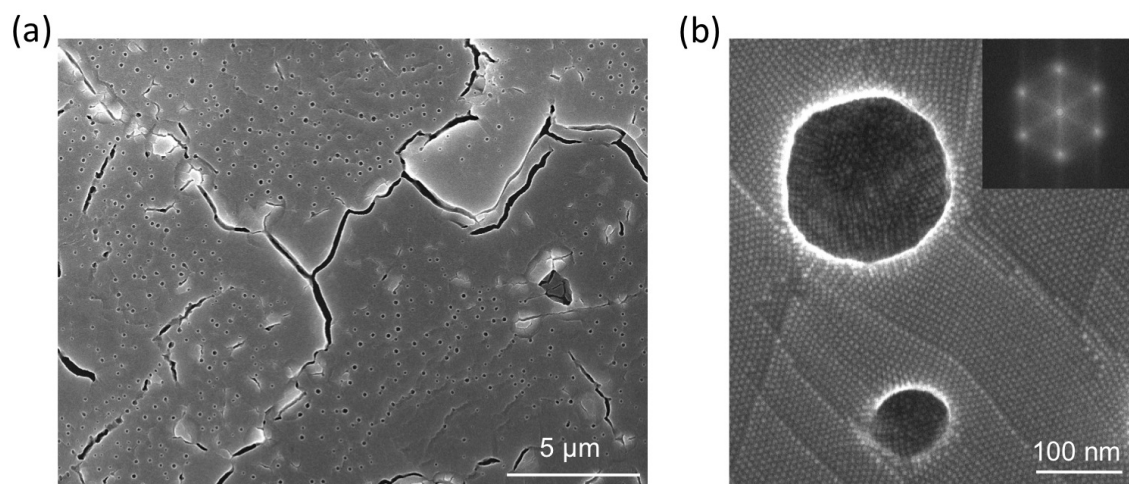


FIGURE 4.12 – Surface d'un film supracristallin synthétisé en présence d'un excès de dodécane-thiol (a). Cliché MEB à haute résolution d'inclusions de surface de ce film ainsi que la transformée de Fourier rapide d'une zone d'arrangement compact de nanocristaux.

mol.L⁻¹ dans la solution de nanocristaux d'or; le même protocole de formation des supracristaux a ensuite été reproduit. Les films supracristallins résultant de cette expérience sont présentés figure 4.12. Il n'est plus possible de retrouver des zones planes sans cavités comme précédemment (Figure 4.4 (a)), ce qui indique un nombre de cavités beaucoup plus important en présence d'un excès de thiol (Figure 4.12 (a)). Les clichés de MEB à haute résolution ainsi que leurs transformées de Fourier respectives démontrent que les nanocristaux d'or sont toujours ordonnés (Figure 4.12 (b)). La forme des cavités n'est plus aussi facettée qu'auparavant. Néanmoins, on peut noter que des distorsions sont toujours présentes dans le réseau de nanocristaux. Le cliché de SAXS de la figure 4.13 confirme l'ordre des nanocristaux à trois dimensions, mais aussi le mélange *cf*c et *cc* comme le confirme la présence de réflexions additionnelles par rapport à celles de la structure *cf*c.

En augmentant la longueur de la chaîne alkyl des molécules de thiol, il est possible d'augmenter leur cohésion afin d'induire leur cristallisation et de pouvoir observer leurs agrégats en microscopie électronique. Une expérience similaire à celles décrites précédemment a donc été réalisée en remplaçant les molécules de dodécane-thiol par de l'hexadécane-thiol afin de tirer parti de leur chaînes alkyl plus longues et leur température de fusion plus élevée. Un cliché de MEB des films obtenus est présenté en figure 4.14 (a). Ces derniers sont similaires à ceux obtenus dans le cas du dodécane-thiol en fort excès. Ils présentent également un nombre important de cavités mais contrairement au cas précédent, les nanocristaux ne s'ordonnent pas à longue distance (Figure 4.14 (b)). D'autre part, la présence de matière organique dans chaque cavité du film (Figure 4.14 (b)) a été observée de manière systématique. Ainsi les molécules de thiols

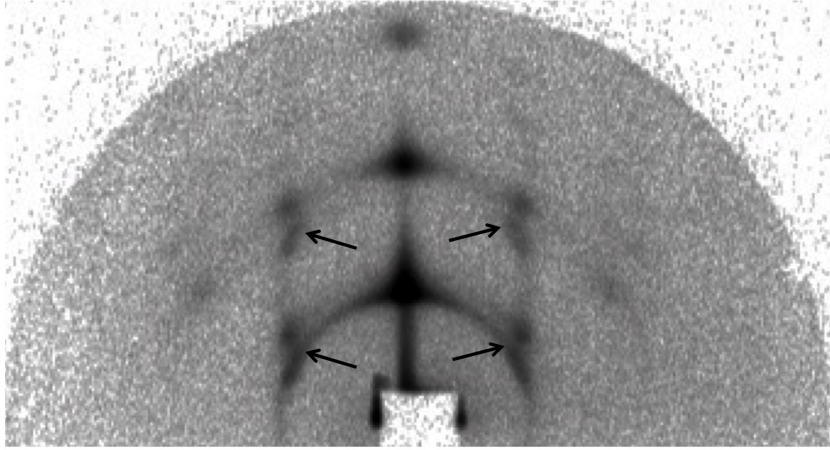


FIGURE 4.13 – Cliché de SAXS en intensité logarithmique d’un film de nanocristaux d’or auto-organisés en présence d’un excès de dodécane-thiol.

sont bien à l’origine de la formation des inclusions. Cette étude permet donc de conclure que la présence de cavités est due à la présence de molécules de dodécane-thiol libres à l’interface toluène/air pendant la formation des supracristaux.

La figure 4.15 présente le mécanisme proposé pour la formation de ces supracristaux négatifs ainsi que la transition *cfc* vers *cc* qu’ils induisent dans le réseau de nanocristaux d’or. Celui-ci comprend deux étapes principales :

- La première repose sur la formation d’une couche de Gibbs de molécules de thiol à l’interface toluène/air (Figure 4.15 (a)). Il a été démontré par simulations de dynamique brownienne que cette couche de Gibbs permet l’adsorption des nanocristaux sur l’interface liquide/air [136]. Grâce à leur faible distribution de tailles, les nanocristaux d’or créent une structure ordonnée même en solution.

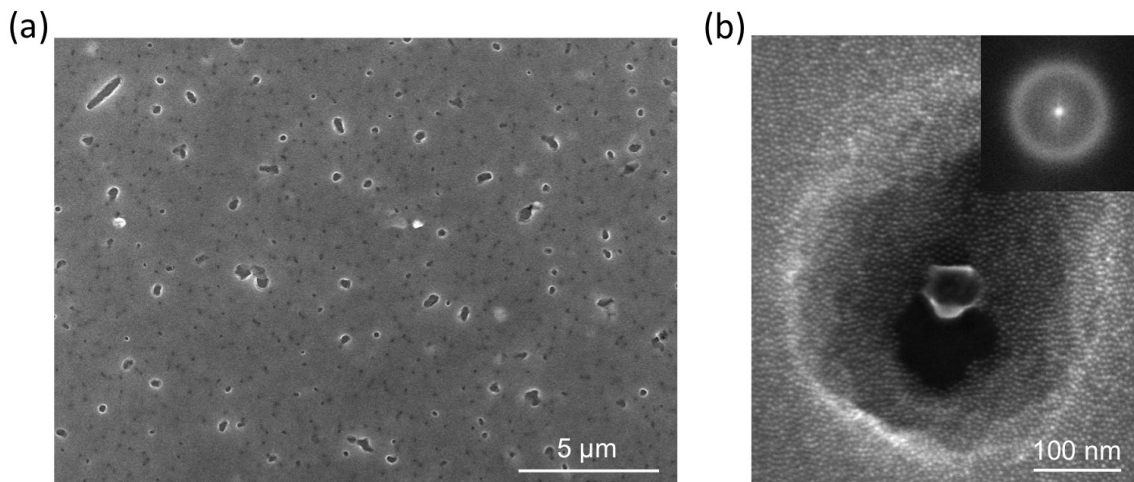


FIGURE 4.14 – Surface d’un film supracristallin synthétisé en présence d’un excès d’hexadécane-thiol (a). Cliché MEB à haute résolution d’une inclusion de surface de ce film ainsi que la transformée de Fourier d’une zone de nanocristaux auto-assemblés.

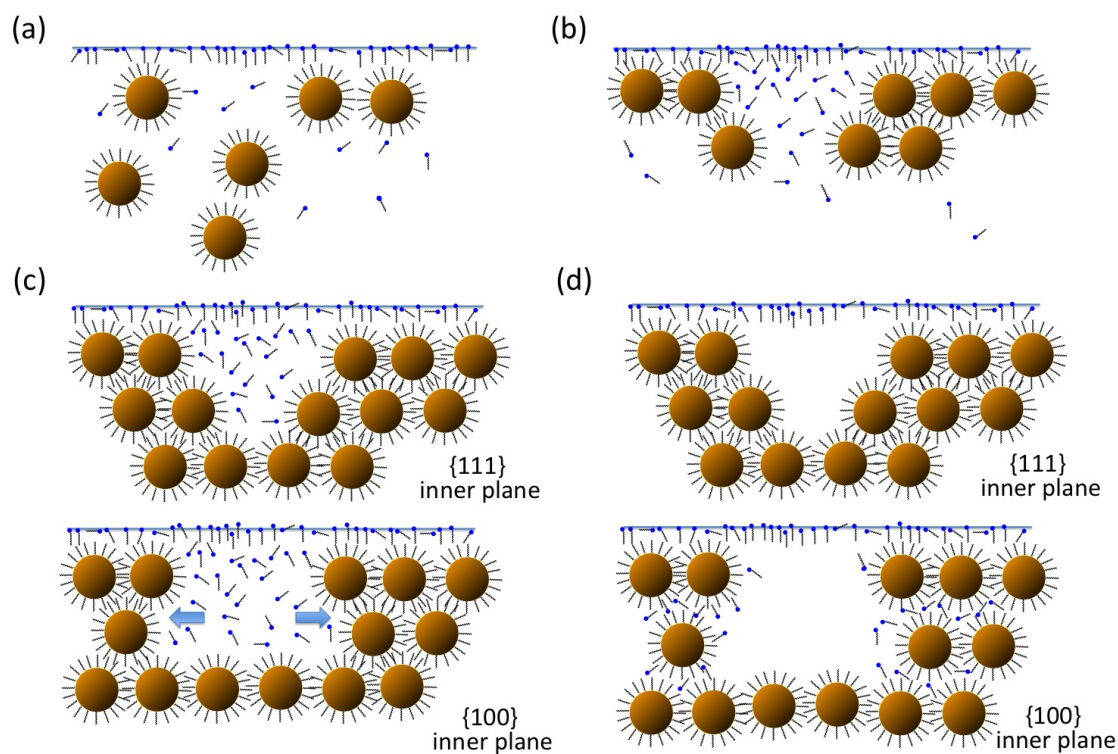


FIGURE 4.15 – Mécanisme proposé pour la transition de *cfc* en *cc* dans les films supercristallins interfaciaux. Schéma de la formation des inclusions de surface (a-b) et ensuite la transformation de Bain dans le réseau de nanocristaux à l'aide de la diffusion du dodécane-thiol (c-d). Figure issue de la référence [162].

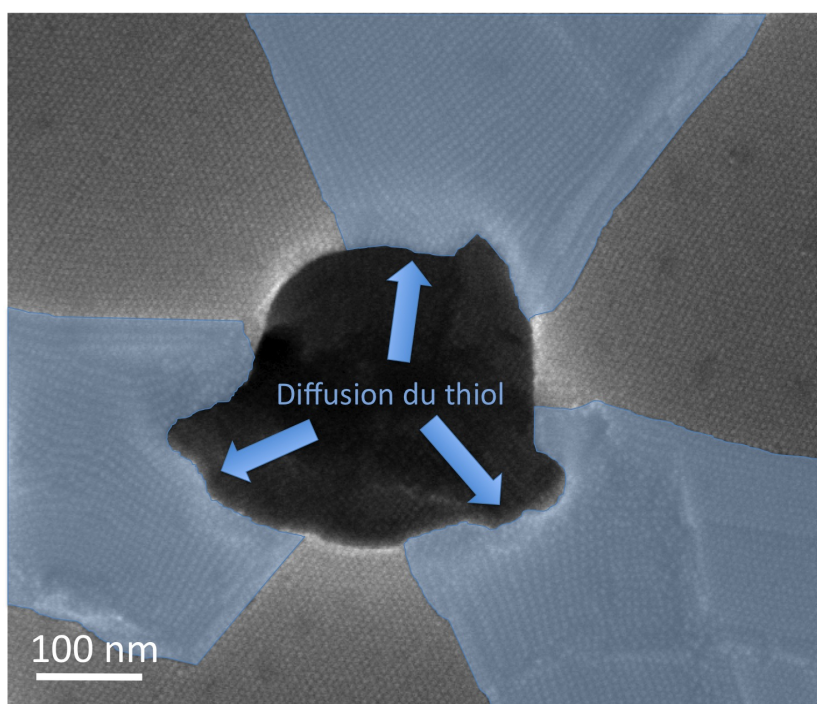


FIGURE 4.16 – Superposition en bleu des zones de diffusion de dodécane-thiol sur le cliché de la figure 4.10.

Lors de la formation de ces supracristaux, des molécules de thiol se trouvent piégées sous forme d'agrégats entre l'interface et le supracristal (Figure 4.15 (b)).

- Ces inclusions organiques forment ainsi les supracristaux négatifs avec pour forme un octaèdre tronqué présentant des facettes internes de type $\{111\}$ et $\{100\}$. La bonne affinité entre les molécules de dodécane-thiol libres et celles fixées sur les nanocristaux d'or permet la diffusion de celles-ci à l'intérieur du réseau de nanocristaux. Cependant, l'écart entre les nanocristaux plus petit dans un plan $\{111\}$ que dans un plan $\{100\}$ privilégie une diffusion au travers de ce dernier (Figure 4.15 (c)). De cette manière, la diffusion du dodécane-thiol est anisotrope et est dirigée par la compacité des facettes intérieures des supracristaux inverses. Ceci explique pourquoi l'expansion du réseau s'effectue autour des inclusions avec un axe ternaire en son centre. Ainsi, les zones du réseau de nanocristaux d'or expansé représentent les zones où la transformation de Bain a eu lieu et donc de structure *cc* (Figure 4.15 (d)).

4.6 Conclusion

Dans ce Chapitre, les supracristaux formés pendant la ségrégation cristalline et composés de nanocristaux d'or monocristallins ont été étudiés. La présence d'une monocouche de Gibbs de molécules de thiols à l'interface toluène/air permet le piégeage et l'auto-assemblage des nanocristaux d'or sur cette interface. Cependant, il a été montré que ces molécules de dodécane-thiol libres se retrouvent piégées dans le réseau de nanocristaux et induisent des cavités en surfaces de ces films supracristallins. Celles-ci présentent des facettes internes constituées de plans de nanocristaux ordonnés. Ce sont des supracristaux négatifs avec comme image inverse l'octaèdre tronqué. Ces films supracristallins ont la particularité d'être constitués d'un mélange de structures cubiques (*cfc* et *cc*), alors que la poudre supracristalline formée simultanément en solution ne présente qu'une seule structure de type *cfc*. Il a aussi été démontré dans ce Chapitre que la présence de la structure *cc* est induite par la diffusion des thiols libres des inclusions dans certaines directions du réseau de nanocristaux. Cette diffusion est privilégiée au travers des facettes internes de type $\{100\}$. Par conséquent, le supracristal subit une expansion anisotrope autour des inclusions organiques. Cette expansion induit une déformation de Bain qui fait transiter la structure *cfc* vers *cc* du supracristal. Dans la littérature, la transition des mésostructures de type *cfc* vers *cc* s'argumente souvent par une augmentation du rapport (χ) de la longueur de chaîne alkyl des agents stabilisant sur le diamètre des nanocristaux d'or. Au travers de ce travail, il a été montré qu'il est possible d'obtenir, avec les mêmes nanocristaux (mêmes tailles, distributions, nanocristallinités), des structures mésoscopiques différentes. De plus, il a été mis en

évidence qu'une mésostructure *cc* de nanocristaux peut être stabilisée par déformation de son réseau.

5

Mélange colloïdale binaire

Une fois sélectionnés en nanocristallinité, les nanocristaux d'or de 5 nm sont mélangés à une solution colloïdale de nanocristaux de cobalt. Ces derniers sont synthétisés par décomposition thermique d'un précurseur organométallique en milieu coordinant. Les mésostructures déposées par évaporation de solution colloïdale binaire sont étudiées selon la nanocristallinité des nanocristaux d'or utilisés. Les supracristaux composés de monocristaux d'or présentent des surfaces de hauts indices de Miller. Un modèle d'hétéroépitaxie est proposé pour expliquer la stabilisation de ces surfaces. Ce modèle s'appuie sur des expériences ex-situ réalisées en laboratoire. Afin, d'obtenir des informations in-situ, l'évaporation de ces solutions colloïdales a ensuite été suivie par SAXS et WAXS sur la ligne de lumière D1 du synchrotron CHESS de l'université de Cornell. Cette étude a été réalisée en collaboration avec les Drs. Smilgies et Li du Wilson Synchrotron Laboratory.

5.1 Les nanocristaux de cobalt

5.1.1 Synthèse par dégradation thermique

Lors de ce travail, les deux types de nanocristaux d'or sont mélangés indépendamment selon leur cristallinité avec des nanocristaux de cobalt. Ceci dans le but d'obtenir des arrangements mésoscopiques entre les deux types de matériaux et ainsi d'étudier l'effet de la nanocristallinité d'or sur ces mésostructures.

Dans l'objectif d'obtenir des assemblages ordonnés, les nanocristaux de cobalt se doivent d'avoir une distribution de taille aussi fine que celle des nanocristaux d'or, afin de pouvoir les assembler en structure ordonnée. Pour cela, la synthèse par dégradation thermique d'un précurseur organométallique de cobalt, décrite par Puntero *et al.* en 2001 [171], a été utilisée pour préparer les nanocristaux de cobalt. Le principe de cette synthèse (en anglais "hot injection method") repose sur l'injection d'un précurseur de cobalt, ici l'octacarbonyl de dicobalt, dans un milieu coordinant chaud (180°C). Les agents passivants sont ici l'oxyde de trioctylphosphine et l'acide oléique. Cette procédure permet une phase de nucléation très rapide et décorrélée de celle de la croissance des nanocristaux comme pour la synthèse de nanocristaux d'or bruts décrite dans le Chapitre 2. Cependant, une sélection en taille est nécessaire pour affiner la distribution de taille des nanocristaux de cobalt. Comme le montre la figure 5.1, cette méthode permet d'obtenir des nanocristaux de cobalt avec une distribution en taille inférieure à 10%

Protocole de synthèse des nanocristaux de cobalt :

Dans un ballon, 0,1 g d'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) ainsi que 200 μL d'acide oléique sont mélangés à 15 mL de 1,2-dichlorobenzène (DCB). Le mélange est chauffé à reflux à 180°C sous atmosphère d'azote pendant 2 heures. Ensuite une solution de précurseur de cobalt est préparée en boîte à gants. 0,54 g d'octacarbonyl de dicobalt ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) sont dissous dans 3 mL de DCB à 50°C pendant 5 minutes. La solution de précurseur métallique est ensuite injectée rapidement dans le ballon à 180°C. Lors de l'injection un fort dégagement gazeux est observé, la couleur de la solution passe du brun foncé au noir. Après 2 heures de réaction à 180°C, la solution de nanocristaux est ensuite précipitée avec de l'éthanol en rapport volumique de 1/1. Les nanocristaux lavés sont ensuite redispersés dans le toluène et enfin sélectionnés en taille à l'aide de précipitations successives dans l'éthanol.

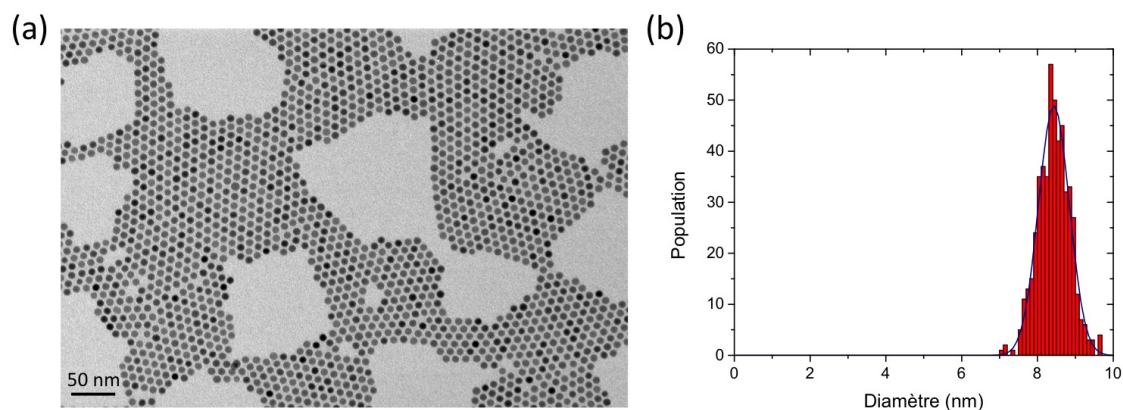


FIGURE 5.1 – Cliché de nanocristaux de cobalt obtenus par dégradation thermique d’octacarbonyle de dicobalt (a). Distribution de diamètre des nanocristaux de cobalt issus de ce type de synthèse (b).

5.1.2 La phase epsilon

Les nanocristaux de cobalt ainsi synthétisés cristallisent avec la structure ϵ qui est instable pour le même matériau à l’état massif. Celle-ci est iso-structurale à la phase du manganèse β et a été reportée pour la première fois par Dinega *et. al.* [172]. La maille cubique, de paramètre $a_\epsilon = 6,097\text{\AA}$, de cette structure est représentée en figure 5.2 (a). Elle contient 20 atomes de cobalt dont 12 de coordination 3 et 8 de coordination 2 et est donc non-compacte. La faible symétrie de la phase ϵ se retrouve dans le

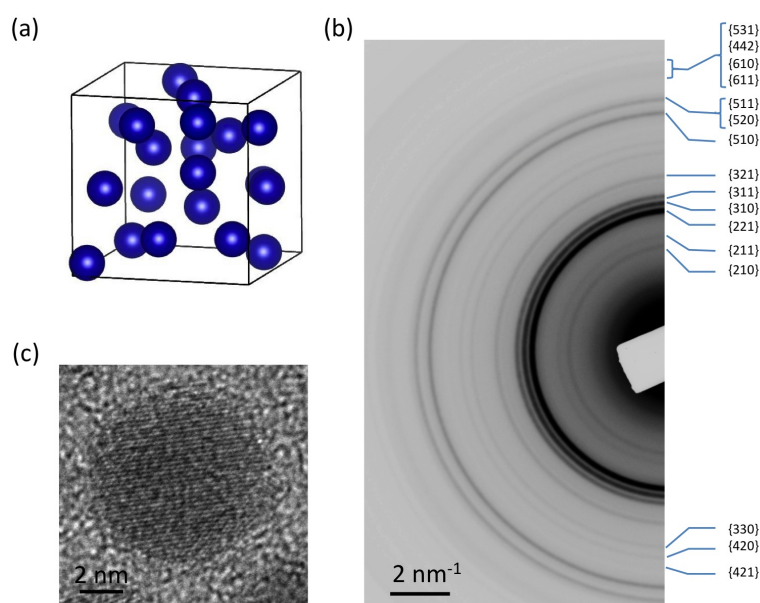


FIGURE 5.2 – Maille de la structure ϵ du cobalt (a). Cliché de diffraction électronique des nanocristaux de cobalt ainsi que son indexation avec une phase ϵ (b). Cliché de TEM à haute résolution d’un nanocristal de cobalt (c).

nombre important d'anneaux de diffraction présents sur le cliché de la figure 5.2 (b). La non-compacité de cette structure permet d'obtenir des nanocristaux essentiellement monocristallins comme le montre la cliché de TEM de la figure 5.2 (c). La présence de cette phase cristalline est rendue possible grâce à la stabilisation des nanocristaux par l'oxyde de trioctylphosphine. En effet, les auteurs ont mis en évidence l'importance de ce ligand puisqu'en le remplaçant par de l'acide oléique, la phase ε disparaît pour laisser place à la structure *cfc* du cobalt.

5.2 Le mélange colloïdale à distribution binaire

La faible dispersion de taille des nanocristaux de cobalt permet de les mélanger aux nanocristaux d'or afin de former des mésostructures ordonnées. Dans un premier temps, les deux solutions colloïdales d'or et de cobalt ont été mélangées avec un rapport de 2/1 pour respectivement les nanocristaux d'or et de cobalt. Comme précisé précédemment, les nanocristaux d'or de 5 nm utilisés sont soit poly- soit monocristallins afin d'étudier

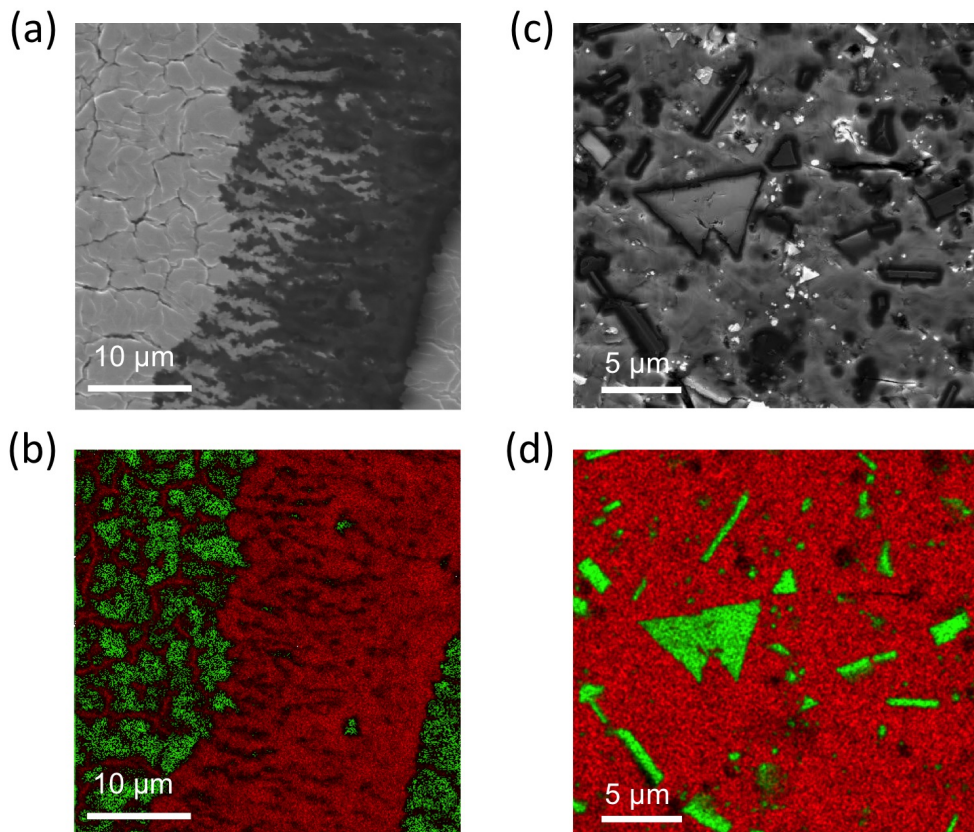


FIGURE 5.3 – Image MEB d'un mélange de nanocristaux de cobalt avec des polycristaux d'or (a) ainsi que la cartographie chimique élémentaire correspondante (b) avec le cobalt en rouge et l'or en vert. Image MEB d'un mélange de nanocristaux de cobalt avec des monocristaux d'or (c) ainsi que la cartographie chimique élémentaire correspondante (d).

Protocole de croissance de supracristaux par évaporation de solutions colloïdales binaires :

Les mélanges binaires sont constitués d'une suspension de nanocristaux de cobalt dispersés dans le toluène ainsi qu'une solution de nanocristaux d'or dispersés dans l'hexane. Chaque solution est amenée à une concentration de $6,7 \cdot 10^{17}$ nanocristaux.L⁻¹. Celles-ci sont ensuite mélangées avec un rapport volumique de 2/1 pour respectivement les nanocristaux d'or et de cobalt. Un carreau de silicium est immergé dans 200 μ L de cette solution colloïdale binaire. Afin de ralentir l'évaporation des solvants, le contenant de la solution est recouvert par un bécher retourné. L'évaporation s'effectue sous atmosphère inerte en boîte à gants afin d'éviter l'oxydation des nanocristaux de cobalt et dure environ 5 heures.

l'effet de la nanocristallinité sur ces assemblages binaires.

La figure 5.3 montre les dépôts obtenus après évaporation de la solution colloïdale binaire. D'après les cartographies chimiques, les supracristaux sont ségrégués en composition, quelle que soit la nanocristallinité des nanocristaux d'or utilisés. Aucune zone ne révèle la présence d'un mélange entre les deux différents nanocristaux (Figure 5.3 (b) et (d)). Cependant, une différence notable porte sur la morphologie des mésostructures, notamment celles constituées de nanocristaux d'or.

En effet, dans le cas des nanocristaux polycristallins, les deux types de matériaux forment des films qui s'interpénètrent (Figure 5.3 (a)). La figure 5.4 montre que les films d'or et de cobalt présentent des surfaces constituées de plans compacts de na-

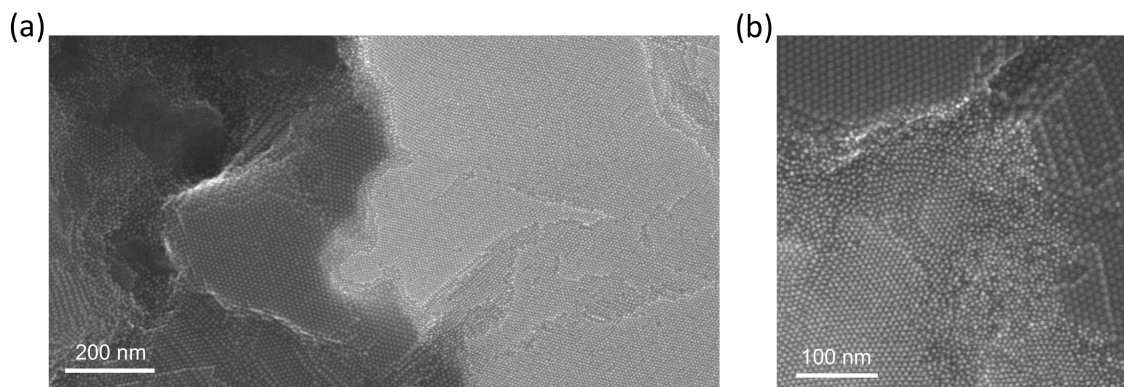


FIGURE 5.4 – Cliché MEB à haute résolution d'un mélange de polycristaux d'or et de nanocristaux de cobalt (a) ainsi qu'un fort agrandissement entre les deux films obtenus (b).

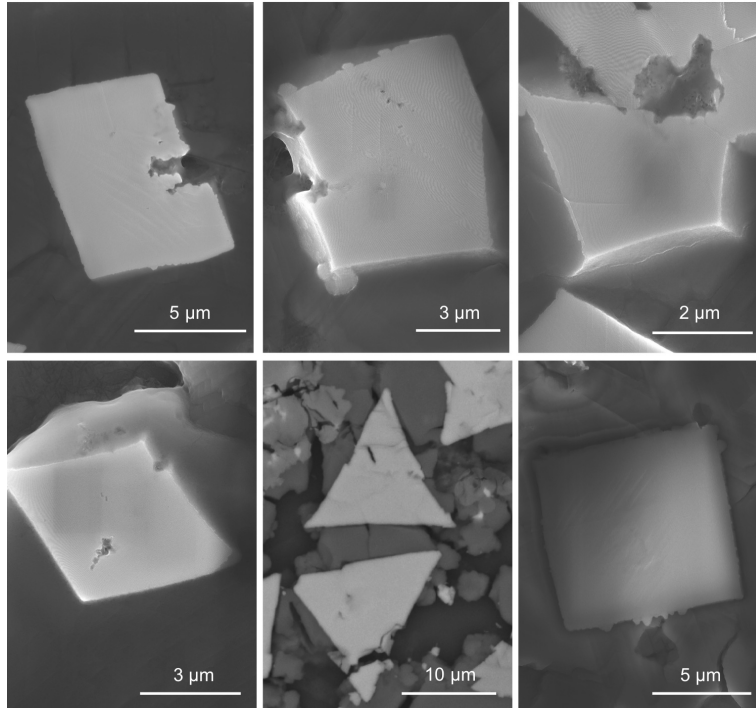


FIGURE 5.5 – Différentes formes de supracristaux d'or pris dans un film de nanocristaux de cobalt.

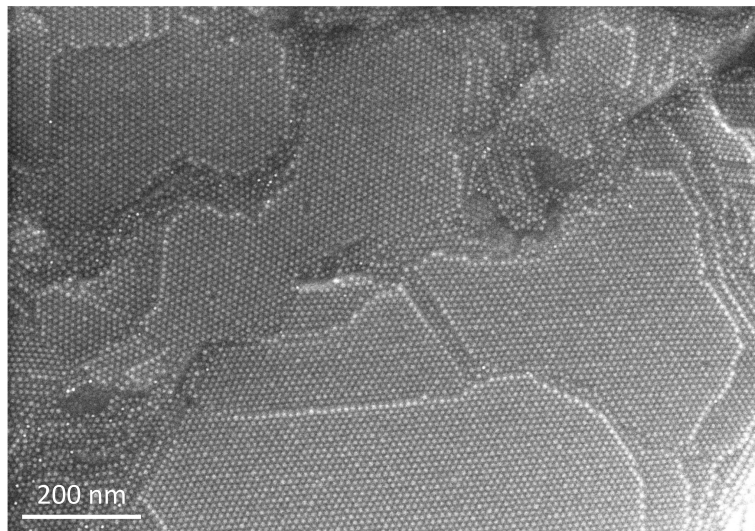


FIGURE 5.6 – Cliché à haute résolution d'organisation de nanocristaux de cobalt seuls.

nocristaux ordonnés avec des défauts. À fort grandissement (Figure 5.4), la zone de jonction entre les deux films présente une partie amorphe constituée d'un mélange entre les deux types de nanocristaux.

Dans le cas des monocristaux d'or, ceux-ci forment des supracristaux polyédriques piégés dans un film de nanocristaux de cobalt (Figure 5.3 (d)). Comme le montre la figure 5.5, le bord des supracristaux d'or est nettement mieux défini que dans le cas des polycristaux. Les supracristaux d'or adoptent différentes figures géométriques comme le losange, triangle, carré et d'autres formes non-définies. Le film de cobalt entourant les polyèdres d'or, présenté en figure 5.6, est constitué de nanocristaux de cobalt ordonnés avec des plans compacts en surface.

5.3 Les plans mésoscopiques à hauts indices de Miller

Un exemple de clichés de MEB à haute résolution d'une surface d'un supracristal polyédrique constitué de monocristaux d'or est représenté en figure 5.7. Ces surfaces présentent, comme dans le cas des nanocristaux polycristallins, un assemblage ordonné des nanocristaux monocristallins mais avec des périodicités plus complexes. En effet, ces surfaces sont constituées de marches périodiques se répétant sur plusieurs dizaines de micromètres et d'épaisseur d'une couche de nanocristaux d'or. Ces surfaces sont vicinales aux différents plans les plus stables du réseau cubique ($\{111\}$, $\{100\}$ et $\{110\}$). Cependant une occurrence majoritaire est observée pour les plans $\{111\}$ comme celle représentée en figure 5.7. Instables à l'état massif, ces surfaces sont habituellement produites en coupant un monocristal selon une direction légèrement inclinée par rapport à un plan compact. Cet angle de coupe (α) est défini de la manière suivante :

$$\sin \alpha = \frac{h}{\Lambda} \quad (5.1)$$

avec h la hauteur de la marche et Λ la largeur des terrasses. Certaines surfaces présentent des marches parallèles à un plan de nanocristaux alors que d'autres ne le sont pas. Cette différence sera utilisée dans les sections suivantes afin d'indexer ces surfaces, plans supracristallins.

5.3.1 Plans achiraux

Les surfaces vicinales correspondent à des plans cristallins d'indices de Miller h , k , l élevés par rapport aux plans les plus compacts de la structure étudiée [173]. Le cas le plus simple est représenté figure 5.8 : la surface est constituée d'une succession de terrasses (associées à des plans d'indices $h_1 k_1 l_1$) séparées par des marches simples

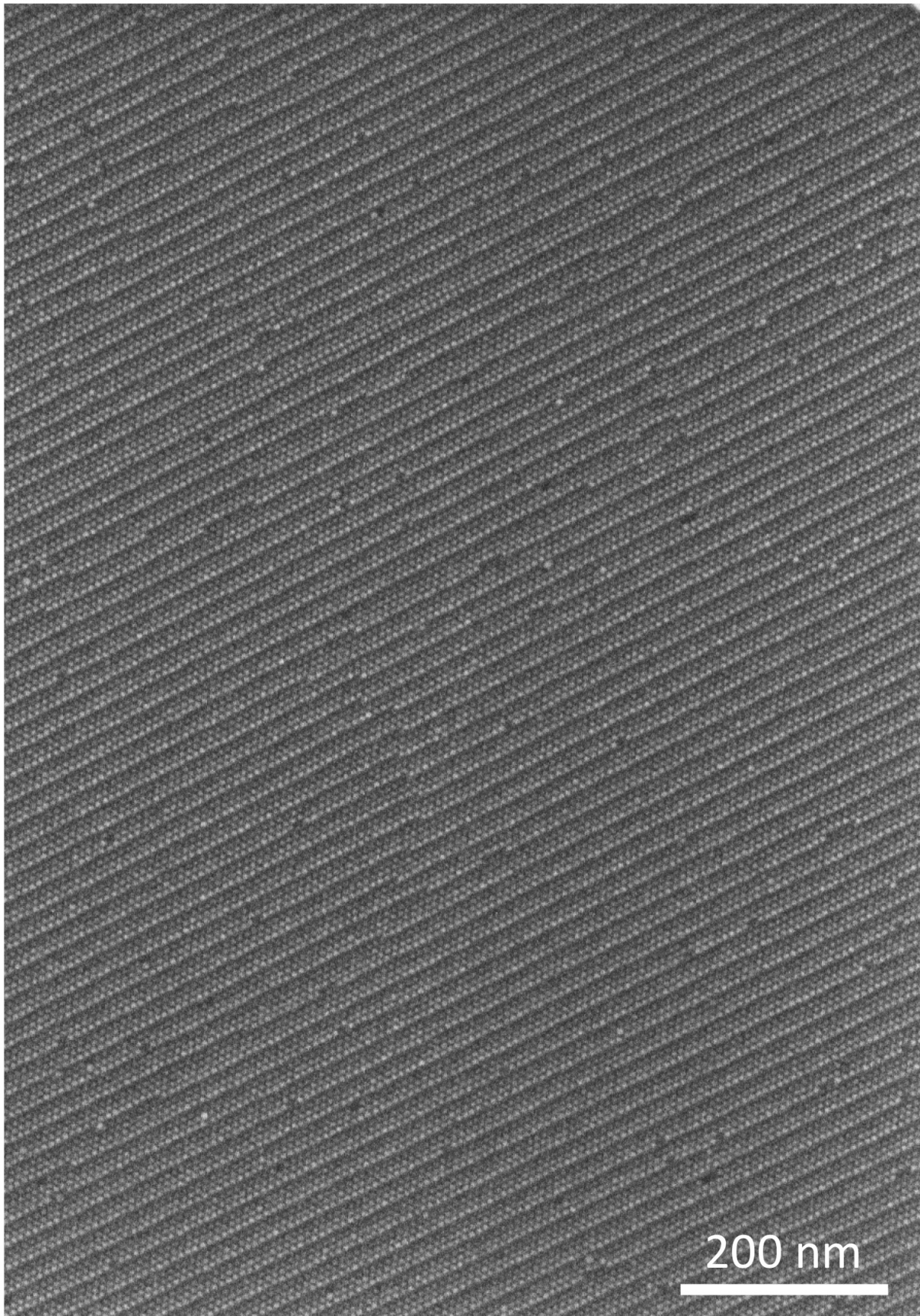


FIGURE 5.7 – Cliché de MEB à haute résolution d'une surface d'un supracristal d'or polyédrique.

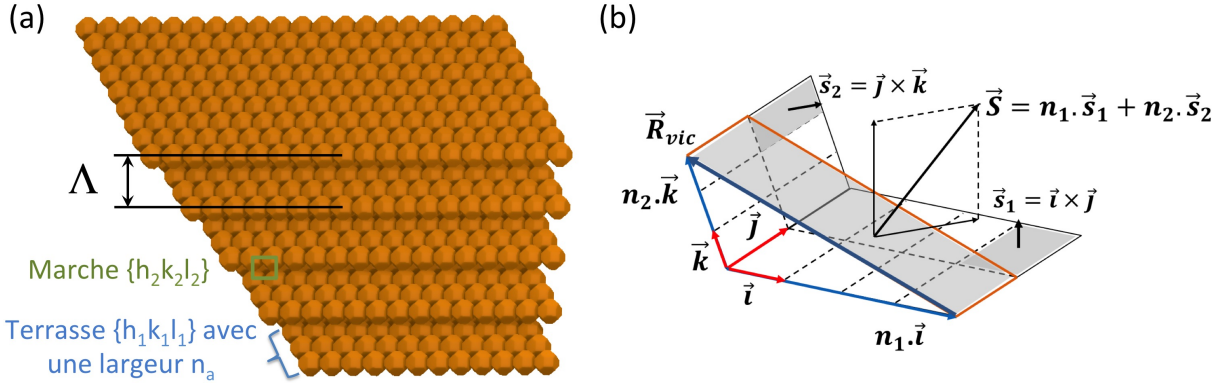


FIGURE 5.8 – Schématisation de plans achiraux à hauts indices de Miller (a) ainsi que leur description géométrique (b).

(associées à des plans d'indices $h_2k_2l_2$). Afin de permettre une exploitation directe des clichés de MEB, les plans $h_1k_1l_1$ et $h_2k_2l_2$ sont respectivement définis par les mailles élémentaires (\vec{i}, \vec{j}) et (\vec{j}, \vec{k}) , les indices de Miller des plans étant quant à eux définis à partir de la maille du réseau choisie : $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ (le volume de la maille élémentaire est évidemment similaire pour les deux choix $v_{maille} = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) = \vec{i} \cdot (\vec{j} \wedge \vec{k})$).

Les vecteurs surfaces associés respectivement à la terrasse et à la marche sont

$$\vec{S}_1 = n_1 \vec{s}_1 \quad \text{avec} \quad \vec{s}_1 = \vec{i} \wedge \vec{j} \quad \text{et} \quad s_1 = \frac{v_{maille}}{d_{h_1k_1l_1}} \quad (5.2)$$

et

$$\vec{S}_2 = n_2 \vec{s}_2 \quad \text{avec} \quad \vec{s}_2 = \vec{j} \wedge \vec{k} \quad \text{et} \quad s_2 = \frac{v_{maille}}{d_{h_2k_2l_2}} \quad (5.3)$$

Le vecteur surface associé au plan vicinal (surface ombrée de gris Figure 5.8) est construit à partir des vecteurs \vec{j} et \vec{R}_{vic} :

$$\vec{S} = \vec{j} \wedge \vec{R}_{vic} = n_1 \vec{s}_1 + n_2 \vec{s}_2 \quad (5.4)$$

avec

$$\vec{R}_{vic} = n_2 \vec{k} - n_1 \vec{i} \quad (5.5)$$

Les vecteurs surfaces peuvent s'écrire à partir des trois vecteurs unitaires du réseau réciproque $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ et des indices de Miller :

$$\vec{s}_{1,2} = (h_{1,2} \vec{a}^* + k_{1,2} \vec{b}^* + l_{1,2} \vec{c}^*) \cdot v_{maille} \quad \text{et} \quad \vec{S} = (h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*) \cdot v_{maille} \quad (5.6)$$

On en déduit la relation d'addition :

$$(hkl) = n_1(h_1k_1l_1) + n_2(h_2k_2l_2) \quad (5.7)$$

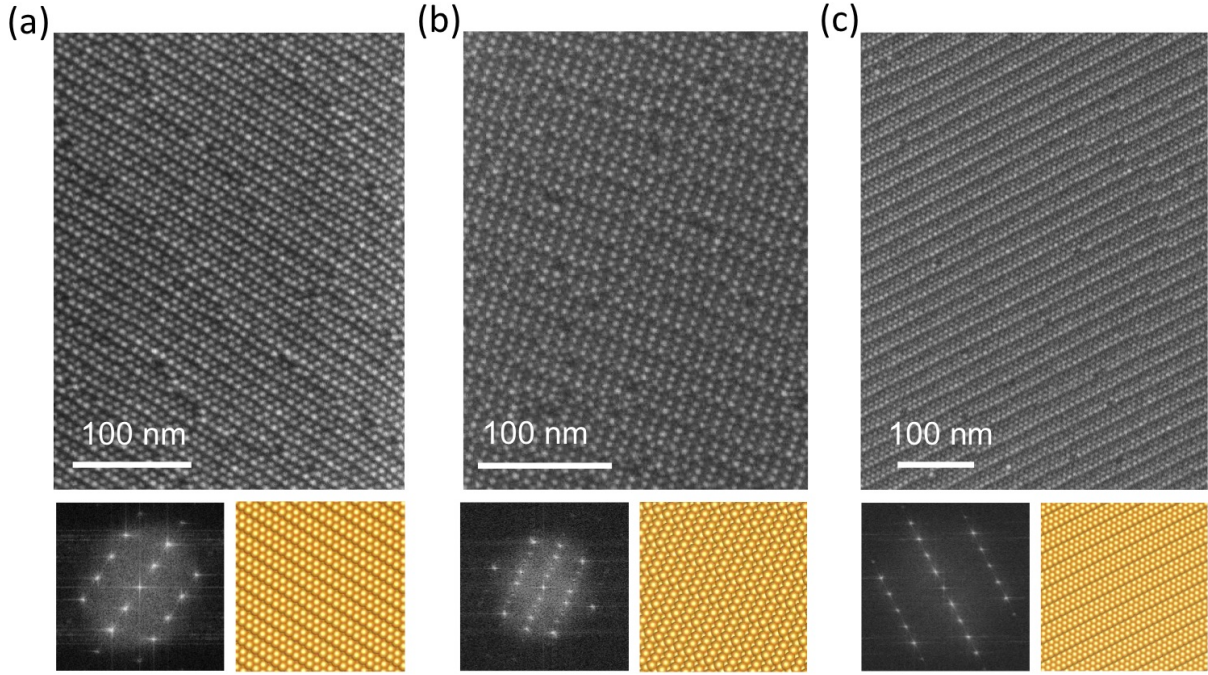


FIGURE 5.9 – Plans mésoscopiques achiraux $\{331\}$ (a), $\{430\}$ (b) et $\{221\}$ (c) constitués de nanocristaux d’or ainsi que leurs transformées de Fourier et surface modélisées correspondantes.

Les coefficients n_1 et n_2 sont directement obtenus à partir des clichés MEB haute résolution représentés figure 5.9 par comptage des mailles sur les marches et terrasses. La distance de répétition entre terrasses Λ est donnée par $|\vec{R}_{vic}|$.

La décomposition vectorielle des indices de Miller d’une surface vicinale achirale a permis d’indexer les différents plans observés. Grâce aux clichés de MEB à haute résolution, les indices $h_1k_1l_1$ et $h_2k_2l_2$ ainsi que la largeur des terrasses n_a ont pu être estimés pour ensuite déterminer les indices de la surface vicinale. L’indexation est ensuite vérifiée en comparant le cliché de microscopie avec la surface d’un volume modélisé de structure *cfc* et coupé selon les indices de Miller obtenus. La figure 5.9 présente trois plans achiraux indexés avec cette méthode. Le nombre important de taches sur les transformées de Fourier révèle la complexité de l’ordre sur ces surfaces

(hkl)	$n_1(h_1k_1l_1) + n_2(h_2k_2l_2)$	Λ_{MEB} (nm)	Λ_{diff} (nm)	α ($^\circ$)
(211)	$3(111) + (11\bar{1})$	21	22,1	15,8
(331)	$2(111) + (11\bar{1})$	13	16	22
(430)	$3(110) + (100)$	23	26	8,1

TABLE 5.1 – Décomposition vectorielle des indices de Miller des surfaces vicinales achirales avec Λ_{MEB} et Λ_{diff} représentant les périodes des marches déterminées en microscopie et diffraction de rayons X, respectivement, ainsi que α l’angle entre la surface et le plans le plus compact le plus proche.

ainsi que leur faible symétrie. En effet, celle-ci rend compte de l'ordre des nanocristaux mais aussi des périodicités dues aux marches et terrasses des plans à hauts indices de Miller. La décomposition des indices de Miller de ces plans est résumée dans le tableau 5.1.

5.3.2 Plans chiraux

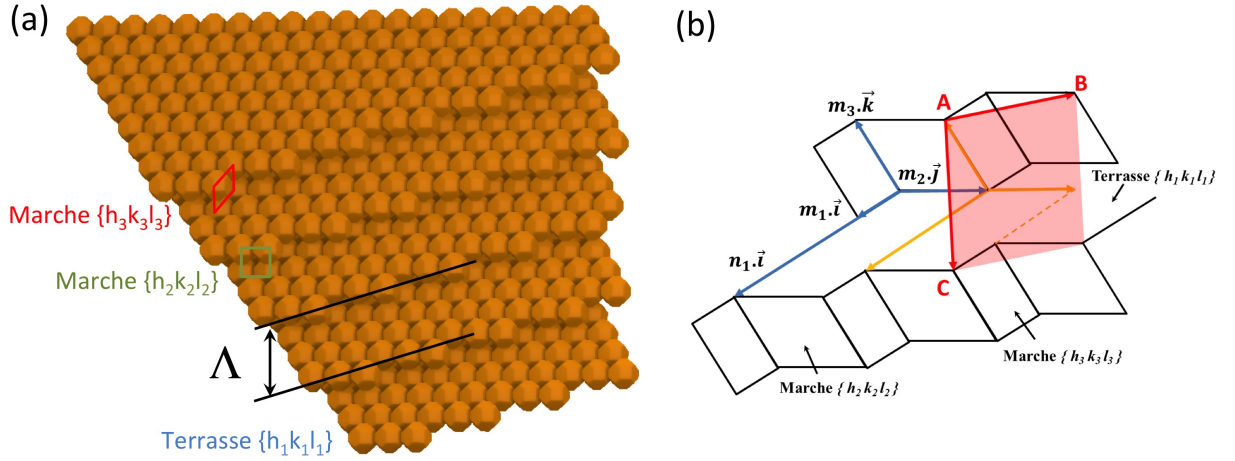


FIGURE 5.10 – Schématisation de plans chiraux à hauts indices de Miller (a) ainsi que leur description géométrique (b)

Une autre catégorie de surface a pu être révélée par microscopie électronique (Figure 5.11 et 5.12). La surface des terrasses est toujours associée à un plan cristallin d'indices $h_1k_1l_1$, mais les marches sont crantées et présentent deux types de facettes associées respectivement à des plans cristallins d'indices $h_2k_2l_2$ et $h_3k_3l_3$. La marche 2 est caractérisée par les vecteurs $m_2\vec{j}$ et $m_3\vec{k}$ (Figure 5.10), la marche 3 par les vecteurs $m_1\vec{i}$ et $m_3\vec{k}$ et la terrasse 1 par les vecteurs $n_1\vec{i}$ et $m_2\vec{j}$. La surface vicinale s'appuie sur les vecteurs

$$\overrightarrow{AB} = m_2\vec{j} - m_1\vec{i} \quad (5.8)$$

et

$$\overrightarrow{AC} = (n_1 - m_1)\vec{i} + m_2\vec{j} - m_3\vec{k} \quad (5.9)$$

et a pour vecteur surface

$$\vec{S} = \overrightarrow{AC} \wedge \overrightarrow{AB} = n_1m_2\vec{s}_1 + m_2m_3\vec{s}_2 + m_1m_3\vec{s}_3 \quad (5.10)$$

On en déduit le théorème d'additivité :

$$(hkl) = n_1m_2(h_1k_1l_1) + m_2m_3(h_2k_2l_2) + m_1m_3(h_3k_3l_3) \quad (5.11)$$

Comme pour les surfaces achirales, les clichés de microscopies ont été utilisés pour

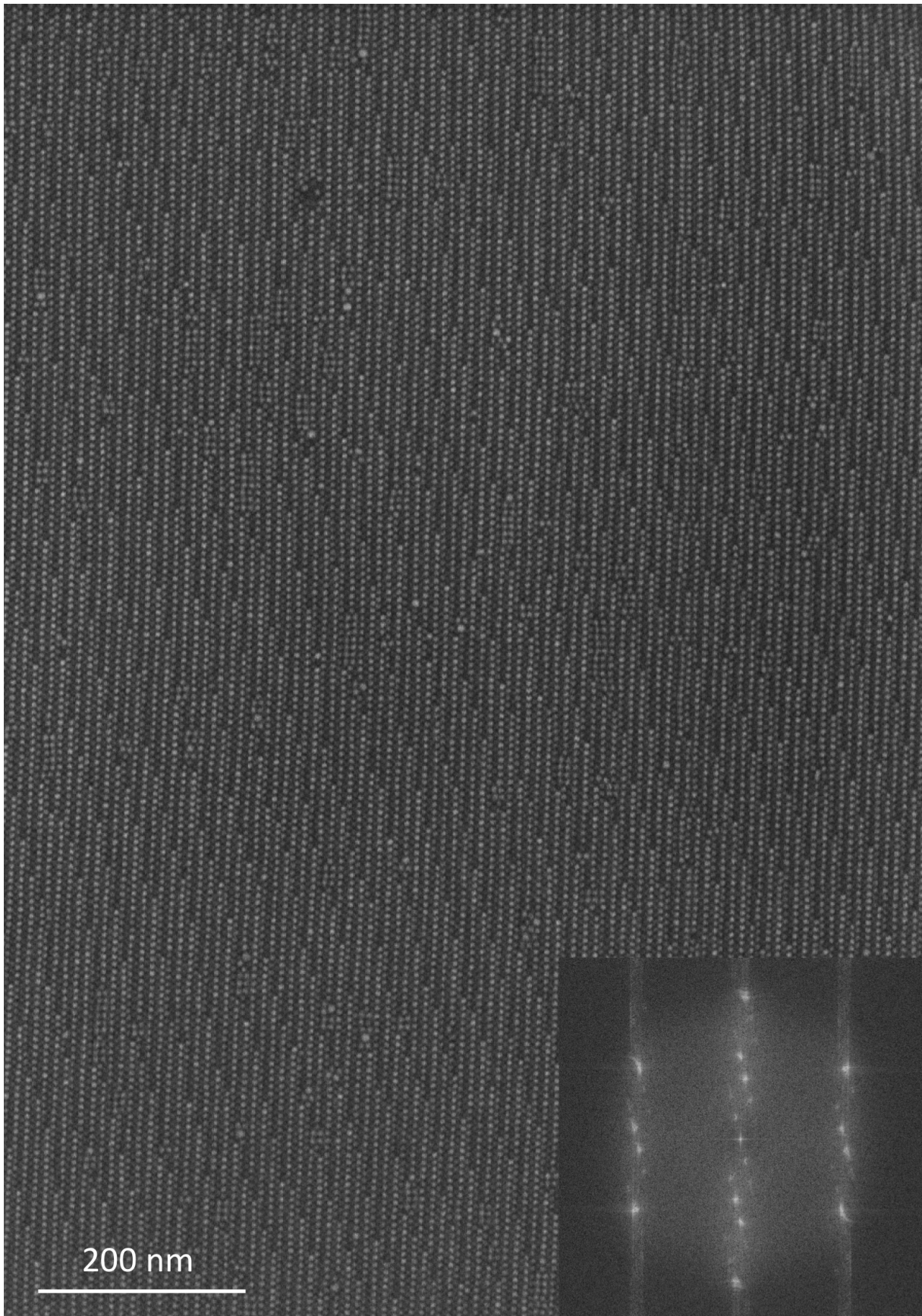


FIGURE 5.11 – Cliché de MEB à haute résolution d'une surface chirale ainsi que sa transformée de Fourier.

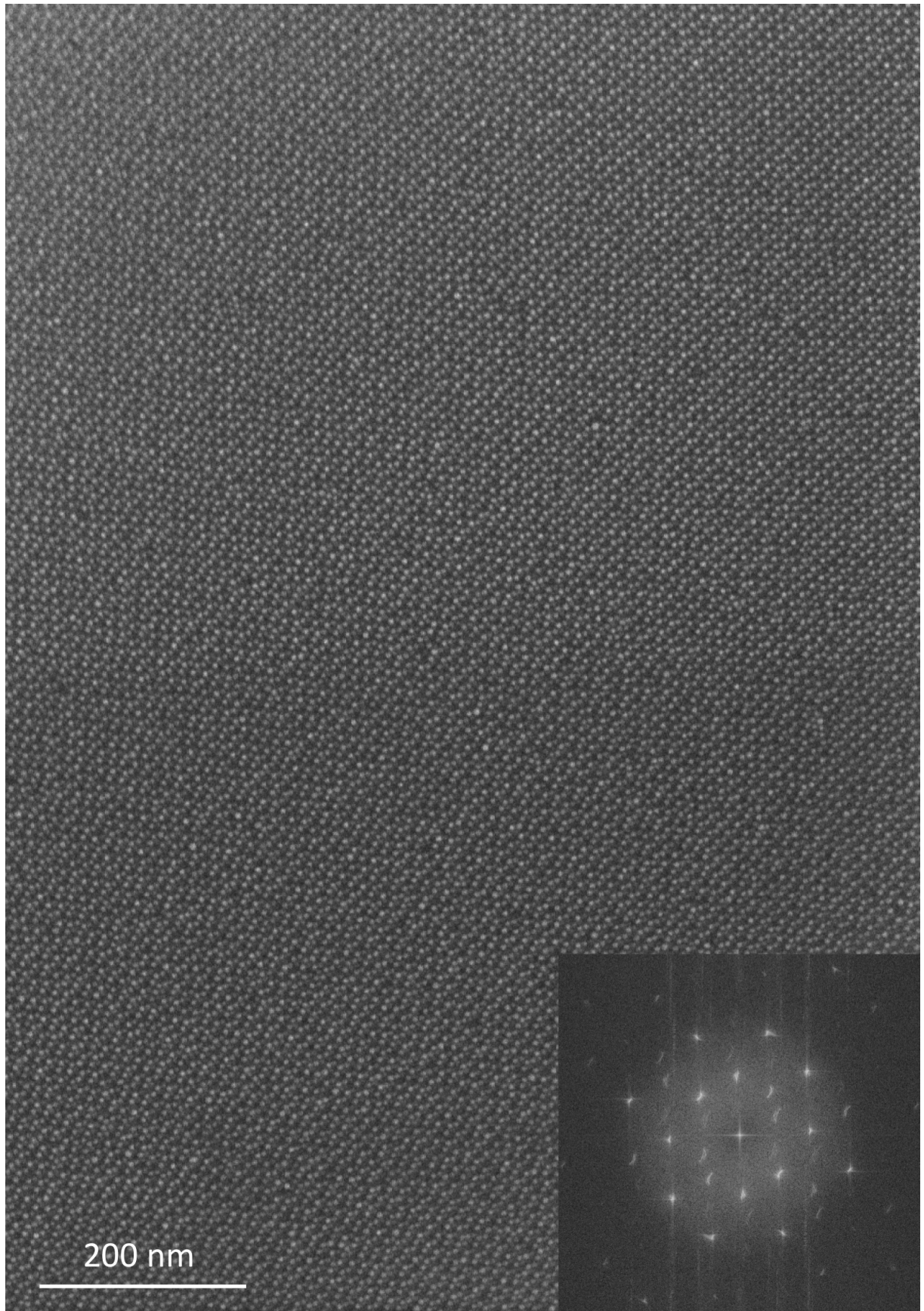


FIGURE 5.12 – Cliché de MEB à haute résolution d'une surface chirale ainsi que sa transformée de Fourier.

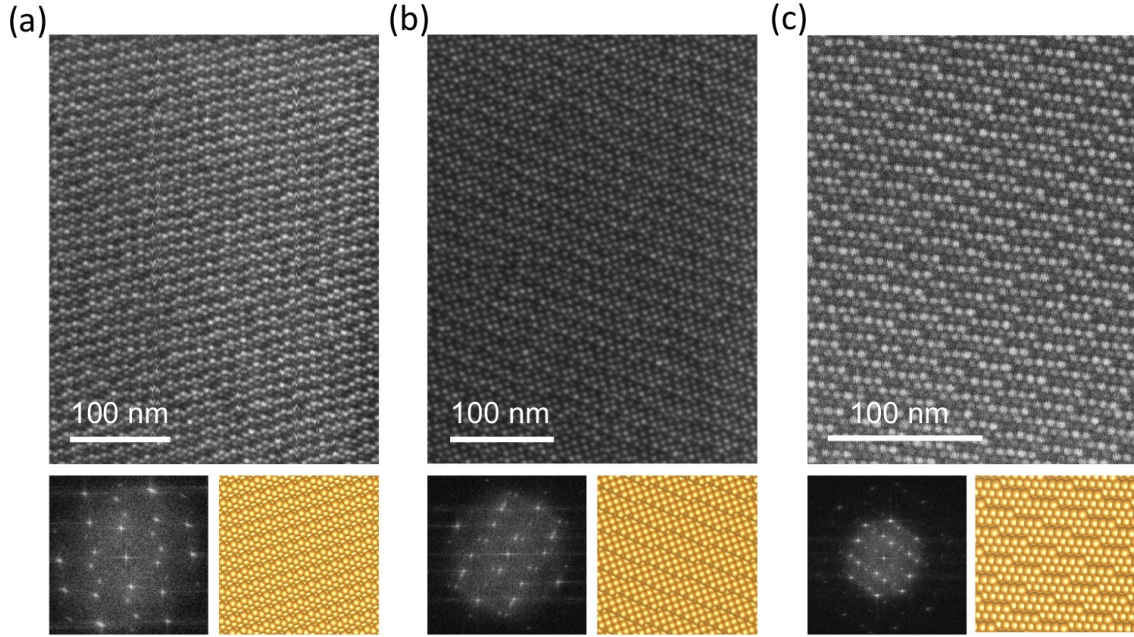


FIGURE 5.13 – Plans mésoscopiques chiraux $\{312\}$ (a), $\{35\ 9\ 1\}$ (b) et $\{13\ 11\ 5\}$ (c) constitués de nanocristaux d’or ainsi que leurs transformées de Fourier et surface modélisées correspondantes.

définir les différents facteurs scalaires de l’équation 5.11 correspondant aux surfaces représentées en figure 5.13. Ceux-ci sont listés dans le tableau 5.2. Les transformées de Fourier de la figure 5.13 ne présentent pas de plans de symétrie comme celles de la figure 5.9 mais un centre de symétrie. Ceci est caractéristique de la chiralité de ces surfaces.

(hkl)	$n_1m_2(h_1k_1l_1) + m_2m_3(h_2k_2l_2) + m_1m_3(h_3k_3l_3)$	Λ_{MEB} (nm)	Λ_{diff} (nm)	α ($^\circ$)
$(35\ 9\ 1)$	$26(100) + 8(110) + (111)$	19	20,8	14,5
(312)	$3(111) + 2(100) + (1\bar{1}1)$	18	15,9	22,2
$(13\ 11\ 5)$	$8(111) + 4(11\bar{1}) + (1\bar{1}1)$	20	18,1	19,4

TABLE 5.2 – Décomposition vectorielle des indices de Miller des surfaces vicinales chirales avec Λ_{MEB} et Λ_{diff} représentant les périodes des marches déterminées en microscopie et diffraction de rayons X, respectivement, ainsi que α l’angle entre la surface et le plans le compact le plus proche.

5.4 Mécanisme de croissance : expériences *ex-situ*

Dans le cas de matériaux massifs, les plans à hauts indices de Miller ne sont pas stables de par leur très grande énergie de surface. Des propriétés similaires peuvent également être anticipées dans le cas des surfaces de supracristaux, où beaucoup de nanocristaux de faible coordinations sont présents. A ce point de l'étude, des investigations ont été faites dans le but d'identifier les paramètres permettant de stabiliser ces surfaces.

5.4.1 Nanocristaux de cobalt et acide oléique

Il a été démontré précédemment qu'en l'absence de nanocristaux de cobalt, les films de nanocristaux d'or ne présentent pas de surfaces vicinales mais seulement des plans compacts [134]. Le rôle de la présence des nanocristaux de cobalt lors de la formation de ces surfaces a donc été étudié. Ces nanocristaux sont protégés avec de l'acide oléique. Afin de comprendre l'influence de ce composé organique, une solution de nanocristaux d'or monocristallins a été déposée en présence d'un faible excès d'acide oléique. Des clichés de microscopie de ces films sont représentés en figure 5.14. Les différences de contraste visible sur la figure 5.14 (a) correspondent à des variations d'épaisseur de films. Ceux-ci ont une très faible rugosité à l'échelle des nanocristaux (Figure 5.14 (b)). En effet, les surfaces sont constituées uniquement de plans compacts comme le montre la transformée de Fourier de la figure 5.14. Ce résultat montre que, seuls, les ligands des nanocristaux de cobalt n'ont pas d'influence "chimique" sur l'organisation des nanocristaux d'or en plans à aux indices de Miller. Cependant, une potentielle influence stérique ne peut être écartée.

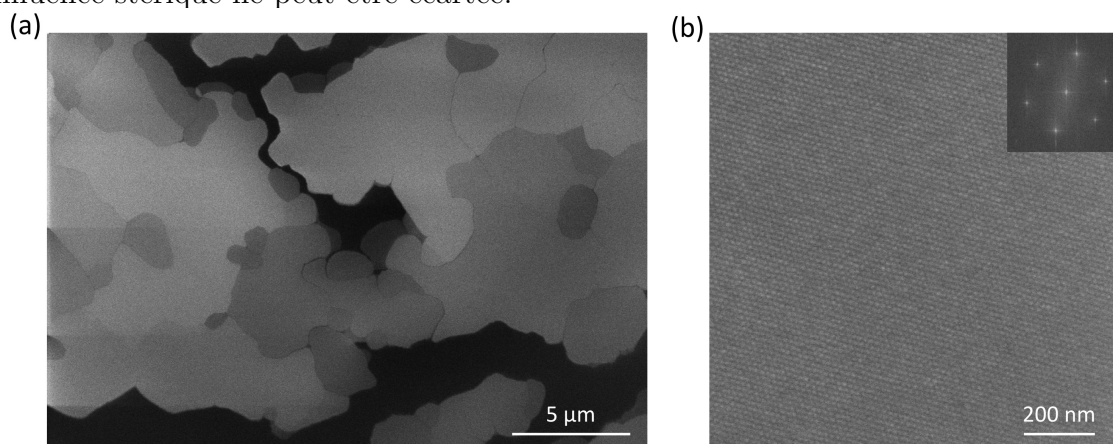


FIGURE 5.14 – Clichés à faible (a) et fort (b) agrandissement de film de nanocristaux d'or monocristallins formés en présence d'un excès d'acide oléique ainsi que la transformée de Fourier du réseau de nanocristaux d'or.

5.4.2 La taille des nanocristaux de cobalt

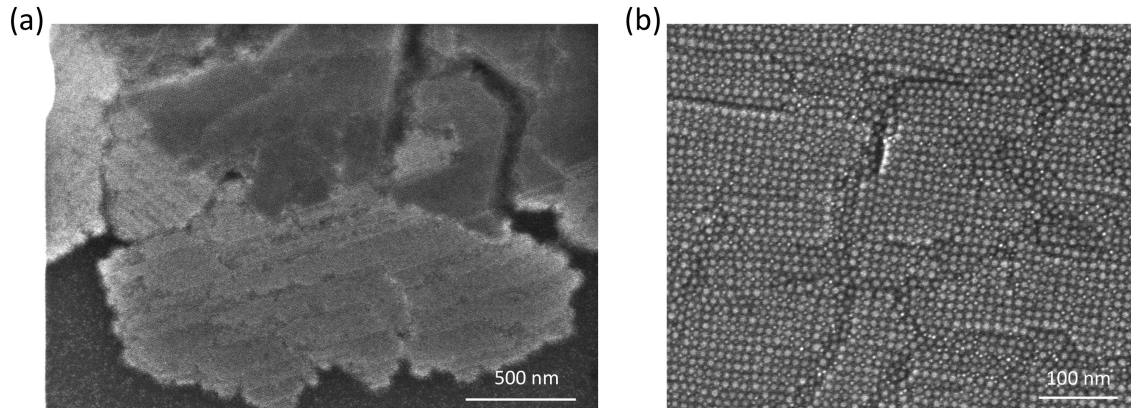


FIGURE 5.15 – Clichés à faible (a) et fort (b) agrandissement d'un mélange binaire de nanocristaux d'or de 4 nm et de cobalt de 8 nm.

L'auto-assemblage d'un mélange binaire de nanocristaux peut amener à une structure cristalline conjointe aux deux types de nanocristaux [92]. Des rapports adéquats de taille et de quantités de nanocristaux sont essentiels à la formation de ce type de structure. Ici, le rapport de quantité utilisé entre les nanocristaux d'or et de cobalt (2/1) peut suggérer la formation de structure cristallographique binaire de stœchiométrie AB_2 . Cependant, le rapport de taille ne convient pas pour cette stabilisation ($\gamma = 0,62$). Par opposition, un dépôt a été effectué avec un rapport connu ($\gamma = 0,5$) en diminuant la taille des nanocristaux d'or à 4 nm et en gardant le même rapport de concentration en nanocristaux. De cette façon, un assemblage binaire est obtenu, comme le montre la figure 5.15. Les nanocristaux de cobalt (plus foncé) présentent un plan de symétrie 4 avec les nanocristaux d'or (plus clair) dans les interstices (Figure 5.15 (b)). Ceci suggère la formation d'un assemblage isostructurale à la structure de type $NaCl$. Le rapport $\gamma = 0,62$ explique donc pourquoi les assemblages de nanocristaux d'or et de cobalt sont ségrégués.

5.4.3 La composition du mélange binaire

Il a été démontré que la présence des nanocristaux de cobalt est essentielle dans la stabilisation de ces surfaces. Les premières surfaces ont été observées pour un rapport de quantité de nanocristaux d'or et de cobalt de 2/1. Afin d'établir la valeur optimale de ce rapport de quantité pour la stabilisation de ces plans, des dépôts avec différents rapports de quantité de nanocristaux ont été réalisés. La figure 5.16 présente des clichés de microscopie de dépôts élaborés avec différentes compositions de solution colloïdale binaire, avec des rapports de 1/2, 1/1 et 5/1 de nanocristaux d'or sur cobalt. Seul le rapport de 1/1 permet de stabiliser des surfaces vicinales mais avec une longueur de cohérence plus courte que pour le rapport 2/1. Le rapport 1/2 présente essentiellement

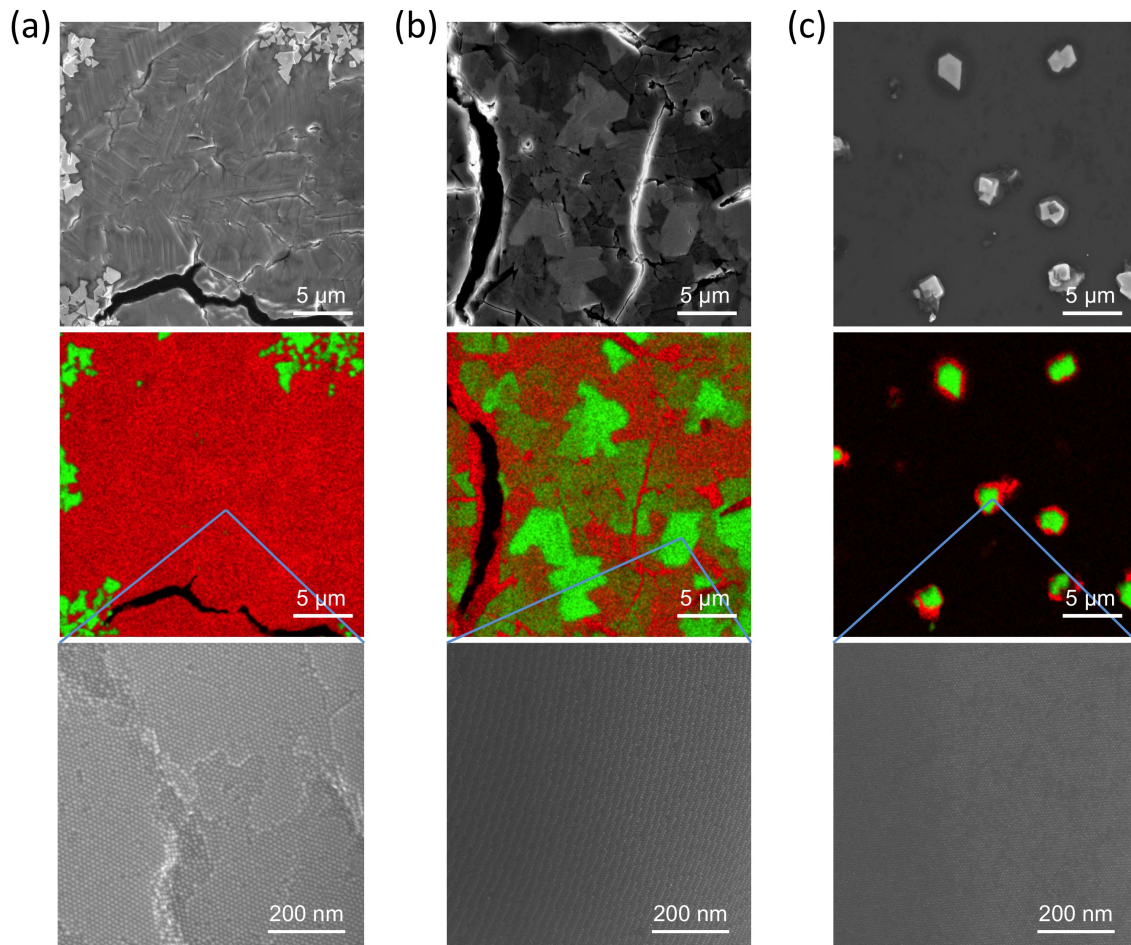


FIGURE 5.16 – Clichés de MEB à faible et fort agrandissement ainsi que les cartographies chimiques correspondantes (or en vert et cobalt en rouge) pour des films de nanocristaux produits par l'évaporation de solution binaire de différents rapports de quantité de nanocristaux d'or/cobalt : 1/2 (a), 1/1 (b), 5/1 (c).

des films de cobalt avec seulement quelques petits agrégats d'or. Alors que dans le cas du rapport 5/1, les supracristaux d'or polyédriques sont entourés par quelques nanocristaux de cobalt à leurs base. Les deux dernières conditions expérimentales conduisent à des mésostructures avec des plans compacts sur leurs surfaces.

5.4.4 L'hétéroépitaxie "molle"

Comme il a été montré précédemment (Figure 5.3 (c,d)) que les supracristaux d'or sont entourés de films de nanocristaux de cobalt ordonnés (Figure 5.6). Afin de savoir si la croissance des supracristaux d'or s'effectue directement sur le substrat de silicium ou sur un lit de nanocristaux de cobalt, un échantillon a été clivé afin de sonder l'épaisseur du dépôt. La figure 5.17 (a) présente un cliché d'une vue de l'épaisseur d'un dépôt de solution binaire. La partie claire caractérise le réseau de nanocristaux d'or. Un film de nanocristaux de cobalt est clairement visible entre le silicium et le supracristal d'or.

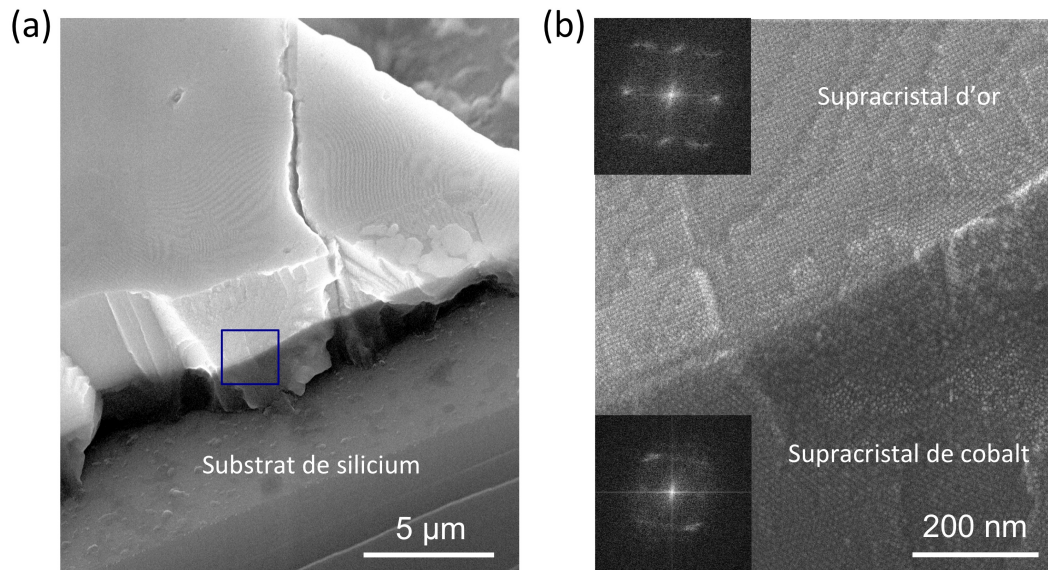


FIGURE 5.17 – Clichés de MEB à faible (a) et fort (b) agrandissement d'une vue de profil d'un supracristal d'or clivé. Les inserts en (b) correspondent aux transformées de Fourier des réseaux de nanocristaux d'or et de cobalt.

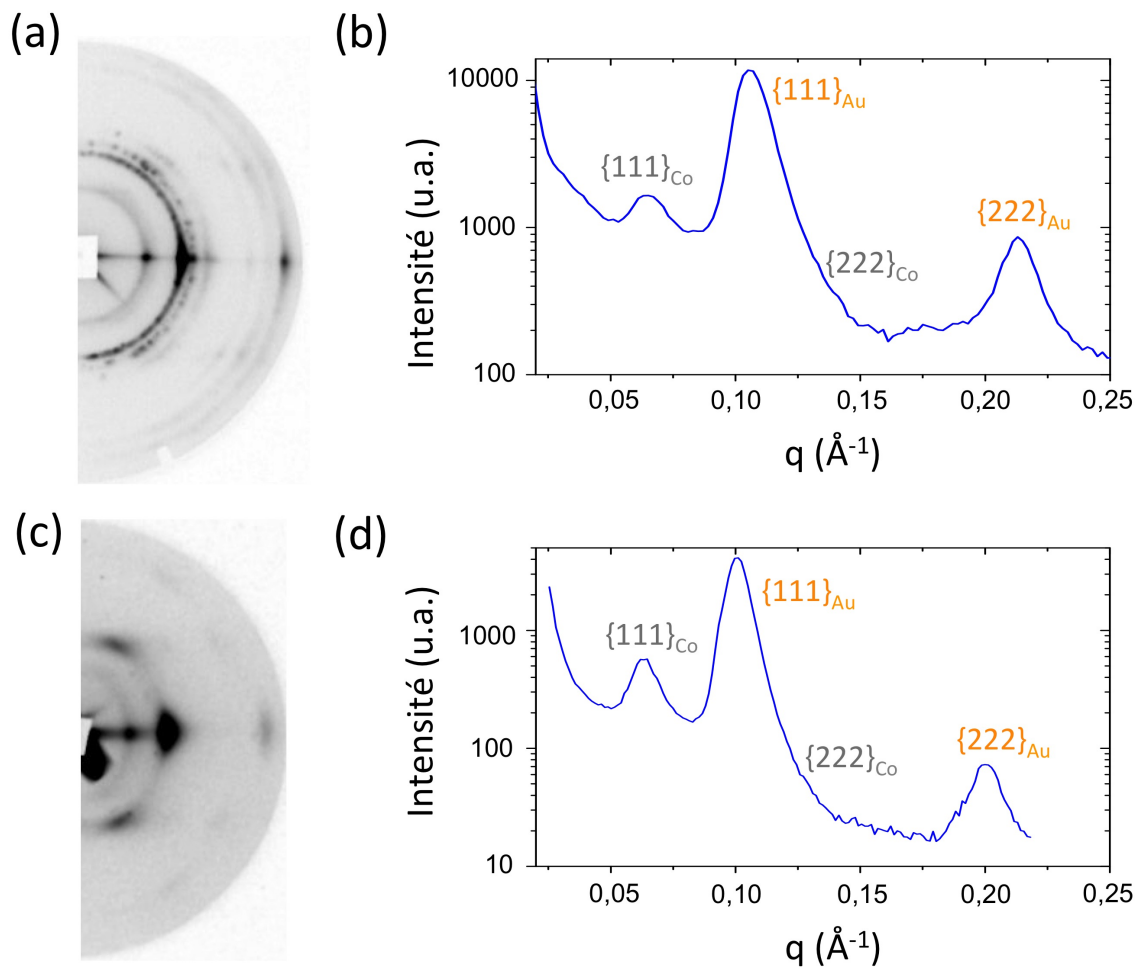


FIGURE 5.18 – Clichés de SAXS à 2D (a et c) et leurs profils équatoriaux correspondants (b et d) de dépôts constitués d'un mélange de nanocristaux de cobalt et d'or monocristallins (a-b) et polycristallins (c-d).

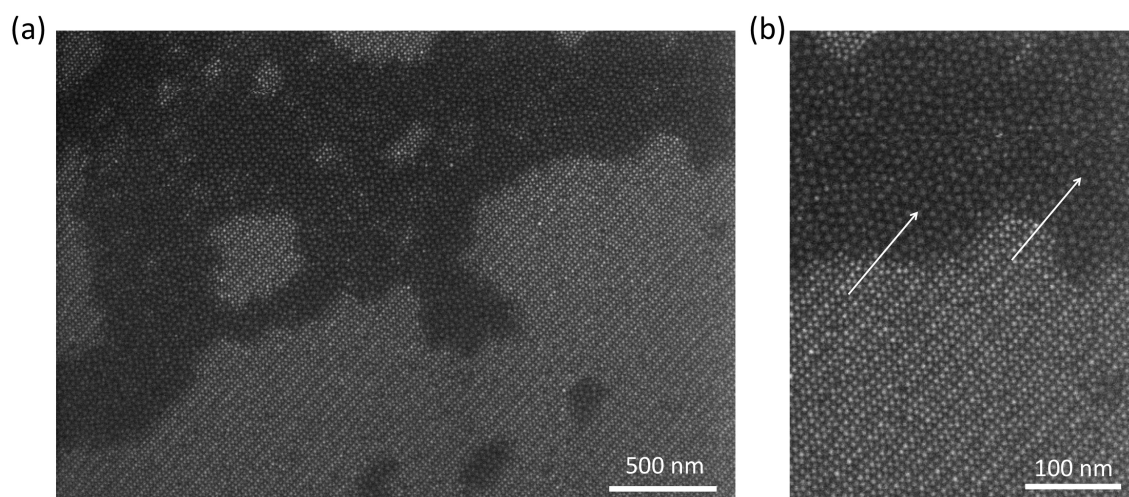


FIGURE 5.19 – Cliché de MEB à haute résolution à faible (a) et fort (b) agrandissement d'un film fin de nanocristaux d'or sur un film de nanocristaux de cobalt.

Les transformées de Fourier réalisées à fort agrandissement montrent que les deux matériaux sont constitués de structures ordonnées (Figure 5.17 (b)).

La croissance des supracristaux d'or sur un lit de nanocristaux de cobalt ordonnés peut suggérer une relation d'épitaxie entre ces deux matériaux. En effet, Rupich *et al.* ont rapporté récemment une étude sur la croissance de différents réseaux de nanocristaux en relation d'épitaxie [174]. Afin de confirmer si cette relation d'épitaxie est possible dans le cas de ce travail, les dépôts ont été analysés en SAXS. La figure 5.18 (a) présente le cliché de SAXS 2D correspondant à l'échantillon de la figure 5.17 réalisé sur des monocristaux d'or. Ce cliché présente différents anneaux fins comportant une réflexion de Bragg de forte intensité dans la direction équatoriale. Afin de sonder l'ordre des plans de nanocristaux parallèles au substrat et donc correspondant aux axes de croissance, le profil équatorial des clichés 2D a été extrait (Figure 5.18(b)). Les périodes des plans mésoscopiques sont déduites des positions des pics sur le profil. Les périodes correspondantes aux deux premiers anneaux diffus sont de 10,0 nm et 6,2 nm. Si elles sont attribuées aux empilements de plans compacts du réseau *fcc*, comme observés en figure 5.6, on obtient les paramètres de maille suivants, $a_{Co}=17,3$ nm et $a_{Au}=10,7$ nm pour respectivement les réseaux de cobalt et d'or. Ces valeurs correspondent à des distances entre nanocristaux de 3,8 nm et 2,0 nm pour respectivement le cobalt et l'or. L'anneau correspondant au réseau de cobalt est notablement plus large et diffus que celui de l'or. Ceci montre que les films de nanocristaux de cobalt sont moins bien ordonnés que les supracristaux d'or.

Le fort désaccord de mailles $\frac{\Delta a}{a_{Co}} = 38\%$, déterminé par SAXS (Figure 5.18 (a-b)), explique l'impossibilité d'une épitaxie entre les deux supracristaux selon deux plans identiques. La figure 5.6 montre que la surface des films de nanocristaux de cobalt est

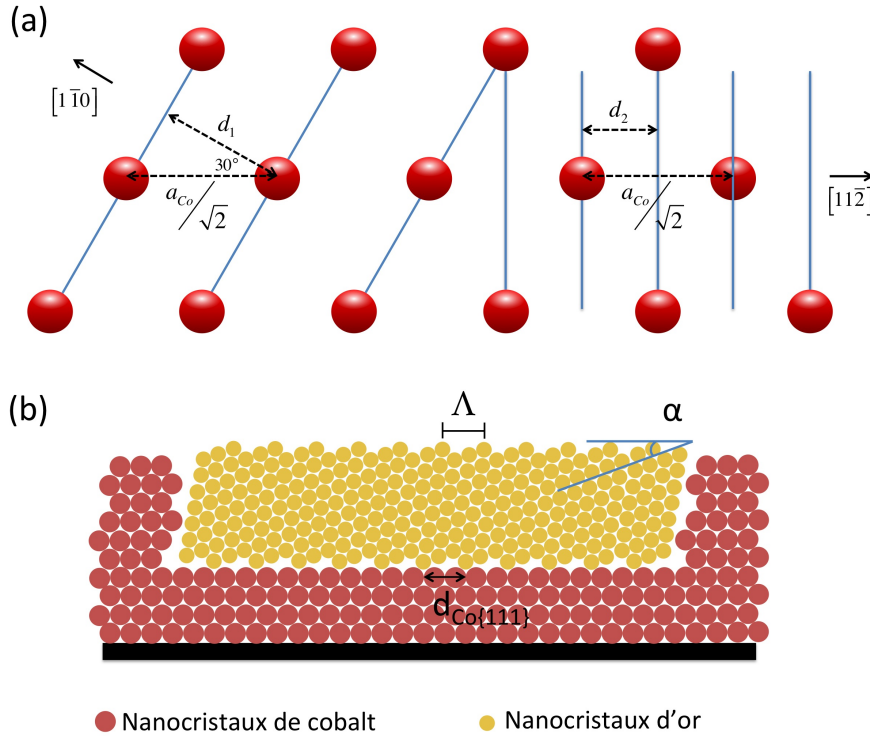


FIGURE 5.20 – Schéma des deux premières périodicités latérales au plan compact d'un réseau de nanocristaux de cobalt (a). Schéma d'un réseau de nanocristaux de cobalt représentant les périodes utilisées pour la relation d'épitaxie entre les deux types de nanocristaux (b).

constituée de plans de type $\{111\}$. Une épitaxie avec les mêmes plans des supracristaux d'or est donc impossible.

Cependant, certaines zones de l'échantillon, faiblement concentrées en nanocristaux d'or, présentent un alignement des réseaux de nanocristaux d'or avec celui des nanocristaux de cobalt. Un exemple de ces zones est représenté en figure 5.19. Par conséquent, la possibilité d'une épitaxie entre les plans compacts du réseau de cobalt et ceux de l'or à hauts indices de Miller a été étudiée. Pour cela, les périodes (Λ) des marches qui constituent les surfaces vicinales ont été déterminées en analysant les transformées de Fourier des clichés MEB (Λ_{MEB}) ainsi qu'en utilisant les mailles obtenues par SAXS (Λ_{diff}). La hauteur de marche des surfaces vicinales est définie par Van Hove *et al.* [175] comme :

$$h = a_{Au} \frac{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}}{q_1} \quad (5.12)$$

où $q_1 = 1$ si h , k et l sont tous impairs et $q_1 = 2$ dans le cas contraire. En utilisant la formule 5.1, il est ensuite possible de déterminer Λ_{diff} . Les valeurs de Λ_{MEB} et Λ_{diff} sont résumées dans les tableaux 5.1 et 5.2. Considérant la résolution spatiale obtenue par microscopie, les valeurs de Λ déterminées par cette méthode sont raisonnablement

en accord avec celles déduites par diffraction.

Afin de vérifier l'hypothèse de l'hétéroépitaxie, les valeurs de Λ ont été comparées aux deux plus grandes périodes latérales présentes sur la surface des supracristaux de cobalt 5.6. Celles-ci sont représentées en figure 5.20 (a) et sont selon les directions $[1\bar{1}0]$ et $[11\bar{2}]$. Les deux distances d_1 et d_2 leurs correspondants sont définies par :

$$d_1 = \frac{a_{Co}}{\sqrt{2}} \cos 30 \simeq 10,6nm \quad (5.13)$$

et

$$d_2 = \frac{a_{Co}}{2\sqrt{2}} \simeq 5,9nm \quad (5.14)$$

On peut voir que d_1 et d_2 sont les multiples proches des périodes entre les marches (Λ) des plans à hauts indices de Miller, ce qui explique les observations présentées figure 5.19. Suite à ces résultats, la relations d'hétéroépitaxie présentée figure 5.20 (b) est proposée. Cette relation épitaxiale peut être qualifiée de "molle" car les nanocristaux possèdent une couverture organique permettant ainsi d'adapter les distances entre nanocristaux.

La même analyse a été reproduite sur un échantillon constitué, cette fois-ci, d'un assemblage de polycristaux d'or et de nanocristaux de cobalt. Cette analyse est présentée en figure 5.18 (c-d). Comme dans le cas des monocristaux d'or, des réflexions de forte intensité sont observées le long de la direction équatoriale. Cependant l'anneau correspondant à l'assemblage de nanocristaux d'or présente moins de désorientation que sur la figure 5.18 (a) et est caractéristique d'un film de nanocristaux orienté que l'on peut observer figure 5.4. L'analyse du profil équatorial de la figure 5.18 (d) révèle des paramètres de maille pour les supracristaux de cobalt et d'or respectivement de $a_{Co}=16,5$ nm et $a_{Au}=10,9$ nm. La distance entre nanocristaux de cobalt de 3,2 nm est plus petite que dans le cas précédent à l'inverse des distances entre cœurs polycristallins d'or puisqu'elles sont égales à 2,2 nm.

Le rôle de la nanocristallinité des nanocristaux d'or ne se ressent que peu sur les distances entre nanocristaux. La différence de maille des supracristaux de cobalt, en présence de nanocristaux d'or mono ou polycristallins, n'implique pas une grande variation des périodes d_1 et d_2 . En effet, celles-ci sont respectivement égales à 10,1 nm et 5,8 nm. Cependant, l'effet de la nanocristallinité se répercute sur la forme des supracristaux d'or. Comme le montre la figure 5.3, les monocristaux d'or forment des supracristaux polyédriques facilement désorientés par rapport au plans du cobalt alors que les polycristaux forment des films imbriqués dans ceux du cobalt. Ceci peut s'expliquer par une interaction plus forte entre monocristaux résultant en une nucléation homogène en solution. En effet, il a été montré que lors d'un dépôt de nanocristaux d'or non-triés en nanocristallinité, les monocristaux s'ordonnent en supracristaux polyédriques alors que les polycristaux forment des films [176].

5.5 Mécanisme de croissance : expériences *in-situ*

Afin d'obtenir des informations structurales lors de la formation de ces supracristaux, une collaboration avec les Drs. Smilgies et Li du synchrotron CHESS de l'université de Cornell a été établie. En effet, ils ont développé une grande expertise sur la ligne D1 pour le suivi *in-situ* de dépôts de film mince par diffusion de rayons X en incidence rasante.

5.5.1 Description de l'expérience sur la ligne D1 du synchrotron CHESS

CHESS était à l'origine un collisionneur d'électrons et de positrons appelé CESR (1979). Il est maintenant utilisé pour la production de rayonnement X et est un synchrotron de 2^e génération. Le flux de rayon X arrivant sur la ligne D1 est donc produit exclusivement par un aimant de courbure placé sur l'anneau de stockage. Le rayonnement X passe ensuite sur un monochromateur à réseau multicouche de type Mo/B_4C . La longueur d'onde utilisée pour les expériences présentées dans cette section vaut 0,1155 nm.

Les dépôts étudiés ont une géométrie différente de celle réalisée en laboratoire. Les deux configurations différentes sont présentées figure 5.21. Les dépôts étudiés dans les sections précédentes se faisaient par immersion d'un substrat de silicium d'environ 7 mm de côté dans 200 μL de solution colloïdale, voir section 5.2. Or, il est difficile de reproduire ces conditions sur ligne D1 à cause de l'absorption des rayons X par les parois de verre du récipient ainsi que par le volume de la solution colloïdale. La quantité de solution a donc été diminuée jusqu'à 20 μL et le liquide a été déposé directement sur le même substrat de silicium comme le montre la figure 5.21 (b). Afin d'obtenir la même quantité de matière déposée qu'en laboratoire, la solution a été concentrée par un facteur 10. La taille du faisceau arrivant sur l'échantillon est de 0.5 mm en horizontal et 0.1 mm en vertical.

Sans contrôle de l'évaporation, la goutte de solution s'évapore en environ 2 minutes, ce temps est très court comparé aux 5 heures en laboratoire. Afin de contrôler l'évapo-

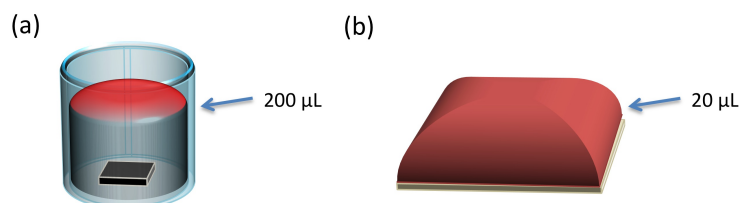


FIGURE 5.21 – Conditions d'évaporation utilisées en laboratoire (a) ainsi que sur la ligne D1 (b).

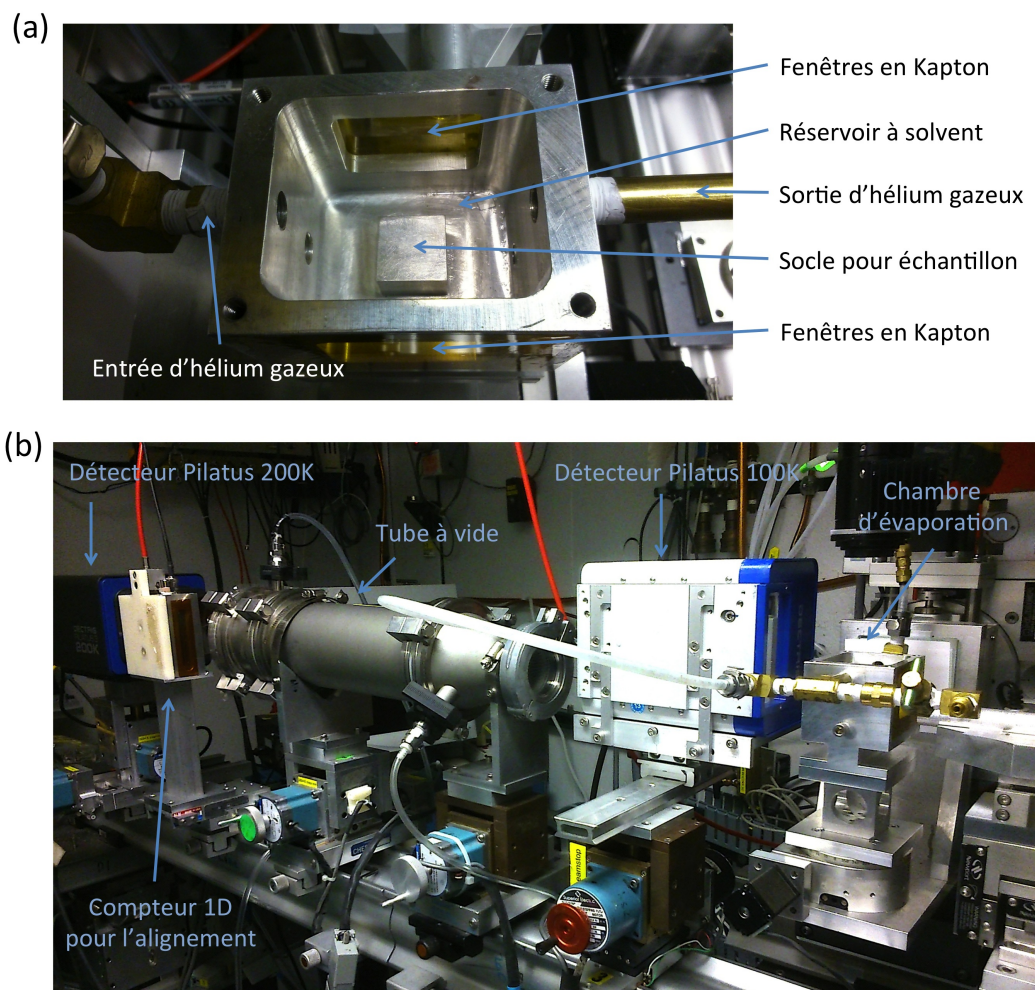


FIGURE 5.22 – Cellule d'évaporation contrôlée de solvant (a). Vue générale de la ligne D1 sur synchrotron CHESS (b).

ration de cette goutte, l'échantillon a été placé dans une chambre close contenant un réservoir à solvant et des fenêtres en Kapton, transparentes aux rayons X (Figure 5.22 (a)). Une fois la chambre saturée en solvant, un flux d'hélium sert à évaporer lentement la goutte.

Les faisceaux diffractés sont collectés par deux détecteurs Pilatus, tous deux séparés par un tube à vide afin de limiter la diffusion des photons X par l'air. Le premier détecteur Pilatus 100K (487×195 pixels) est placé juste derrière l'échantillon afin de collecter la diffusion aux grands angles. Le Pilatus 200K (487×407 pixels) est, quant à lui, situé derrière le tube à vide afin de collecter les spectres de diffusion aux petits angles. L'une des caractéristiques forte de ces détecteurs est qu'ils possèdent une très bonne dynamique ainsi qu'un temps de lecture rapide (< 10 ms). Pendant l'expérience, les deux appareils sont synchronisés et un cliché est pris toutes les 10 secondes.

Les échantillons étudiés lors de cette expérience sont les mélanges de nanocristaux de cobalt et d'or monocristallins ou polycristallins ainsi que les nanocristaux d'or

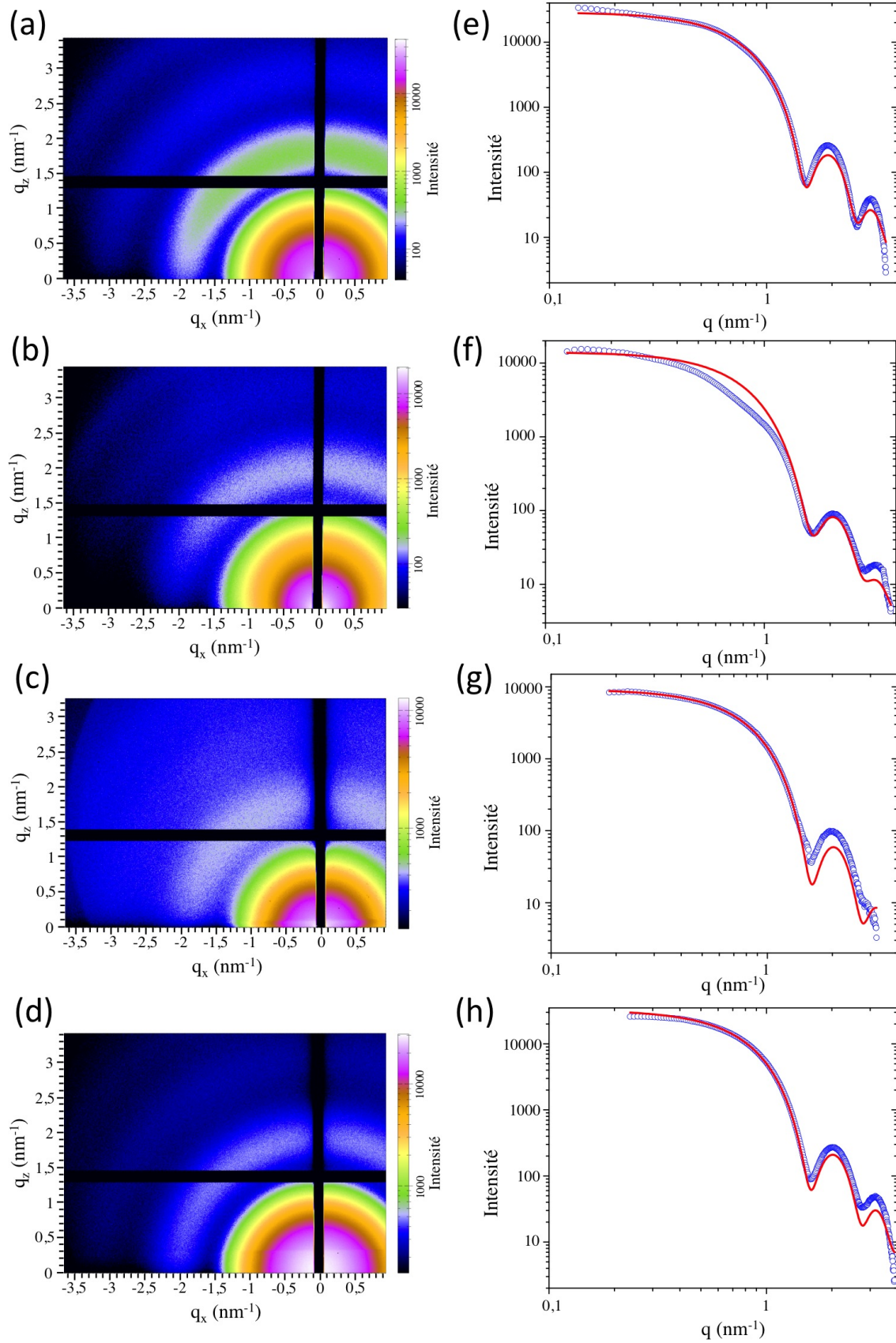


FIGURE 5.23 – Cliché SAXS d’une goutte de solution colloïdale contenant un mélange de nanocristaux de cobalt et d’or monocristallins (a) ou polycristallins (b), des nanocristaux d’or monocristallins (c) ou polycristallins (d), ainsi que leurs profils d’intensité radiale respectifs (e-h).

seuls soit monocristallins soit polycristallins. Les spectres aux petits angles acquis juste après formation de la goutte sont présentés en figure 5.23. La bande noire horizontale correspond à la zone morte entre les deux parties du détecteur alors que la bande verticale est la projection du puits. Les regroupements radiaux d'intensité pour chacun des échantillons sont également présentés en figure 5.23. Nous avons choisi une échelle log-log afin de pouvoir présenter l'intégralité du signal. La faible contribution du solvant ainsi que le bruit de fond ont également été soustraits des profils. Les clichés montrent clairement des anneaux diffus pour tous les échantillons, correspondant ainsi à des oscillations d'intensité sur les profils. L'absence de pics de corrélation entre nanocristaux nous confirme que l'auto-assemblage n'a pas débuté en solution lors du dépôt initial de la goutte.

Les courbes de diffusion se rapprochant au plus des courbes expérimentales ont été simulées en utilisant le facteur de forme d'une sphère définit comme :

$$P(q, R) = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho \left(\frac{3(\sin(qR) - qR \cos(qR))}{(qR)^3} \right) \quad (5.15)$$

avec q le vecteur de diffusion, ρ le contraste de densité électronique entre la sphère (toujours égal à 1) et le solvant ainsi que R le rayon de la sphère. Le pouvoir de diffusion du cobalt étant beaucoup plus faible que celui de l'or, seule la réponse d'une population correspondante aux nanocristaux d'or a été simulée.

Comme déterminée par microscopie TEM, une distribution de taille gaussienne a été considérée comme :

$$G(R) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(R - R_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (5.16)$$

avec R_0 le rayon moyen de la distribution et σ l'écart-type de la distribution gaussienne.

Echantillons	R_0	σ	R_{TEM}	σ_{TEM}
cobalt et monocristaux d'or	2,92	0,22	2,8	0,2
cobalt et polycristaux d'or	2,65	0,27	2,7	0,2
monocristaux d'or	2,77	0,20	2,8	0,2
polycristaux d'or	2,78	0,20	2,7	0,2

TABLE 5.3 – Rayons moyens des nanocristaux d'or et écart-type déterminés par simulation des courbes de diffusion de rayons X à $t = 0$ s ainsi que le rayon moyen déterminé par TEM.

Les valeurs utilisées pour la simulation de courbes sont résumées dans le tableau 5.3. On peut noter un accord raisonnable entre les rayons des nanocristaux déterminés par diffusion de rayons X et par microscopie.

5.5.2 Évaporation de mélanges binaires : saturation en hexane

Lors des premières expériences, la cellule a été saturée d'hexane. Pour cela, 600 μL d'hexane ont été versés dans le réservoir à solvant, ensuite la goutte de solution a été déposée sur le substrat de silicium et la cellule d'évaporation fermée. Ensuite, le système est laissé se stabiliser tout en suivant son évolution par SAXS. De cette façon, l'atmosphère de la chambre est vite saturée en hexane rendant la goutte stable. Afin d'évaporer le solvant de la solution, un léger flux d'hélium est mis en circulation dans la chambre à partir de 600 secondes. Comme le montre la figure 5.24 (a-b), des changements sur le cliché SAXS ne sont visibles que très proche de la fin de l'évaporation, c'est-à-dire à partir 2200 et 2100 secondes pour respectivement le mélange avec les monocristaux et polycristaux d'or. Des pics de corrélation sont présents et distribués sur différents anneaux. Un anneau très diffus est aussi observé à plus petits angles. 100 secondes plus tard, la solution est totalement évaporée sans changement important du cliché SAXS à l'exception que l'anneau toujours diffus devient plus fin. Le regroupement radial de l'intensité de ces clichés est présenté en figure 5.25.

Afin d'indexer les pics du spectre obtenu pour le mélange contenant les monocristaux d'or (Figure 5.25 (a)), la relation entre le vecteur de diffusion d'un plan hkl (q_{hkl}) et le paramètre de maille d'un système cristallin cubique a été utilisée :

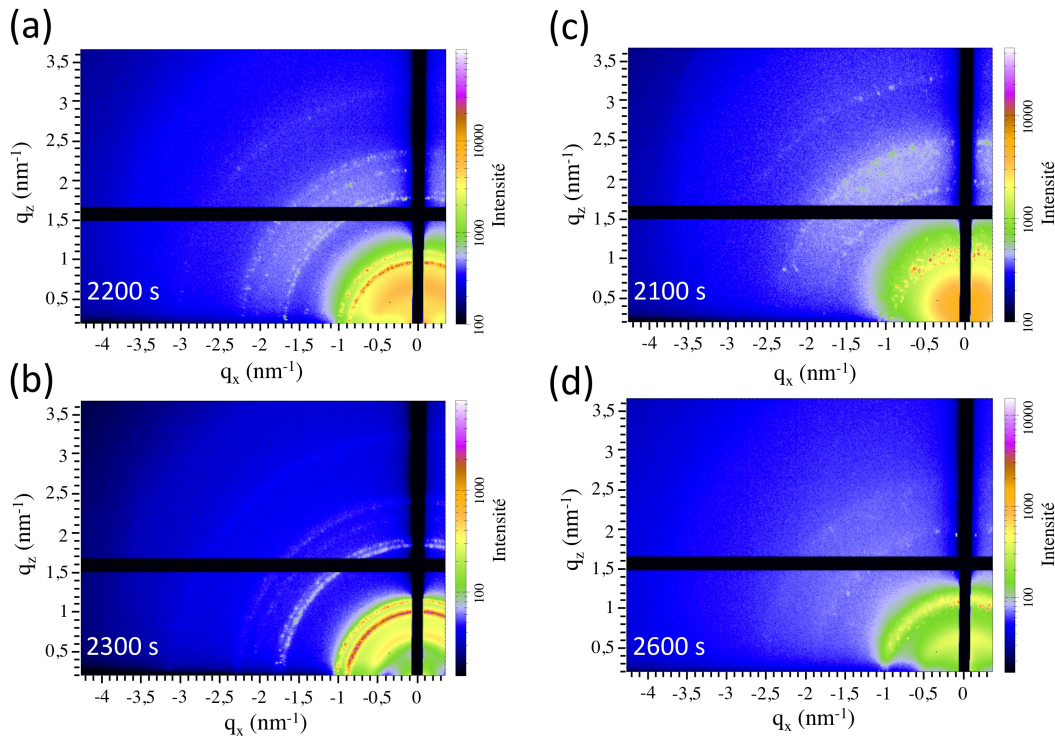


FIGURE 5.24 – Clichés de SAXS obtenus à différents temps lors de l'évaporation du solvant en atmosphère d'hexane pour un mélange de nanocristaux de cobalt et de monocristaux (a-b) ou polycristaux d'or (c-d).

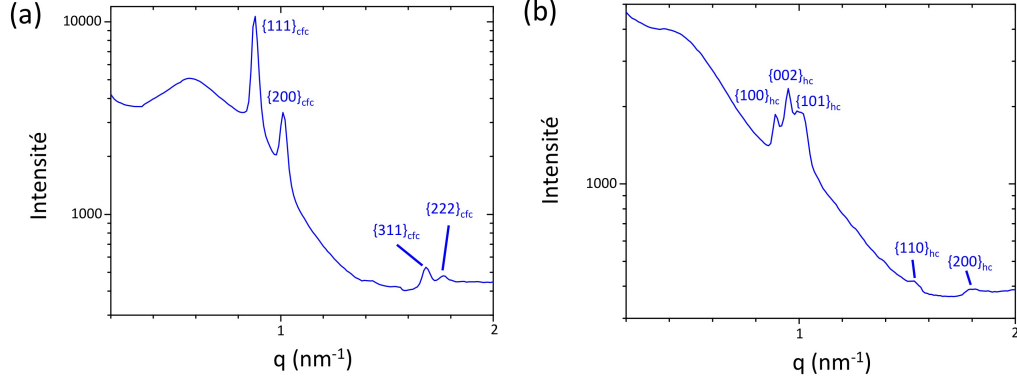


FIGURE 5.25 – Profils d’intensité radiale correspondants au mélange de nanocristaux de cobalt et de monocristaux à 2200 secondes (a) ou polycristaux d’or à 2100 secondes (b).

$$\frac{2\pi}{q_{hkl}} = \frac{a_{cfc}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5.17)$$

avec h , k et l des nombres quelconques entier et a le paramètre de maille.

En attribuant la position du premier pic au plan $\{111\}$ du réseau cfc nous avons déterminé une maille de $a_{cfc} = 12,37$ nm. Les valeurs suivantes de q mesurées ($q_{mesuré}$) ont été ensuite comparées à celles déterminées à l’aide de la formule 5.17 ($q_{calculé}$). La comparaison est reportée dans le tableau 5.4. L’accord entre ces deux derniers paramètres confirme la présence d’un réseau mésoscopique de type cfc avec pour maille $a_{cfc} = 12,37$ nm.

Dans le cas du mélange contenant les polycristaux d’or, le triplet observé sur le spectre de la figure 5.25 (b) suggère la présence d’un réseau hexagonal. Les vecteurs de diffusion liés aux différents plans de ce réseau sont donnés par :

$$q_{hkl} = \frac{a_{hc}}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a_{hc}}{c_{hc}}\right)^2}} \quad (5.18)$$

Dans un premier temps, le paramètre a_{hc} a été déterminé en attribuant le premier pic au plan $\{100\}$:

h	k	l	$q_{mesuré} \text{ nm}^{-1}$	$q_{calculé} \text{ nm}^{-1}$
1	1	1	0,88	0,88
2	0	0	1,01	1,01
3	1	1	1,68	1,68
2	2	2	1,76	1,76

TABLE 5.4 – Indexation du spectre de la figure 5.25 (a).

$$a_{hc} = \sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{2\pi}{q_{100}} \right)^2} = 8,15nm \quad (5.19)$$

Le second pic, attribué au plan $\{002\}$, a ensuite servi pour la détermination du paramètre c_{hc}

$$c_{hc} = \frac{2\pi l}{q_{002}} = 13,22nm \quad (5.20)$$

Les valeurs de $q_{mesuré}$ ont été comparées à celles de $q_{calculé}$ en considérant une maille hc . Cette comparaison est montrée dans le tableau 5.5.

Les spectres présentent également un pic très large au alentours de $0,6 \text{ nm}^{-1}$, cette position correspond aux nanocristaux de cobalt, comme observé en figure 5.18 (b). La largeur de ce pic devient de plus en plus faible au cours de l'évaporation, indiquant une corrélation entre nanocristaux de cobalt de plus en plus importante. Cependant, la largeur du pic en fin d'évaporation indique un ordre entre nanocristaux de cobalt de moindre qualité que pour les nanocristaux d'or.

Dans le cas d'une structure cfc , la distance entre deux cœurs métalliques de nanocristaux est définie par :

$$d_{c-c} = d_{111} \sqrt{\frac{3}{2}} = \frac{a_{cfc}}{\sqrt{2}} \quad (5.21)$$

alors que pour une structure hc , la distance entre nanocristaux se définit comme :

$$d_{c-c} = d_{002} \sqrt{\frac{3}{2}} \quad (5.22)$$

Les diamètres des monocristaux et polycristaux d'or, déduits des courbes SAXS, sont respectivement de 5,84 et 5,30 nm, ce qui mène à des distances entre nanocristaux d'or de 2,91 et 2,79 nm ; ces valeurs restent similaires après évaporation totale du solvant. Ces distances sont grandes si on considère la longueur d'une chaîne de dodécane thiol dépliée (1,77 nm). Une faible interdigitation des chaînes aliphatiques dans les deux réseaux peut donc être considérée.

h	k	l	$q_{mesuré} \text{ nm}^{-1}$	$q_{calculé} \text{ nm}^{-1}$
1	0	0	0,89	0,89
0	0	2	0,95	0,95
1	0	1	1,01	1,01
1	0	2	1,54	1,54
2	0	0	1,80	1,78

TABLE 5.5 – Indexation du spectre de la figure 5.25 (b).

5.5.3 Evaporation de mélanges binaires : saturation en toluène

Une seconde expérience a été réalisée en saturant, cette fois-ci, l'atmosphère de la cellule avec du toluène en plaçant 600 μL de solvant dans le réservoir avec le flux d'hélium stoppé. Toutefois avec ces conditions, la goutte de solution ne peut être stabilisée comme précédemment et un film supracristallin de bonne qualité se forme après environ une minute, comme le montre les figures 5.26 (a) et (c). Ensuite, le système se stabilise. L'évaporation a été poursuivie en passant un flux d'hélium dans la cellule jusqu'à arriver à l'évaporation totale avec un temps similaire à l'expérience précédente. Pendant cette deuxième étape, on peut voir sur les clichés SAXS que l'ordre se dégrade (Figure 5.26 (b) et (d)) au cours de l'évaporation.

Les films obtenus avant évaporation totale du solvant présentent une orientation très marquée par rapport au faisceau de rayons X, alors que du solvant est encore présent. Ceci est caractéristique de la formation d'un film de nanocristaux à l'interface liquide/air [134,177,178]. Afin de confirmer la présence de film interfacial, les conditions de dépôt effectués à CHESS ont été reproduites en laboratoire. La photographie de la figure 5.27 montre une goutte de cette solution en cours d'évaporation après l'avoir

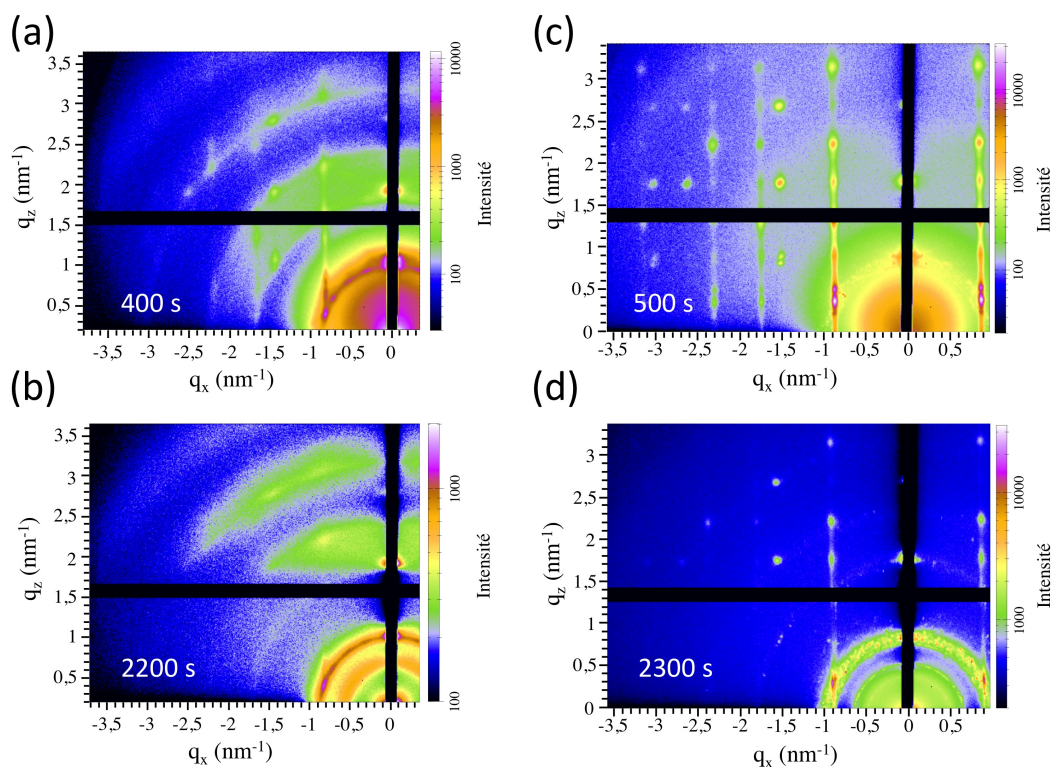


FIGURE 5.26 – Cliché de SAXS obtenus à différents temps lors de l'évaporation du solvant en atmosphère de toluène pour un mélange de nanocristaux de cobalt et de monocristaux (a-b) ou polycristaux d'or (c-d).

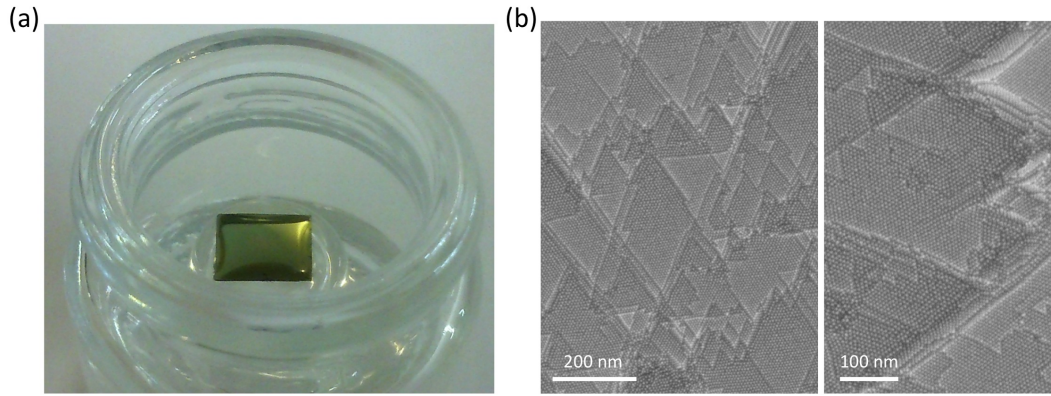


FIGURE 5.27 – Goutte de solution colloïdale en cours d'évaporation sur un substrat de silicium (a) ainsi que des clichés de MEB à haute résolution correspondant (b).

stabilisée en saturant l'atmosphère de toluène. On peut y observer la surface dorée révélatrice du film de nanocristaux d'or à l'interface liquide/air. Nous sommes donc en présence d'une évaporation différente comparée au cas d'une saturation en hexane. Les différentes étapes pour ces deux évaporations sont représentées figure 5.28.

Le mélange constituant la solution colloïdale doit être considéré afin de comprendre son évaporation. En effet, l'hexane possède une pression de vapeur saturante plus de 5 fois plus élevée que le toluène ($P_{toluene} = 2909 Pa$ et $P_{hexane} = 16231 Pa$ à $20^{\circ}C$), ce qui implique une différence de comportement selon le type de solvant utilisé pour la saturation.

Dans le cas d'une saturation en hexane, le solvant placé dans le réservoir sature très rapidement la cellule ce qui stabilise la goutte de solution colloïdale. Une fois le flux d'hélium démarré, l'évaporation de la goutte peut commencer. La concentration en nanocristaux d'or augmente jusqu'à atteindre l'auto-organisation de ces derniers en

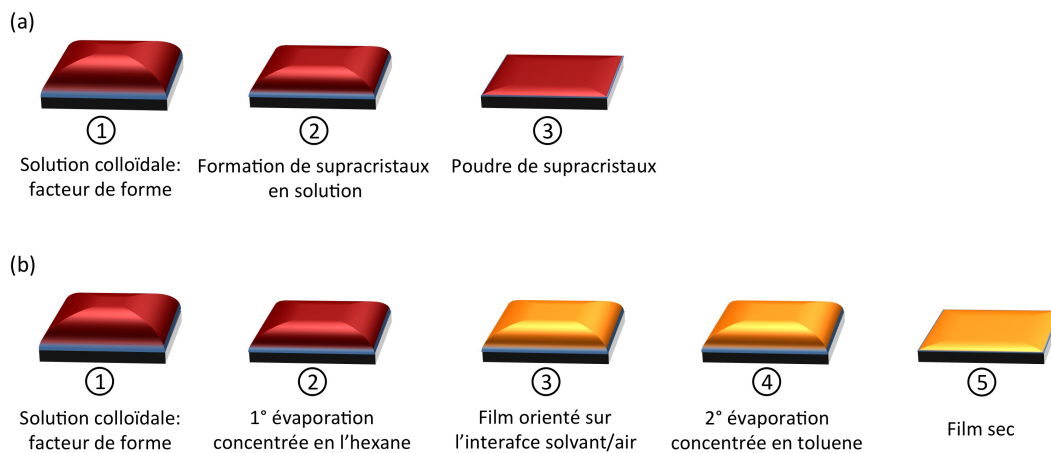


FIGURE 5.28 – Différentes étapes lors de l'évaporation d'une goutte de solution colloïdale sur substrat de silicium sous atmosphère d'hexane (a) ou de toluène (b).

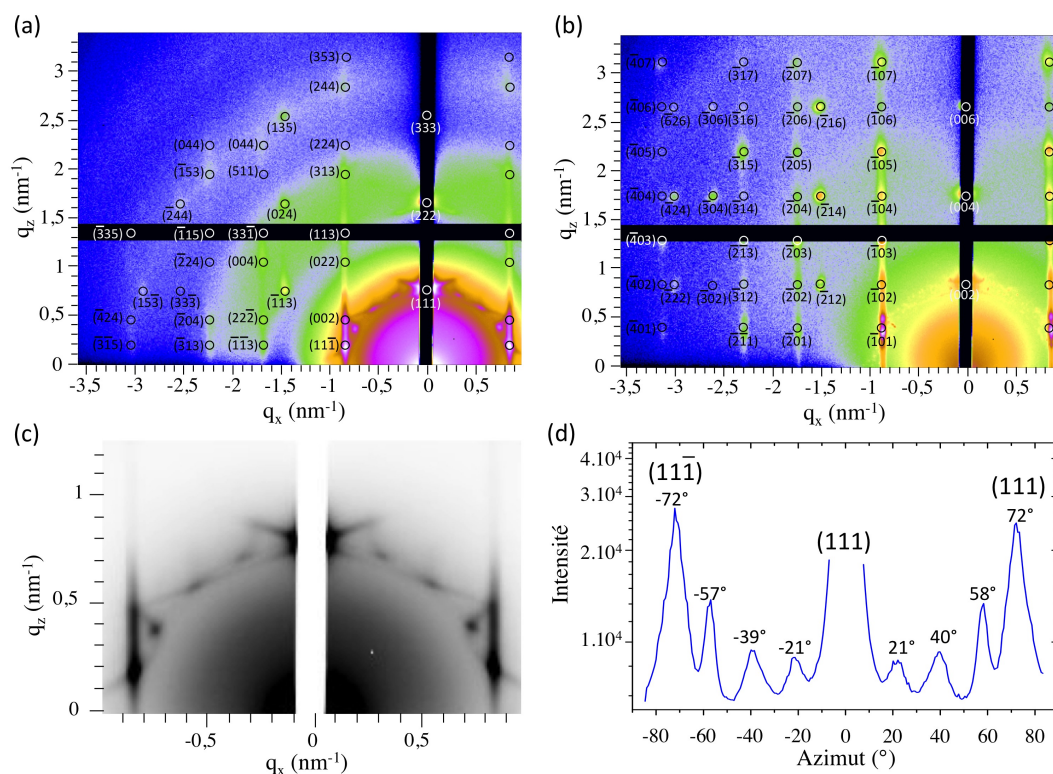


FIGURE 5.29 – Indexation du cliché de SAXS acquis à 500 secondes du mélange contenant les monocristaux d’or avec une maille *cfc* orientée selon l’axe [111] perpendiculaire au substrat (a). Indexation du cliché de SAXS obtenu à 500 secondes du mélange contenant les polycristaux d’or avec une maille *hc* selon l’axe [001] perpendiculaire au faisceau X (b). Vue agrandie en échelle linéaire du cliché présenté en (a), (c). Profil d’intensité azimutale du premier ordre du cliché présenté en (a), (d).

solution, formant ainsi une poudre de supracristaux (Figure 5.28 (a)).

Comme il est décrit dans la figure 5.28 (b), lorsque le réservoir de la cellule est rempli de toluène, la forte pression de vapeur saturante de l’hexane implique une évaporation partielle de l’hexane présent dans la goutte avant saturation totale de la cellule et stabilisation de la goutte. Cette évaporation rapide de l’hexane induit alors la formation de films ordonnés de nanocristaux d’or sur l’interface liquide/air de la goutte, comme observés en figure 5.26 (a) et (c). Une fois le système stabilisé, le flux d’hélium permet de poursuivre la seconde phase de l’évaporation. Les films formés se déposent donc sur un lit de nanocristaux de cobalt dont l’ordre est faible, dégradant ainsi l’ordre des films interfaciaux.

Les films formés à l’interface solvant/air présentent une signature structurale différente selon que le mélange est constitué de mono ou polycristaux d’or, voir respectivement figure 5.26 (a) et (c). Afin d’indexer ces différents clichés, le programme d’indexation "indexGIXS" développé par Detlef Smilgies et Ruipeng Li de la ligne D1 a été utilisé [179]. L’indexation du cliché correspondant au mélange de nanocristaux de cobalt avec les monocristaux d’or révèle la présence majoritaire d’une structure *cfc*

avec pour paramètre $a_{cfc} = 12,3$ nm et orienté selon l'axe $[111]$ perpendiculaire au faisceau de rayons X (Figure 5.29 (a)). Dans le cas du mélange avec les polycristaux d'or, l'indexation la plus raisonnable correspond à un réseau de type hc avec pour paramètres de maille $a_{hc} = 8,2$ nm et $c_{hc} = 13,4$ nm (Figure 5.29 (a)). Les deux réseaux déterminés ici sont identiques à ceux correspondant à la saturation en hexane, ce qui conduit à des distances inter-nanocristaux également identiques.

Les mêmes structures avec les mêmes paramètres que dans le cas précédent d'une saturation en hexane avec la formation de poudre supracristalline se retrouvent. Cependant dans le cas présent, les supracristaux se présentent sous forme de films orientés par rapport au faisceau. Ces orientations correspondent à l'empilement de couches compactes de nanocristaux parallèles à la surface du liquide de la goutte de solution colloïdale. La différence d'énergie libre entre ces deux réseaux compacts est très faible. Par conséquent, de nombreuses fautes d'empilement sont présentes dans les deux réseaux comme le montrent les clichés de SAXS. En effet, beaucoup de diffusion diffuse est visible le long des rangées de réflexions de Bragg en direction de q_z . Cependant, les maxima d'intensité nous permettent d'attribuer une structure majoritaire.

Cependant, le cliché de la figure 5.29 (a), agrandi en figure 5.29 (b), présente des réflexions ne pouvant être indexées avec une structure cfc orientée selon $[111]$, $[100]$ ou $[110]$, qui sont les orientations les plus communes du réseau cfc . Ces renforcements d'intensité sont liés par des lignes de diffusion diffuse. Ceci est la signature d'un désordre. En effet, les clichés de microscopie, présenté en figure 5.27 (b), montrent que le film interfacial contient une quantité importante de bande de glissement ainsi que des distorsions dans le réseau de nanocristaux d'or.

5.5.4 Nanocristaux d'or seuls

Afin d'étudier l'influence des nanocristaux de cobalt sur la structure des supracristaux d'or, des expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions mais en l'absence de nanocristaux de cobalt.

La figure 5.30 (a-b) montre les clichés pour un dépôt de nanocristaux d'or monocristallins. En terme de degré d'ordre, l'échantillon a le même comportement que les précédents puisque le film orienté et formé à l'interface solvant/air (Figure 5.30 (a)) se dégrade après l'évaporation totale du solvant (5.30 (b)).

Comme le montre la figure 5.31 (a), le cliché obtenu avant évaporation totale contient un nombre important de réflexions de Bragg, ce qui suggère la présence d'un réseau de symétrie plus faible que celui du cfc (5.29 (a)), obtenu en présence de nanocristaux de cobalt. En effet, le cliché a pu être indexé avec une maille cfc , $a_{cfc} = 12,3$ nm, mais comportant une compression selon l'axe c d'environ 9% ($c_{cfc} = 11,2$ nm). Ceci correspond à un réseau de type tétragonale centré orienté selon $[110]$ perpendiculaire

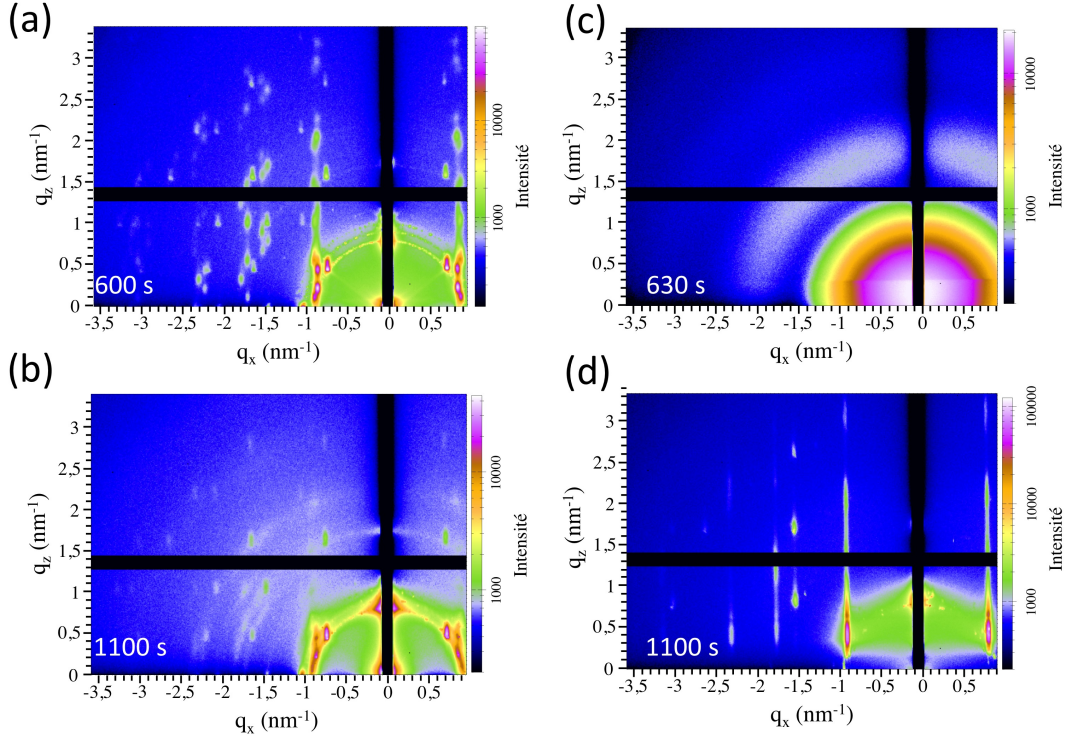


FIGURE 5.30 – Clichés de SAXS obtenus à différents temps lors de l'évaporation du solvant en atmosphère de toluène d'une solution colloïdale de monocristaux (a-b) ou polycristaux d'or (c-d).

au faisceau X et avec pour paramètres de maille :

$$a_{tc} = \frac{a_{cfc}\sqrt{2}}{2} = 8,7nm \quad (5.23)$$

et

$$c_{tc} = c_{cfc} = 11,2nm \quad (5.24)$$

On peut aussi noter que sur la figure 5.31 (a) certaines réflexions restent non-indexées avec cette configuration (diamants rouge sur le cliché). Cependant, la figure 5.31 (b) montre qu'une orientation selon l'axe [100] du même réseau *cfc* déformé permet d'indexer ces dernières.

Cette déformation de maille cubique, due au caractère unidirectionnel de l'évaporation, peut s'expliquer par une transformation de Bain. En effet comme le montre la figure 5.32, on sait que le réseau *tc* devient *cc* lorsque $c_{tc} = a_{tc}$ et *cfc* quand $c_{tc} = a_{tc}\sqrt{2}$. Puisque dans notre cas $c_{tc} \simeq 1,29a_{tc}$, les supracristaux d'or constitués uniquement de monocristaux sont donc plus proches du réseau *cfc* que *cc*.

Dans le cas de l'évaporation d'une solution colloïdale contenant que des polycristaux d'or, le cliché montré en figure 5.31 présente beaucoup de diffusion diffuse le long du vecteur de diffusion q_z . Néanmoins, l'indexation du cliché avec un réseau *hc* semble

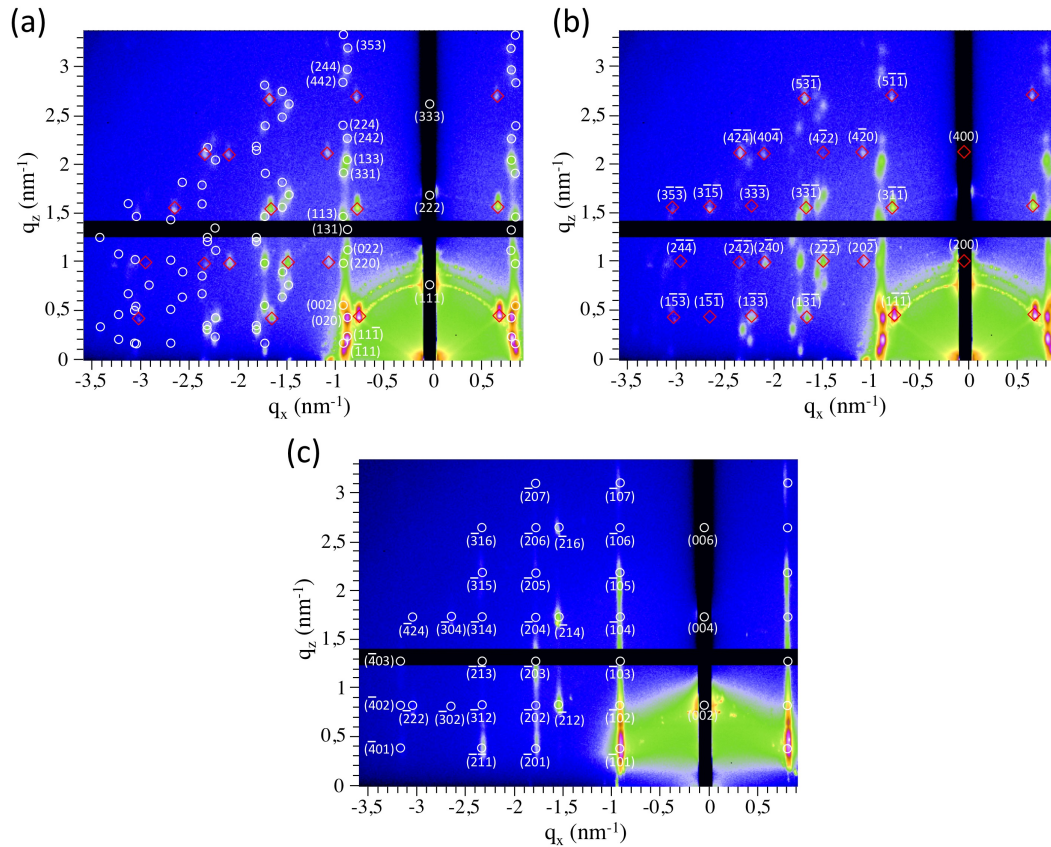


FIGURE 5.31 – Indexation du cliché de SAXS obtenu à 600 secondes de la solution colloïdale de monocristaux d’or avec une maille *cfc* contractée de 9% selon l’axe *c* et orientée selon l’axe [111] perpendiculaire au substrat (a) ou [100] (b). Indexation du cliché de SAXS obtenu à 1100 secondes de la solution colloïdale de polycristaux d’or avec une maille *hcp* orientée selon l’axe [001] perpendiculaire au substrat (c).

la plus raisonnable comparé au réseau *cfc*. Celle-ci nous donne comme paramètres de maille $a_{hc} = 8,2nm$ et $c_{hc} = 13,5nm$. Ces valeurs sont similaires à celles trouvées en présence de nanocristaux de cobalt. À ce point de l’étude, nous pouvons conclure que les nanocristaux de cobalt influencent l’assemblage des monocristaux d’or (transition de *tc* \Rightarrow *cfc*) mais pas les polycristaux (*hc*).

Comme il a été mentionné auparavant, le détecteur SAXS est synchronisé avec

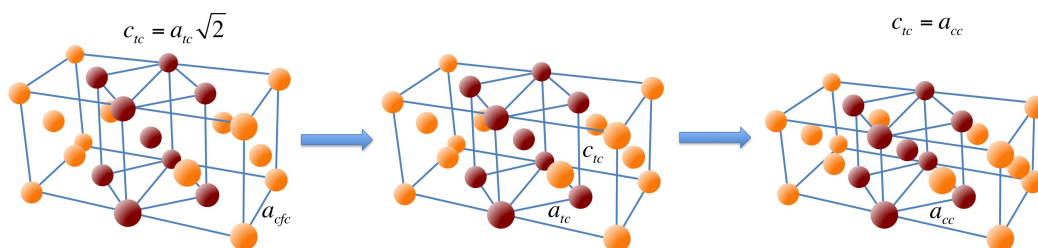


FIGURE 5.32 – Déformation de Bain lors de la contraction des mailles du réseau *cfc* ainsi que la correspondance entre les paramètres de maille des différents réseaux.

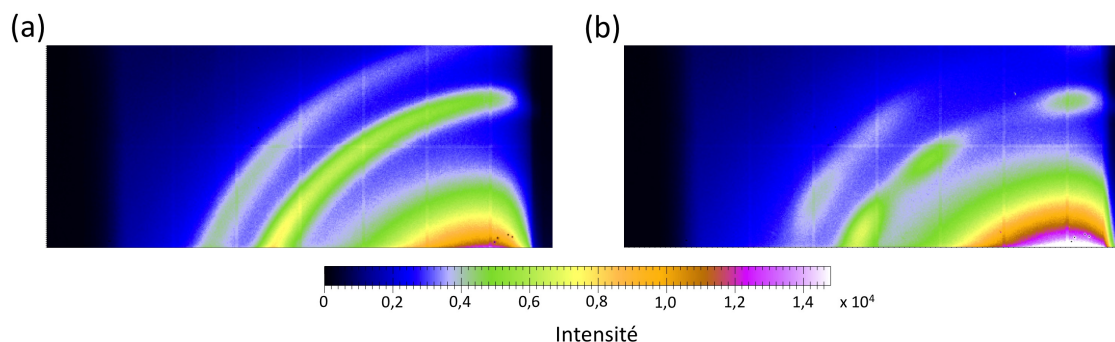


FIGURE 5.33 – Clichés WAXS correspondant au dépôt de la figure 5.29 (a) pour le mélange de nanocristaux de cobalt et de monocristaux d’or (a) ainsi que la figure 5.31 (a-b) pour des monocristaux d’or purs (b).

Pilatus 100K placé juste derrière l’échantillon afin de récolter les spectres de diffusion aux grands angles. La figure 5.33 présente les spectres ainsi obtenus pour les films interfaciaux de monocristaux d’or auto-assemblés en présence ou non de nanocristaux de cobalt, correspondant respectivement à la figure 5.29 (a) et 5.31 (a-b). L’or ayant un facteur de diffusion atomique plus élevé que le cobalt, les positions des raies présentes sur ces clichés correspondent à la diffraction des rayons X par les plans atomiques $\{111\}$ et $\{200\}$ des nanocristaux d’or. En absence de nanocristaux de cobalt, on peut voir que l’intensité est répartie de façon inhomogène sur les anneaux de Scherrer. Ceci démontre l’existence d’un ordre orientationnel entre les monocristaux d’or. Dans le cas du mélange de nanocristaux, le cliché de la figure 5.33 (a) montre clairement des anneaux de Scherrer isotropes. La présence de nanocristaux de cobalt perturbe donc l’organisation des monocristaux d’or puisque ceux-ci ne montrent plus d’alignement entre eux. Cette perturbation de l’ordre orientationnel peut expliquer la différence de réseau observée lorsque les monocristaux d’or sont en présence de nanocristaux de cobalt (*cfc*) ou pas (*tc*). En effet, il a été montré que la forme des nanocristaux semi-conducteur octaédriques tronqués ainsi qu’une distribution anisotrope des ligands en surface dirigent l’assemblage de ceux-ci vers une structure *tc* [115]. Donc en perdant cet alignement entre nanocristaux d’or, ces derniers s’ordonnent en réseau compact en présence de nanocristaux de cobalt.

5.6 Conclusion

Le rôle des défauts cristallins des nanocristaux d’or sur leurs auto-assemblages en supracristaux a été étudié en présence de nanocristaux de cobalt. Ces derniers ont été synthétisés par injection d’un précurseur de cobalt dans un milieu coordonnant chaud. Le rapport de taille des nanocristaux, 5 nm pour l’or et 8 nm pour le cobalt, ne permet pas la stabilisation d’une structure cristallographique binaire. Seul le comportement

des réseaux de nanocristaux d'or est donc étudié dans ce Chapitre. Pour cela, deux modes de déposition ont été utilisés, toutes deux faisant intervenir l'évaporation de la solution colloïdale.

Le premier consiste à immerger un substrat de silicium dans un volume de solution colloïdale et à évaporer le solvant. Par ce procédé, les surfaces de supracristaux constitués de monocristaux d'or sont stabilisées par des plans de hauts indices de Miller alors que ceux élaborés avec des polycristaux possèdent des surfaces de plans compacts. Une relation épitaxiale entre les supracristaux de cobalt et d'or est proposée pour expliquer la stabilisation de ces surfaces vicinales. En effet, il a été démontré que les supracristaux d'or croissent sur un lit de nanocristaux de cobalt ordonnés. De plus, un accord de dimension est possible entre les plans à hauts indices de Miller des supracristaux d'or avec ceux de bas indices des supracristaux de cobalt.

La deuxième méthode de dépôt de cette même solution colloïdale consiste à évaporer une goutte de 20 μL sur le même type de substrat que précédemment. Cette méthode a été mise en œuvre afin de suivre l'auto-assemblage des nanocristaux pendant l'évaporation du solvant par diffusion de rayons X. Cette évaporation est beaucoup plus rapide que la première puisqu'elle n'implique qu'un faible volume et n'est pas confinée dans un récipient ; elle a donc été effectuée dans une enceinte saturée en solvant. De cette manière, il a été démontré que l'auto-assemblage des polycristaux d'or reste inchangé en présence de nanocristaux de cobalt : ils forment un réseau *hc*. Cependant, l'auto-assemblage des monocristaux d'or semble sensible à la présence des nanocristaux de cobalt. En effet, seuls ils forment un réseau de type *tc* avec un alignement orientationnel entre eux. La formation de ce réseau peut s'expliquer par l'empilement des monocristaux de forme octaédrique tronqué. Cependant, en présence de nanocristaux de cobalt ces derniers s'auto-assemblent en réseau *cfc* présentant de fortes distorsion visible en microscopie et qui pourrait expliquer la présence de diffusion diffuse en SAXS. La présence de nanocristaux de cobalt lors de l'auto-assemblage induit une perte de l'ordre orientationnel dans le réseau de nanocristaux d'or.

6

Corrélation des ordres atomiques et mésoscopiques

L'étude décrite dans ce Chapitre a pour but de corréler la position des nanocristaux dans le supracristal (ordre translationnel) avec leurs orientations (ordre orientationnel) et d'en étudier l'influence de la nanocristallinité. Pour cela, les supracristaux ont dû être caractérisés individuellement. Une méthode de caractérisation par diffraction de rayons X a donc été mise en place. Celle-ci a permis de reconstruire l'espace réciproque à petits et grands vecteurs de diffusion permettant ainsi d'obtenir des informations sur les deux types d'ordre des supracristaux. Afin de pouvoir les manipuler, ces supracristaux ont été cristallisés à des tailles de plusieurs dizaines de micromètres. Dans un premier temps, des assemblages de nanocristaux d'or de 5 nm différant par leur nanocristallinité ont été étudiés. Ensuite, des monocristaux de 10 et 12 nm ont été auto-organisés en supracristaux afin de les caractériser par cette méthode. Pour l'ensemble de ces supracristaux, les coupes reconstruites de l'espace réciproque ont été comparées aux petits et grands angles. De plus, les intensités des nœuds de Bragg ont pu être intégrées et analysées.

L'étude structurale de grains uniques de supracristaux se limite bien souvent à la diffraction et microscopie électronique correspondant à l'empilement de quelques couches de nanocristaux. Cependant, cette stratégie est nécessaire pour accéder à des informations structurales inaccessibles par diffraction X lorsque les échantillons se présentent sous forme de poudre supracristalline, comme reporté dans la littérature. A l'opposé, la caractérisation par diffraction de rayons X de supracristaux individuels donne la possibilité de reconstruire un large volume de l'espace réciproque et donc d'analyser aussi l'intensité entre les nœuds de Bragg. Cependant, cette approche demande de lever quelques verrous puisqu'il faudra obtenir *in fine* un supracristal de taille suffisante pour le manipuler afin de l'isoler et le monter sur un capillaire de verre.

6.1 Le rôle de la nanocristallinité à 5,2 nm

Dans un premier temps, la structure de supracristaux constitués de nanocristaux d'or de 5,2 nm a été étudiée : ceci correspond à la plus petite taille de nanocristaux disponible avec un contrôle de la nanocristallinité.

6.1.1 Méthode d'assemblage des nanocristaux d'or

Afin de différencier les nanocristaux selon leur nanocristallinité, la ségrégation par recristallisation a été utilisée. Pour cela, une solution colloïdale, obtenue directement après synthèse et lavage des nanocristaux d'or, est placée dans une atmosphère saturée en toluène comme présenté figure 6.1. Afin d'assurer des interactions attractives entre monocristaux, une faible quantité de mauvais solvant (3% en volume), ici l'éthanol, est introduite dans la solution. Cependant, il est arrivé que les nanocristaux d'or s'auto-assemblent spontanément sans éthanol. Un capillaire de verre est aussi introduit dans

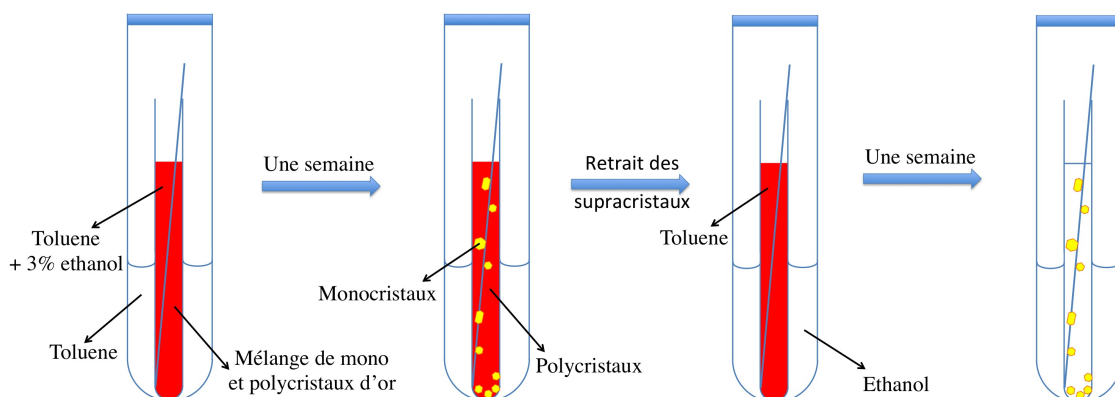


FIGURE 6.1 – Expérience d'auto-assemblage de monocristaux d'or en atmosphère saturée de toluène à partir d'un mélange de nanocristallinité et de polycristaux d'or en atmosphère saturé d'éthanol.

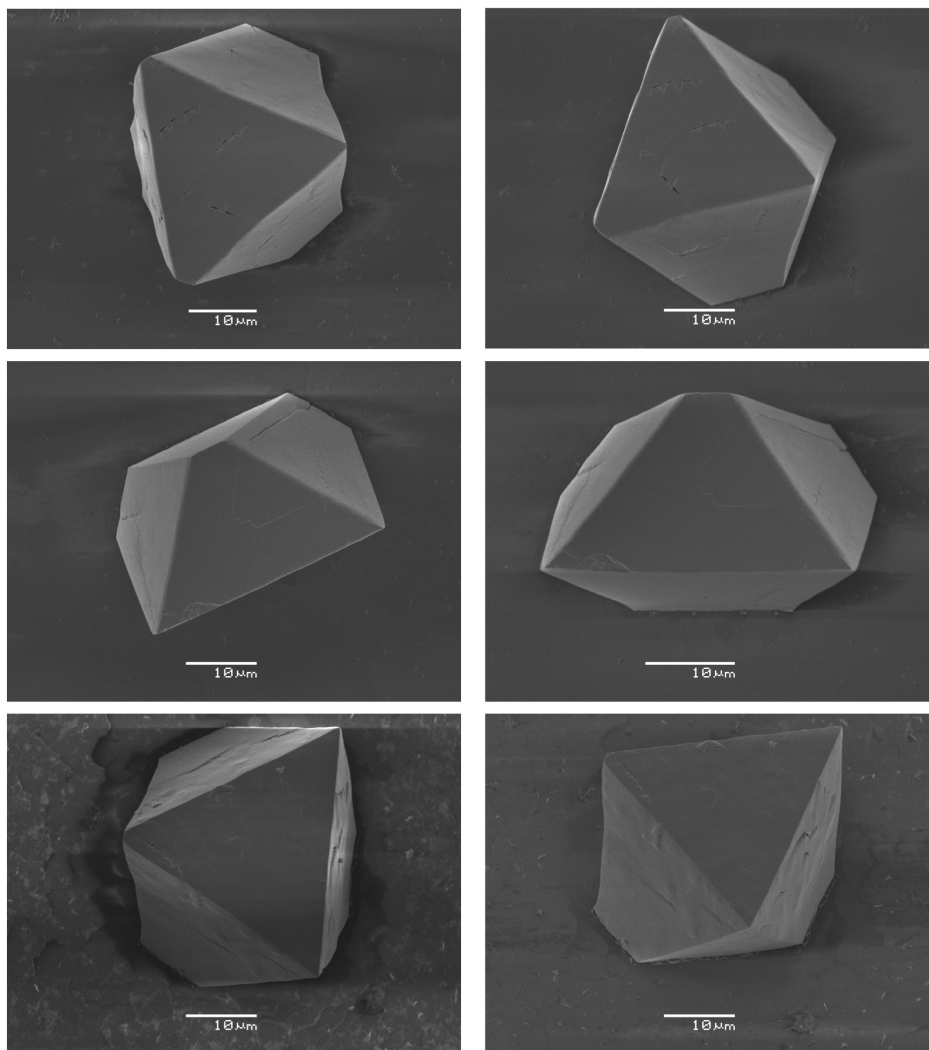


FIGURE 6.2 – Clichés de MEB de supracristaux construits avec des monocristaux d'or.

la solution afin de servir de support pour la croissance des supracristaux. Au bout d'une semaine, la couleur de la solution reste inchangée. Cependant, des petits reflets dorés sont visibles sur les parois de verre du tube et capillaire.

La figure 6.2 montre des clichés MEB de supracristaux ayant poussé sur la surface du capillaire en verre. Ils présentent tous une forme octaédrique. Leur taille est en moyenne de 50 μm , ce qui permet leur manipulation sous une loupe binoculaire.

Une fois le capillaire retiré de la solution, celle-ci est centrifugée afin de récupérer le surnageant et d'éliminer le précipité de poudre de supracristaux formé lors de cette première cristallisation. La solution étant stable après une semaine sans évaporation, celle-ci est remplacée dans une atmosphère saturée en mauvais solvant (Figure 6.1). Ceci dans le but de forcer l'auto-assemblage des nanocristaux stables en solution. Une décoloration de la solution est visible au bout de deux jours dans la partie haute du tube atteignant progressivement le fond de celui-ci au bout d'une semaine environ.

Le capillaire est ensuite retiré de la solution incolore et les supracristaux observés en

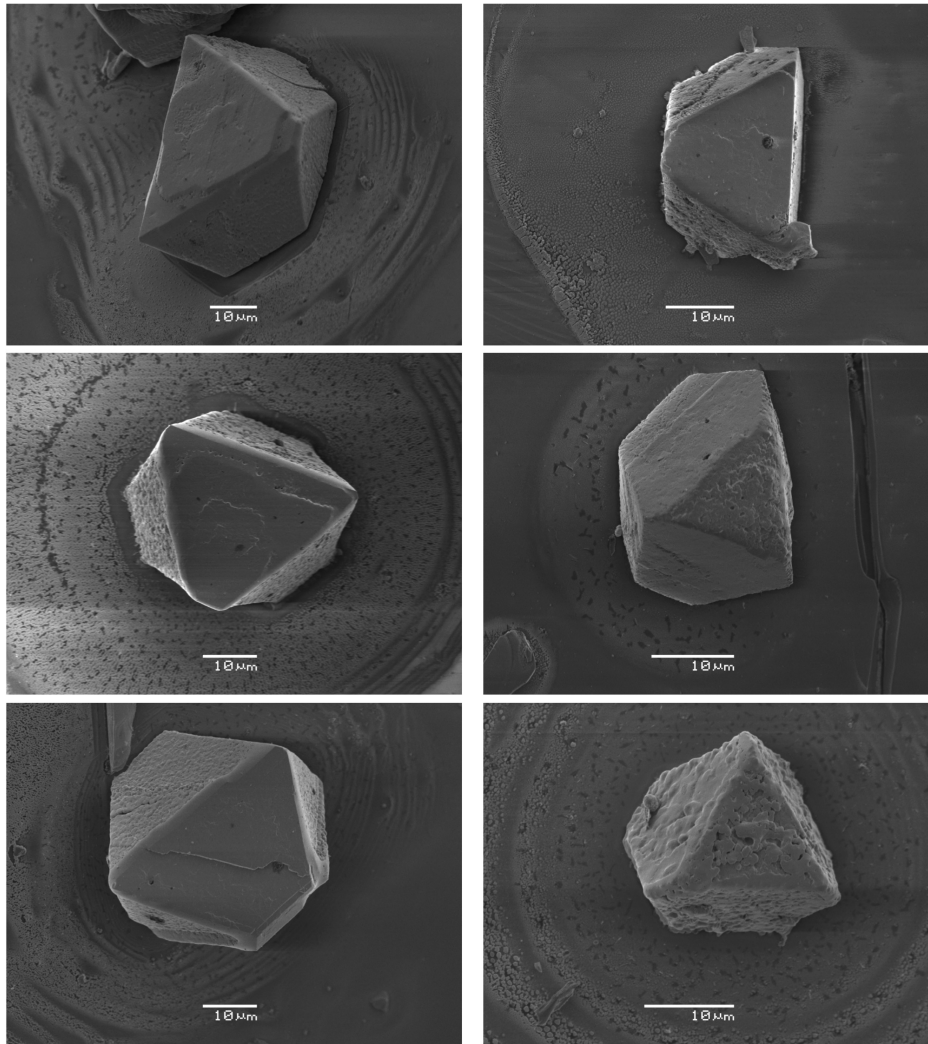


FIGURE 6.3 – Clichés de MEB de supracristaux construits avec des polycristaux d'or.

MEB. Comme le montre la figure 6.3, ces supracristaux sont très similaires à ceux de la première cristallisation (Figure 6.2). Ils sont de même forme et de taille légèrement plus faible mais raisonnable pour leur manipulation. Dans les deux cas, les supracristaux sont disposés de manière très espacés sur le capillaire ce qui rend leur isolement plus aisée.

Afin de vérifier la nanocristallinité de ces supracristaux, les nanocristaux les constituant ont été redispersés dans du chloroforme, qui est un bon solvant, et déposés sur une grille de microscopie. Les clichés de TEM représentés figure 6.4 (a et b) montrent que les nanocristaux issus des deux étapes de cristallisation présentent une faible distribution de taille ainsi qu'une taille moyenne identique : 5,2 nm. La distribution en taille des nanocristaux issus de la deuxième cristallisation est légèrement plus grande (Figure 6.4 (c)) que celle de la première (Figure 6.4 (d)).

Les clichés de TEM à haute résolution de la figure 6.5 montrent que les nanocristaux sont triés selon leur nanocristallinité. En effet, les supracristaux issus de la première

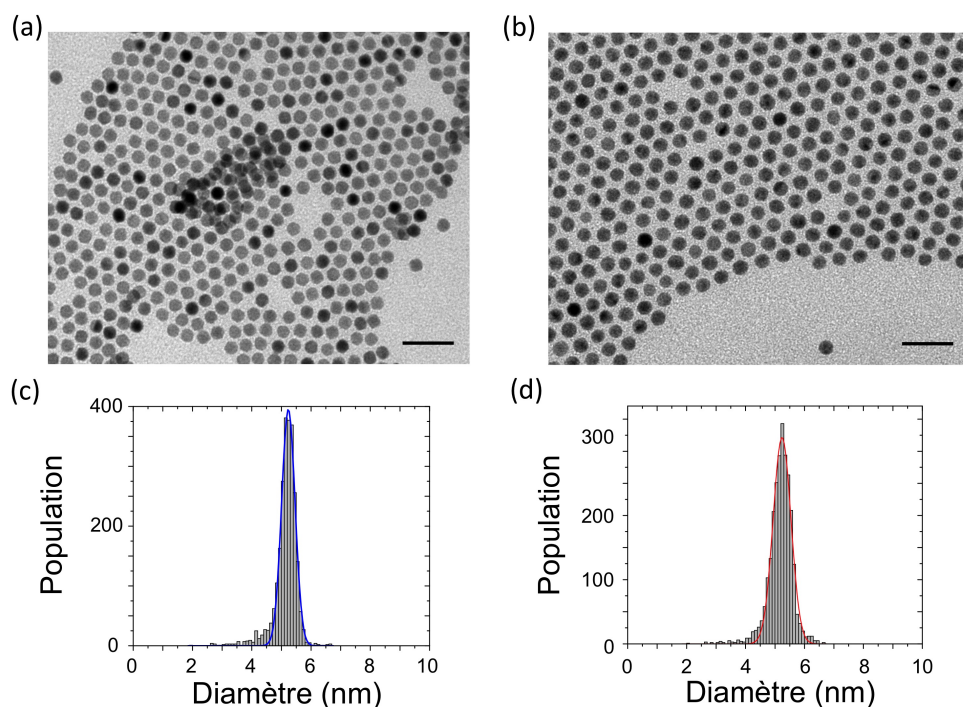


FIGURE 6.4 – Nanocristaux issus de la redispersion des supracristaux obtenus lors de la première cristallisation (a) et deuxième cristallisation (b) ainsi que leur distribution de taille respective (c) et (d).

cristallisation sont essentiellement constitués de nanocristaux monocristallins. On peut voir sur les clichés de la figure 6.5 (a) qu'ils présentent des facettes $\{111\}$ et $\{100\}$. Ce facettage correspond à l'octaèdre tronqué décrit dans la figure 2.17 du Chapitre 2. Cependant, de manière non-reproductible d'un nanocristal à l'autre, de petites facettes $\{110\}$ sont visibles. L'apparition de ces facettes résulte de troncatures entre les faces $\{111\}$. La forme de l'octaèdre tronqué est représentée figure 6.5 (b). Les clichés TEM à haute résolution de la figure 6.5 (c) démontrent que les supracristaux issus de la deuxième cristallisation sont essentiellement constitués de décaèdres et icosaèdres.

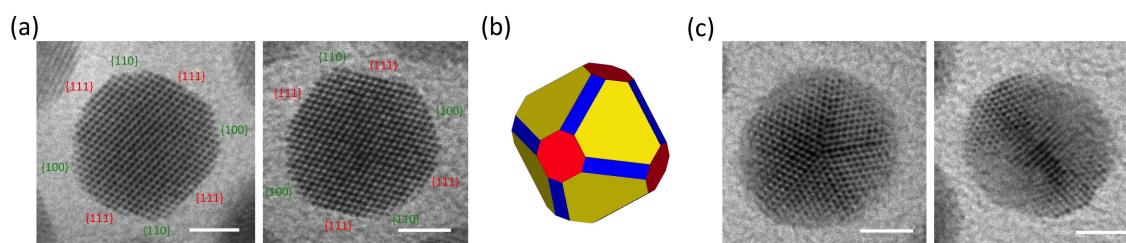


FIGURE 6.5 – Cliché de TEM à haute résolution de nanocristaux issus de la redispersion des supracristaux obtenus lors de la première cristallisation (a). Modèle de l'octaèdre tronqué proposé avec les facettes $\{111\}$, $\{100\}$ et $\{110\}$ respectivement en jaune, rouge et bleu (b). Cliché TEM à haute résolution de nanocristaux issus de la redispersion des supracristaux obtenus lors de la deuxième cristallisation (a).

6.1.2 Description de l'expérience sur la ligne Proxima1

Une fois la taille des supracristaux obtenus suffisante, comme montré figure 6.6 (a), ceux-ci doivent être montés sur un support permettant l'acquisition de clichés de diffraction. Pour cela, un capillaire de $100\ \mu\text{m}$ de diamètre a été étiré afin d'obtenir une tige de verre de diamètre inférieur à $20\ \mu\text{m}$. Ensuite une goutte de polydiméthylsiloxane est déposée sur le bout du capillaire afin de créer l'adhésion entre le verre et le supracristal. Le surplus du polymère siliconé est retiré à l'éthanol et un supracristal est monté au bout du capillaire avec une orientation aléatoire à l'aide d'un micromanipulateur. De cette manière, le verre et le polydiméthylsiloxane ne laisse que peu de signature sur les clichés de diffraction. Un exemple de supracristal monté est présenté figure 6.6 (b). Les supracristaux présentant des macles ainsi que les agrégats sont éliminés.

Les échantillons ont ensuite été étudiés sur la ligne PROXIMA1 du synchrotron SOLEIL. Cette ligne de cristallographie de protéine a été choisie car elle offre la possibilité de sonder l'espace réciproque sur un grand domaine de vecteurs de diffusion. La géométrie de l'expérience est représentée figure 6.7. Le supracristal est placé sur le trajet des rayons X et peut tourner autour d'un axe de rotation perpendiculaire à ceux-ci. Le vecteur d'onde $\vec{\kappa}_i$ du faisceau incident a pour norme $\|\vec{\kappa}_i\| = \frac{2\pi}{\lambda}$. Dans le

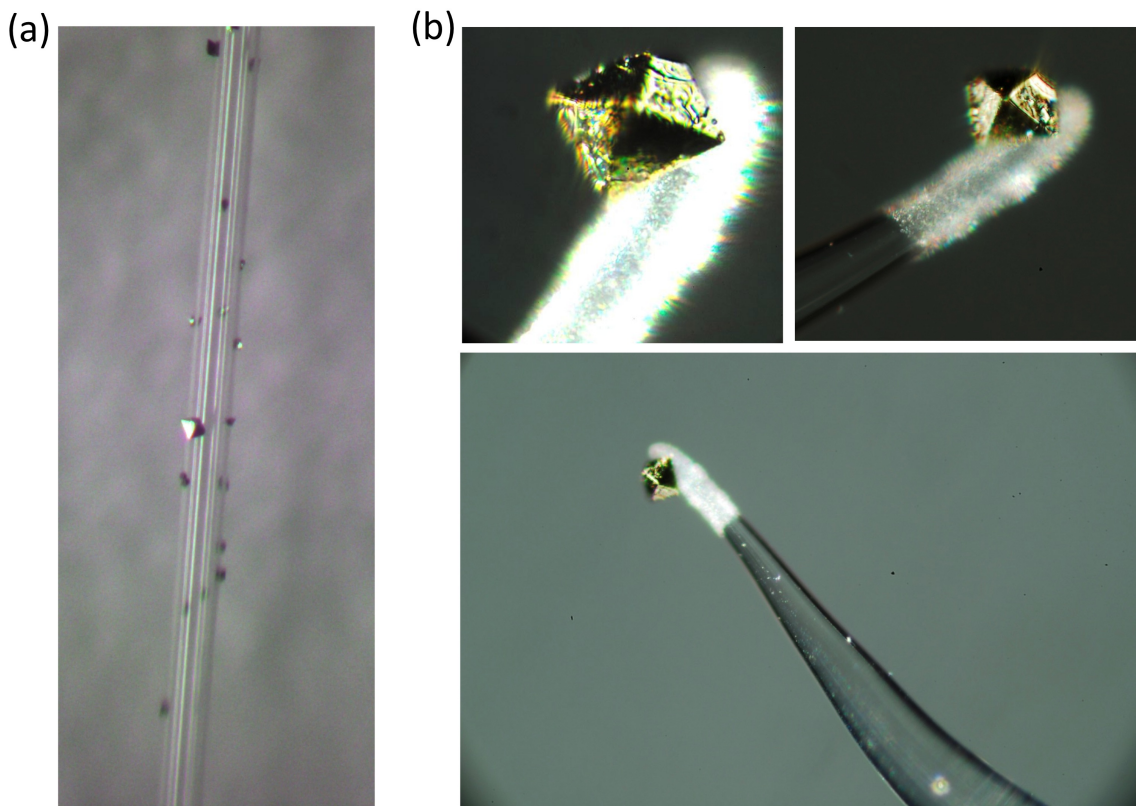


FIGURE 6.6 – Exemple de capillaire utilisé pour le montage de supracristaux (a). Supracristaux montés et fixés au bout d'un capillaire étiré (b).

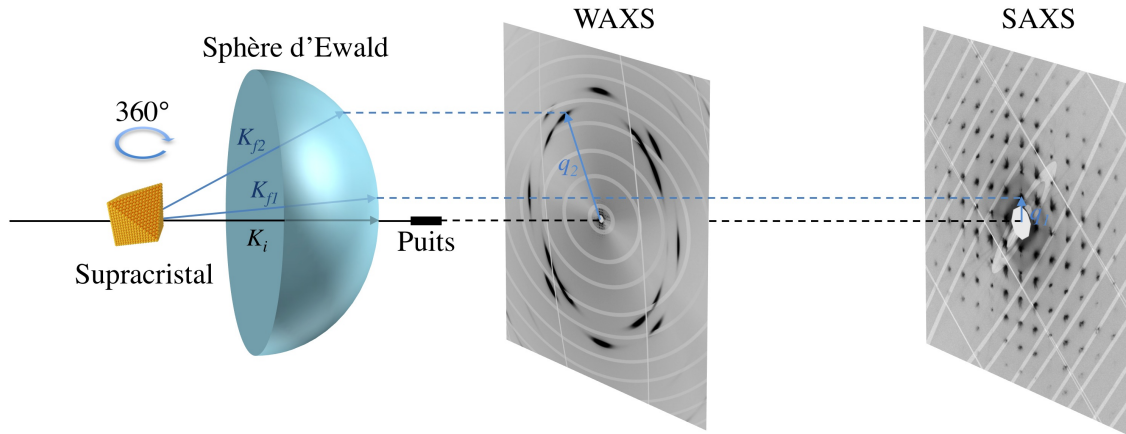


FIGURE 6.7 – Géométrie de l’expérience de diffraction en transmission d’un supracristal individuel sur la ligne de lumière Proxima1.

cas de diffusion élastique, chaque vecteur de rayonnements diffusés par le cristal aura donc une norme identique à $\|\vec{\kappa}_i\|$. Ceci a pour effet de définir la sphère d’Ewald de rayon $\frac{2\pi}{\lambda}$. Le vecteur incident $\vec{\kappa}_i$ intercepte la sphère d’Ewald sur le nœud $\{000\}$ de l’espace réciproque. Quelques vecteurs d’onde provenant de la diffusion des rayons X par l’échantillon sont représentés sur la figure 6.7 comme $\vec{\kappa}_{f1}$ et $\vec{\kappa}_{f2}$. Cette construction permet de visualiser tous les vecteurs de diffusion $\vec{q} = \vec{\kappa}_f - \vec{\kappa}_i$ de l’espace réciproque accessibles pour une orientation donnée de l’échantillon.

Le détecteur plan récupère la projection des interceptions situées sur la sphère d’Ewald. Afin d’éliminer tout signal provenant d’une potentielle fluorescence, un seuillage à 4,424 keV est appliqué par le Pilatus 6M. De plus, l’énergie des rayons X a été choisie de façon à se placer en dessous des seuils de fluorescence de l’or. Deux conditions expérimentales ont été utilisées : la première pour le WAXS avec une distance échantillon-détecteur de $D = 196$ mm et une longueur d’onde $\lambda = 0,0867$ nm et la deuxième pour le SAXS avec $D = 850$ mm et $\lambda = 0,1042$ nm. De cette façon, on obtient les vecteurs de diffusion associés aux réseaux réciproques des nanocristaux d’or et du supracristal, représenté respectivement par \vec{q}_1 et \vec{q}_2 sur la figure. Le supracristal tourne de 360° par pas de $0,5^\circ$; un cliché de diffraction est acquis à chaque pas avec un temps de pose de 1,5 s. De cette manière, un large volume de l’espace réciproque peut être sondé.

6.1.3 Reconstruction de l’espace réciproque : CrysAlisPro

Lors de l’expérience, le supracristal est orienté aléatoirement par rapport au faisceau de rayons X. Afin de reconstruire l’espace réciproque associé, le logiciel CrysAlisPro a été utilisé. La matrice d’orientation de chaque supracristal étudié a été déterminée avec la série de clichés obtenus aux petits angles. Chacune des réflexions de Bragg des 720 clichés est repérée et introduite dans le volume de l’espace réciproque, comme présenté

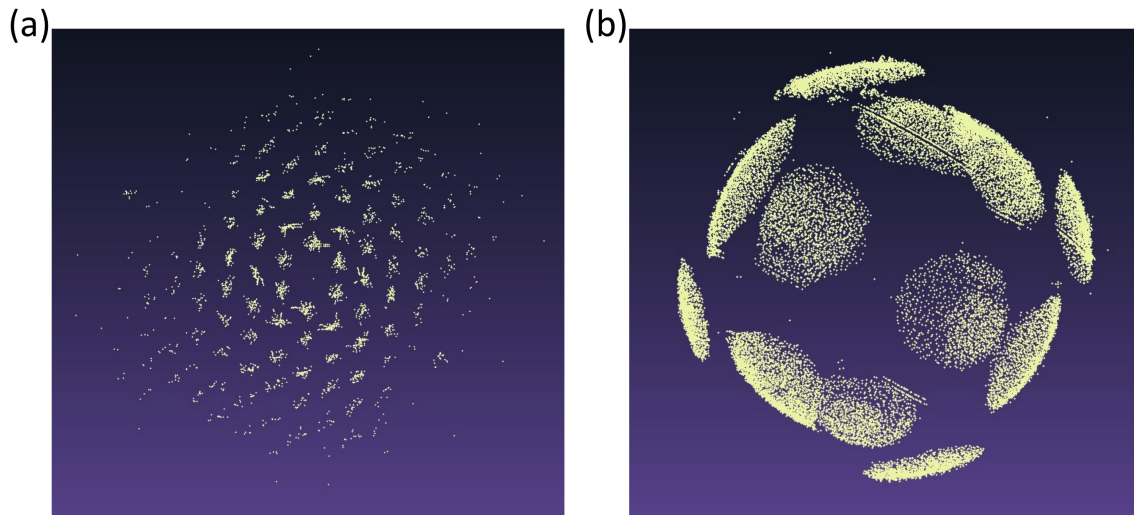


FIGURE 6.8 – Exemple de visualisation de l'espace réciproque d'un supracristal individuel dans le domaine des petits vecteurs de diffusion, utilisé pour déterminer sa matrice d'orientation (a) ainsi que le domaine des grands vecteurs de diffusion.

en figure 6.8 (a). Les réflexions de Bragg ayant un grand vecteur de diffusion passent beaucoup plus vite sur la sphère d'Ewald par rapport à celles correspondant à un plus petit vecteur de diffusion. De plus, la courbure de la sphère d'Ewald peut impliquer une distorsion du cliché de diffraction. Afin de tenir compte de ces deux effets, une correction due à la projection planaire de la sphère d'Ewald ainsi qu'une correction de Lorentz sont appliquées lors de la reconstruction du volume réciproque. La forme des réflexions de Bragg "éclatées" apporte, selon les cas, une légère imprécision sur la matrice ; nous y reviendrons dans la section suivante.

Une fois le réseau ainsi que la matrice d'orientation déterminés, la reconstruction des plans de l'espace réciproque du supracristal définis par une origine ainsi que deux vecteurs non-colinéaires est possible.

6.1.4 L'ordre translationnel

Les premières coupes de l'espace réciproque représentées figure 6.9 et 6.10, ont été obtenues sur les supracristaux constitués de monocristaux d'or, alors que les figures 6.11 et 6.12 représentent les coupes perpendiculaires aux mêmes axes de symétrie mais pour des supracristaux constitués uniquement de polycristaux d'or. Quelque soit la coupe, un nombre important de nœuds de Bragg variant entre 50 et 100 peut être obtenus, ce qui révèle la bonne qualité des supracristaux étudiés quelque soit leur nanocristallinité. Des lignes ainsi que des ellipses blanches sont aussi observées sur ces coupes. Celles-ci sont dues aux zones mortes entre les chipsets du Pilatus 6M.

Quelque soit la nanocristallinité, les mailles déterminées *via* leur matrice d'orientation sont cubiques. Cependant dans le cas des monocristaux, quelques échantillons ont été

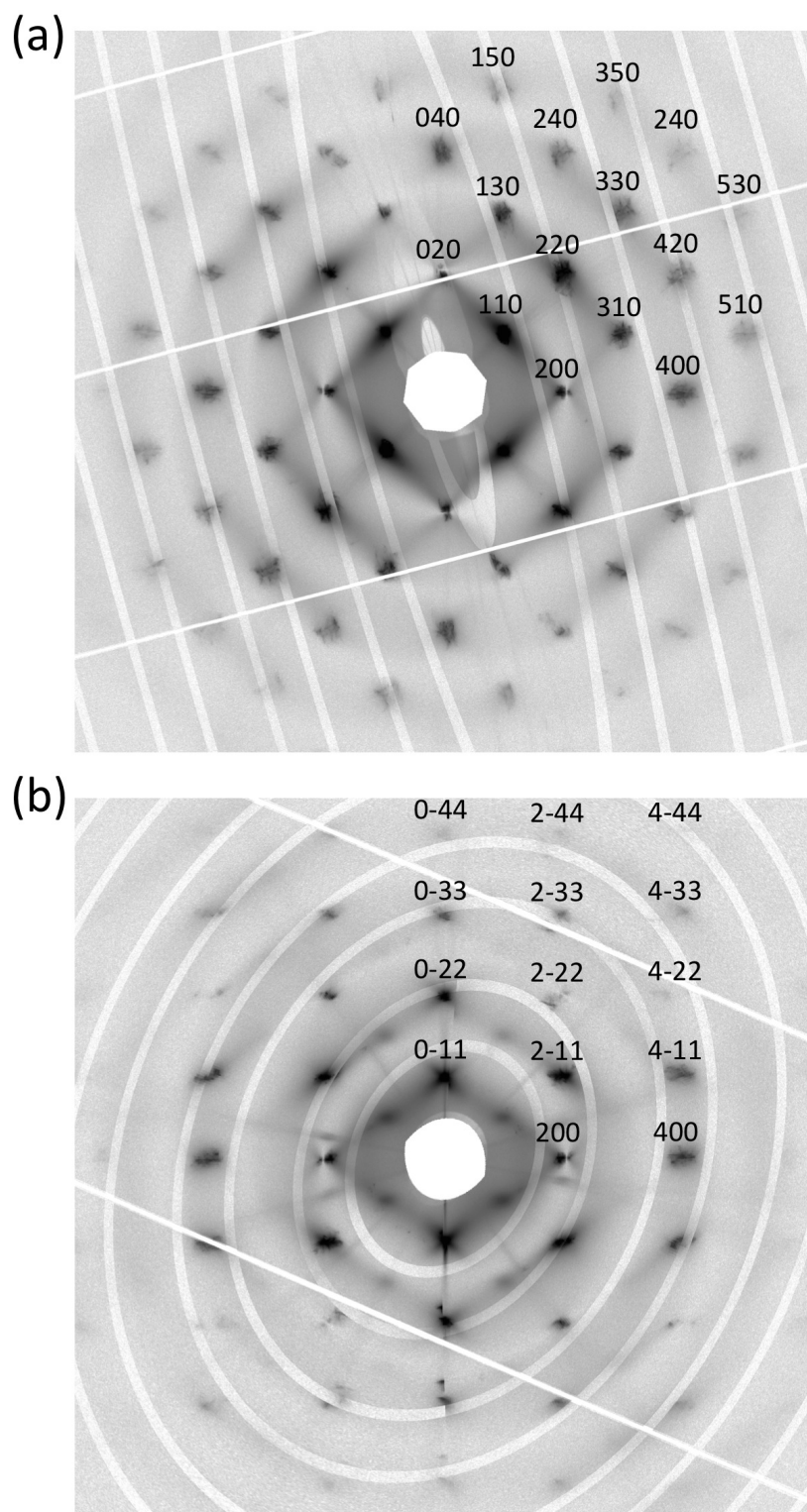


FIGURE 6.9 – Coupe de l'espace réciproque d'un supracristal constitué de monocristaux d'or de 5,2 nm ayant pour équation $l = 0$ (a) et $h + k = 0$ (b) Le domaine maximum de la coupe correspond à $q_{max} = 7 \text{ nm}^{-1}$.

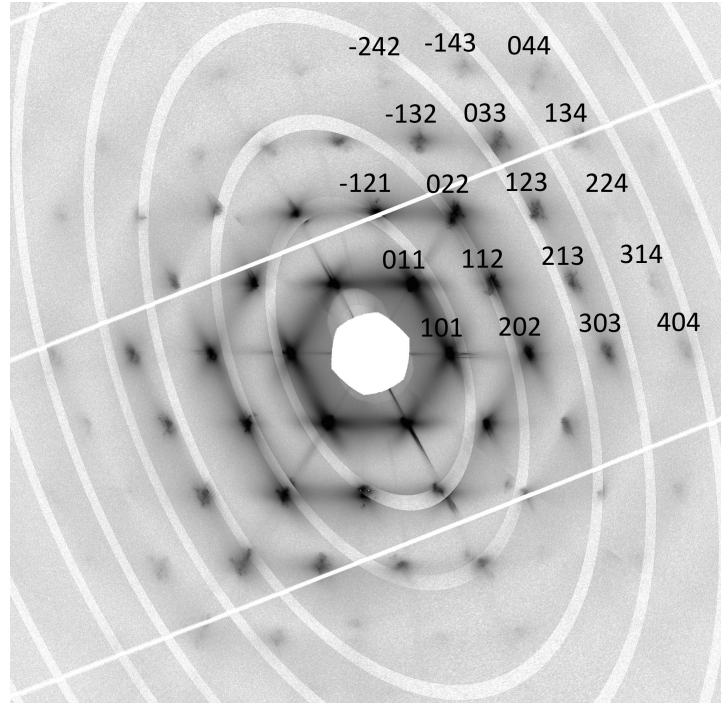


FIGURE 6.10 – Coupe de l'espace réciproque d'un supracristal constitué de monocristaux d'or de 5,2 nm ayant pour équation $h + k + l = 0$. Le domaine maximum de la coupe correspond à $q_{max} = 7 \text{ nm}^{-1}$.

indexés avec une légère extension ou compression selon un axe, ce qui induit une maille de type tétragonale centré. Les paramètres de maille moyens pour des supracristaux constitués de mono ou polycristaux sont respectivement de $a_{mono} = 8,02 \text{ nm}$ et $a_{poly} = 10,45 \text{ nm}$. La condition de réflexion des nœuds de Bragg pour les trois premières coupes (Figures 6.9 et 6.10) est $h + k + l = 2n$. Ces supracristaux cristallisent donc dans un réseau cubique centré. Dans le cas des supracristaux constitués uniquement de polycristaux, la règle de réflexion est que h , k et l sont de même parité, ce qui confirme que les polycristaux d'or s'auto-assemblent dans un réseau *fcc*. Cependant, certaines réflexions ne correspondent pas à une indexation entière. Celles-ci sont entourées par un hexagone sur la figure 6.12 et seront discutées dans la section 6.1.8. Les paramètres de maille des réseaux de nanocristaux ont aussi été confirmés par SAXS en laboratoire, sur les poudres déposées au fond des tubes de croissance (Figure 6.13). La distance moyenne entre les cœurs métalliques est donc de :

$$d_{c-mono} = \left(a_{mono} \frac{\sqrt{3}}{2} \right) = 6,95 \text{ nm} \quad (6.1)$$

pour les monocristaux et de :

$$d_{c-poly} = \left(\frac{a_{poly}}{\sqrt{2}} \right) = 7,39 \text{ nm} \quad (6.2)$$

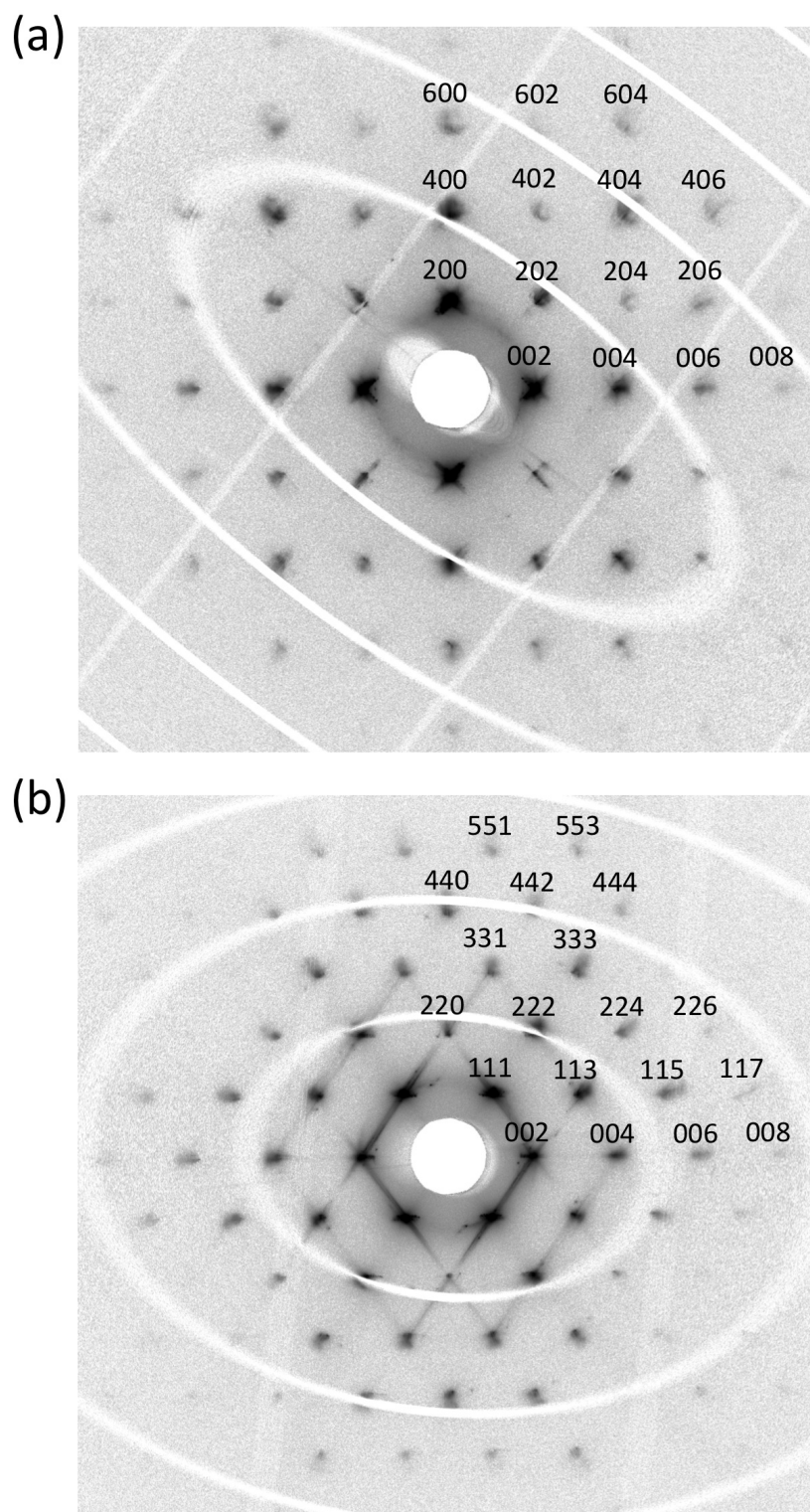


FIGURE 6.11 – Coupe de l'espace réciproque d'un supracristal constitué de polycristaux d'or de 5,2 nm ayant pour équation $l = 0$ (a) et $h + k = 0$ (b) Le domaine maximum de la coupe correspond à $q_{max} = 7 \text{ nm}^{-1}$.

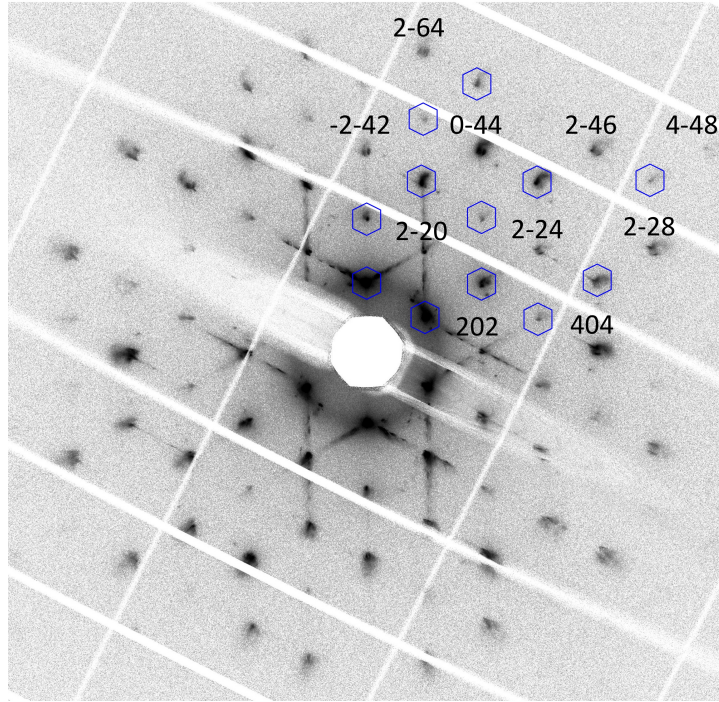


FIGURE 6.12 – Coupe de l'espace réciproque d'un supracristal constitué de polycristaux d'or de 5,2 nm ayant pour équation $h + k + l = 0$. Le domaine maximum de la coupe correspond à $q_{max} = 7 \text{ nm}^{-1}$.

pour les polycristaux.

Cet écart de distance $\Delta d_{c-c} = 0,44 \text{ nm}$ peut être dû soit à une différence de taille de nanocristaux soit à une distance entre nanocristaux différente. Afin de déterminer le diamètre des nanocristaux ainsi que leur forme dans un supracristal individuel, une analyse des intensités des réflexions de Bragg a été effectuée pour chaque type de supracristal.

Le supracristal est constitué d'un motif, ici un nanocristal unique, répété périodiquement dans l'espace par des translations du type $(u, v \text{ et } w \text{ étant des entiers})$: Dans le cas de la maille multiple du réseau cc qui contient deux nœuds :

$$\vec{R}_{uvw} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

et

$$\vec{R}'_{uvw} = \vec{R}_{uvw} + \frac{(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})}{2} \quad (6.3)$$

Dans le cas de la maille multiple du réseau cfc qui contient quatre nœuds :

$$\vec{R}_{uvw} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

$$\vec{R}'_{uvw} = \vec{R}_{uvw} + \frac{(\vec{a} + \vec{b})}{2}$$

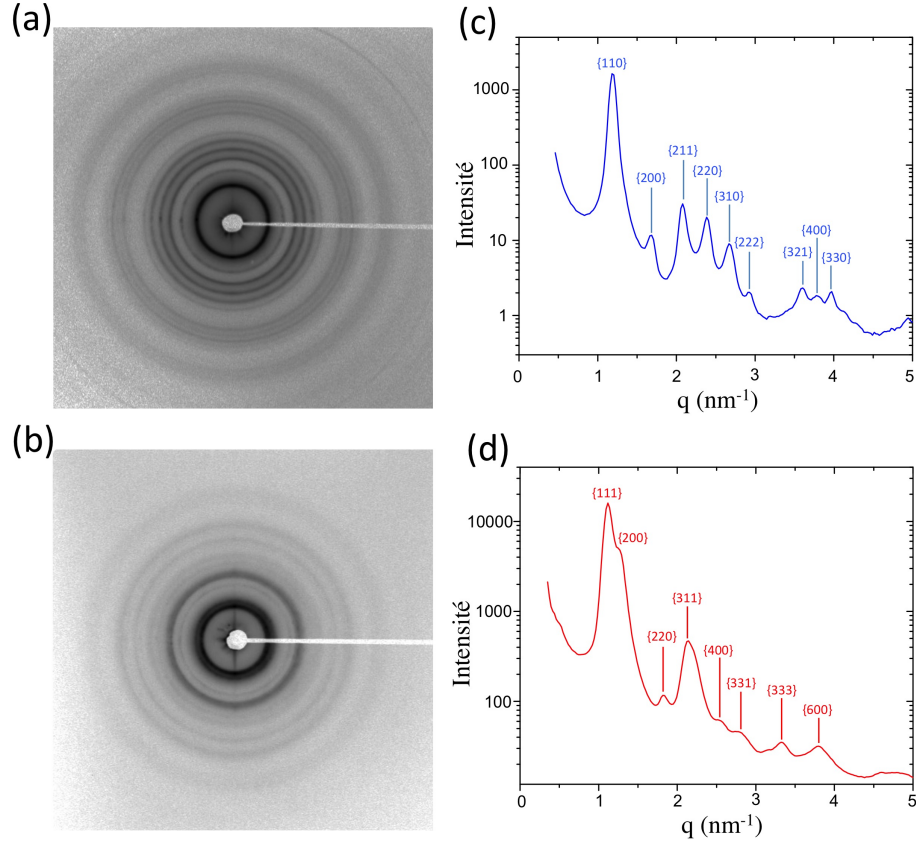


FIGURE 6.13 – Cliché SAXS d’une poudre de supracristaux constitués de monocristaux (a) et de polycristaux (b) d’or de 5,2 nm ainsi que leurs profils d’intensité radiale et leurs indexations respectifs (c et d).

$$\vec{R}_{uvw}'' = \vec{R}_{uvw} + \frac{(\vec{b} + \vec{c})}{2}$$

et

$$\vec{R}_{uvw}''' = \vec{R}_{uvw} + \frac{(\vec{a} + \vec{c})}{2} \quad (6.4)$$

La densité électronique de l’ensemble du supracristal peut s’écrire :

$$\rho_{cristal}(\vec{r}') = \sum_{u,v,w} \rho_{motif}(\vec{r}' - \vec{R}_{u,v,w}) \quad (6.5)$$

Dans ce qui suit, le supracristal sera considéré comme d’extension infinie, c’est-à-dire que u, v et w sont des entiers quelconques. Les nanocristaux peuvent avoir des orientations, des tailles ou des formes légèrement différentes. On peut donc écrire :

$$\rho_{motif}(\vec{r}' - \vec{R}_{u,v,w}) = \langle \rho_{motif}(\vec{r}' - \vec{R}_{u,v,w}) \rangle + \Delta \rho_{motif}(\vec{r}' - \vec{R}_{u,v,w}) \quad (6.6)$$

où le premier terme correspond à la densité électronique moyenne de la nanoparticule et le second à l’écart entre la densité électronique de la particule considérée et la valeur

moyenne. Le premier terme donne une densité cristalline moyenne :

$$\langle \rho_{cristal}(\vec{r}) \rangle = \sum_{u,v,w} \langle \rho_{motif} \rangle (\vec{r} - \vec{R}_{u,v,w}) = \langle \rho_{motif}(\vec{r}) \rangle \otimes \sum_{u,v,w} \delta(\vec{r} - \vec{R}_{u,v,w}) \quad (6.7)$$

et le second l'écart par rapport à cette densité :

$$\rho_{cristal}(\vec{r}) - \langle \rho_{cristal}(\vec{r}) \rangle = \sum_{u,v,w} \Delta \rho_{motif} (\vec{r} - \vec{R}_{u,v,w}) \quad (6.8)$$

L'amplitude diffractée par le cristal est donnée par la transformée de Fourier de sa densité électronique (à un facteur multiplicatif près) :

$$A(\vec{q}) = \int \rho_{cristal}(\vec{r}) . e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} . d^3r \quad (6.9)$$

On peut donc diviser l'amplitude en deux termes :

$$\langle A(\vec{q}) \rangle = \langle F(\vec{q}) \rangle \sum_{u,v,w} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{u,v,w}} \quad (6.10)$$

pour le premier où $\langle F(\vec{q}) \rangle = \int \langle \rho_{motif}(\vec{r}) \rangle . e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} . d^3r$ qui est le facteur de structure du motif et

$$\Delta A(\vec{q}) = \sum_{u,v,w} \Delta \rho_{motif} (\vec{r} - \vec{R}_{u,v,w}) . e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} . d^3r \quad (6.11)$$

pour le deuxième terme.

Le premier terme ne donne de signal que pour certaines directions particulières (réflexions de Bragg). Considérons en effet par exemple le cas du réseau cubique centré :

$$\sum_{u,v,w} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{u,v,w}} = \left(1 + e^{i\vec{q} \cdot \left(\frac{\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}}{2} \right)} \right) \sum_u e^{iu\vec{q} \cdot \vec{a}} \sum_v e^{iv\vec{q} \cdot \vec{b}} \sum_w e^{iw\vec{q} \cdot \vec{c}} \quad (6.12)$$

Les sommes du type $\sum_u e^{iu\vec{q} \cdot \vec{a}}$ ne sont nulles que si $\vec{q} \cdot \vec{a}$ est un multiple de 2π . On obtient ainsi les trois conditions de Laue : $\vec{q} \cdot \vec{a} = 2\pi h$, $\vec{q} \cdot \vec{b} = 2\pi k$ et $\vec{q} \cdot \vec{c} = 2\pi l$ où h, k, l sont des entiers. On définit trois vecteurs \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* tels que $\vec{a}_i^* \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$ ($i = 1, 2, 3$). Les conditions de Laue sont équivalentes c'est-à-dire que les sommes ne sont non nulles que si $\vec{q} = \vec{Q}_{hkl}$ avec $\vec{Q}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$. Chacun de ces vecteurs définit une direction de diffraction autorisée : on parle de réflexion de Bragg d'indices h, k, l . Pour ces valeurs du vecteur de diffusion, le préfacteur vaut $[1 + e^{-i\pi(h+k+l)}]$. Il n'est non nul (et égal à 2) que si $h + k + l = 2n$, ce qui ajoute une condition supplémentaire.

Le même traitement pour le réseau cubique faces centrées donne le préfacteur

$[1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(k+l)}]$. Il est non nul (et égal à 4) que si les trois indices h, k, l sont de même parité.

Dans les deux cas, le seul facteur déterminant l'amplitude d'une réflexion de Bragg d'indices h, k, l est le terme $\langle F(\vec{Q}_{hkl}) \rangle$. L'intensité associée est $\langle F(\vec{Q}_{hkl}) \rangle^2$ et sa mesure donne accès à $|\langle F(\vec{Q}_{hkl}) \rangle|$. Il manque l'information de la phase, si bien qu'il n'est pas possible de remonter directement à $\langle \rho_{motif}(\vec{r}) \rangle$ (et donc à la forme moyenne du nanocristal) par transformée de Fourier inverse. Des modèles sont à priori nécessaires.

Aucune restriction particulière ne s'applique sur les vecteurs de diffusion associés au terme $\Delta A(\vec{q})$ de l'équation 6.11 : il donne lieu à ce qu'on appelle de la diffusion diffuse (puisque'elle n'est pas concentrée sur certaines directions), généralement faible mais très riche en information sur tout ce qui écart à la structure moyenne.

Le calcul du facteur de structure $F(\vec{q})$ d'un nanocristal constitué d'atomes d'or (qui constitue le motif précédemment introduit) s'effectue de la manière suivante : soit \vec{r}_i la position du i^e atome dans le nanocristal qui est compté à partir d'une origine quelconque. La densité électronique du nanocristal s'écrit :

$$\rho_{cristal}(\vec{r}) = \sum_i \rho_{Au}(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (6.13)$$

et donc

$$F(\vec{q}) = \int \rho_{nanocristal}(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \cdot d^3r = \sum_i \int \rho_{Au}(\vec{r} - \vec{r}_i) \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \cdot d^3r \quad (6.14)$$

Un changement de variable du type $\vec{R} = \vec{r} - \vec{r}_i$ donne :

$$F(\vec{q}) = \left(\int \rho_{Au}(\vec{R}) \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \cdot d^3R \right) \sum_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} = f_{Au}(q) \sum_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \quad (6.15)$$

Le facteur $f_{Au}(q)$ est le facteur de diffusion atomique de l'or. Du fait de la symétrie sphérique de la densité électronique de l'atome ($\rho_{Au}(\vec{R}) = \rho_{Au}(R)$), il ne dépend que du module q . La figure ci-dessous donne l'allure de sa dépendance. Il est pratiquement constant dans la zone des petits angles qui nous intéresse ici. En volume, l'or adopte une structure de type cubique faces centrées, de paramètre cristallin $a = 0,409$ nm. Comme nous l'avons montré précédemment, seules les réflexions de Bragg associées à ce réseau d'indices h, k, l de même parité peuvent être observées. Nous avons indiqué les vecteurs de diffusion correspondant aux trois premières réflexions sur la figure 6.14.

Dans le domaine des petits angles le module du vecteur de diffusion est suffisamment petit pour que $qa \ll 1$ (a étant le paramètre cristallin de l'or) : on peut donc passer à une limite continue $\sum_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \cong \int e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \cdot d^3r$ où l'intégrale est calculée sur le volume de la particule. On peut remarquer que cette approximation est valable quel que soit

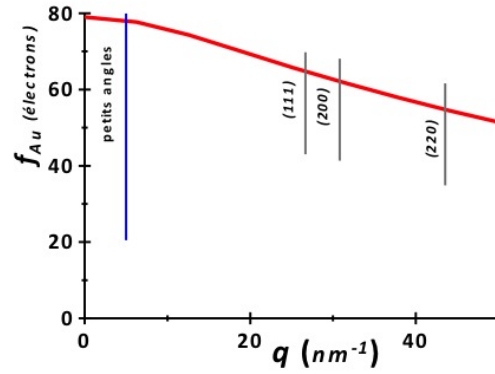


FIGURE 6.14 – Facteur de diffusion atomique de l’or en fonction du vecteur de diffusion.

la structure interne de la nanoparticule, du moment que les distances inter-atomiques d sont telles que $qd \ll 1$: elle est valable en particulier pour des nanoparticules de structure interne polycristalline. Deux cas sont particulièrement simples : Le nanocristal de forme parallélépipède rectangle :

$$\int e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \cdot d^3r = \frac{\sin\left(\frac{q_x L_x}{2}\right) \sin\left(\frac{q_y L_y}{2}\right) \sin\left(\frac{q_z L_z}{2}\right)}{\left(\frac{q_x L_x}{2}\right) \left(\frac{q_y L_y}{2}\right) \left(\frac{q_z L_z}{2}\right)} \quad (6.16)$$

Le nanocristal de forme sphérique :

$$\int e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \cdot d^3r = \frac{4\pi R^3}{3} \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \quad (6.17)$$

Les expressions analytiques pour les formes plus complexes telles que des cuboctaèdres ou des octaèdres tronquées existent, mais sont plus difficiles à manier. Dans la mesure où l’utilisation de telles formes n’a été nécessaire que pour des nanoparticules monocristallines, nous avons utilisé une méthode « atomiste ». Les positions des atomes d’or dans la particule sont calculées sur la base d’une structure cubique faces centrées pour un cube contenant un nombre donné de mailles, et les positions affectées par les troncatures choisies sont ensuite éliminées (nous reviendrons sur ce point plus loin). La puissance d’un ordinateur standard est suffisante pour calculer rapidement des sommes du type $\sum_i e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_i}$ pour des valeurs de i correspondant à quelques milliers d’atomes.

6.1.5 L’ordre orientationnel

Avant de passer à l’analyse de l’intensité des réflexions de Bragg obtenues aux petits angles, les résultats obtenus aux grands angles vont être examinés : ils permettront en particulier de mieux pré-modéliser la forme et l’orientation des nanocristaux.

Dans le cas des supracristaux constitués de polycristaux, les clichés bruts montrent,

comme on pouvait s'y attendre, des anneaux de Scherrer isotropes qui confirme qu'il n'y a aucune corrélation orientationnelle entre les décaèdres et icosaèdres présents dans le réseau *fcc* du supracristal. Le profil radial est présenté dans la figure 6.16. Celui-ci a été ajusté avec deux fonctions gaussiennes donnant ainsi la position du premier pic $\{111\}$ de $26,93 \text{ nm}^{-1}$ correspondant à un paramètre de maille cubique de 0,404 nm, proche du paramètre de l'or massif (0,408 nm). La taille moyenne des domaines cohérents, constituant les décaèdres et icosaèdres, a ensuite été déterminée avec la formule de Scherrer (Équation 2.2) en utilisant comme largeur de pic $\Delta q = 1,04 \text{ nm}^{-1}$ et une constante $K = 0,8894$ définie pour des cristallites tétraédriques [180]. Ce calcul mène à une taille de cristallite de 2,62 nm et donc un volume de 18 nm^3 . En considérant le

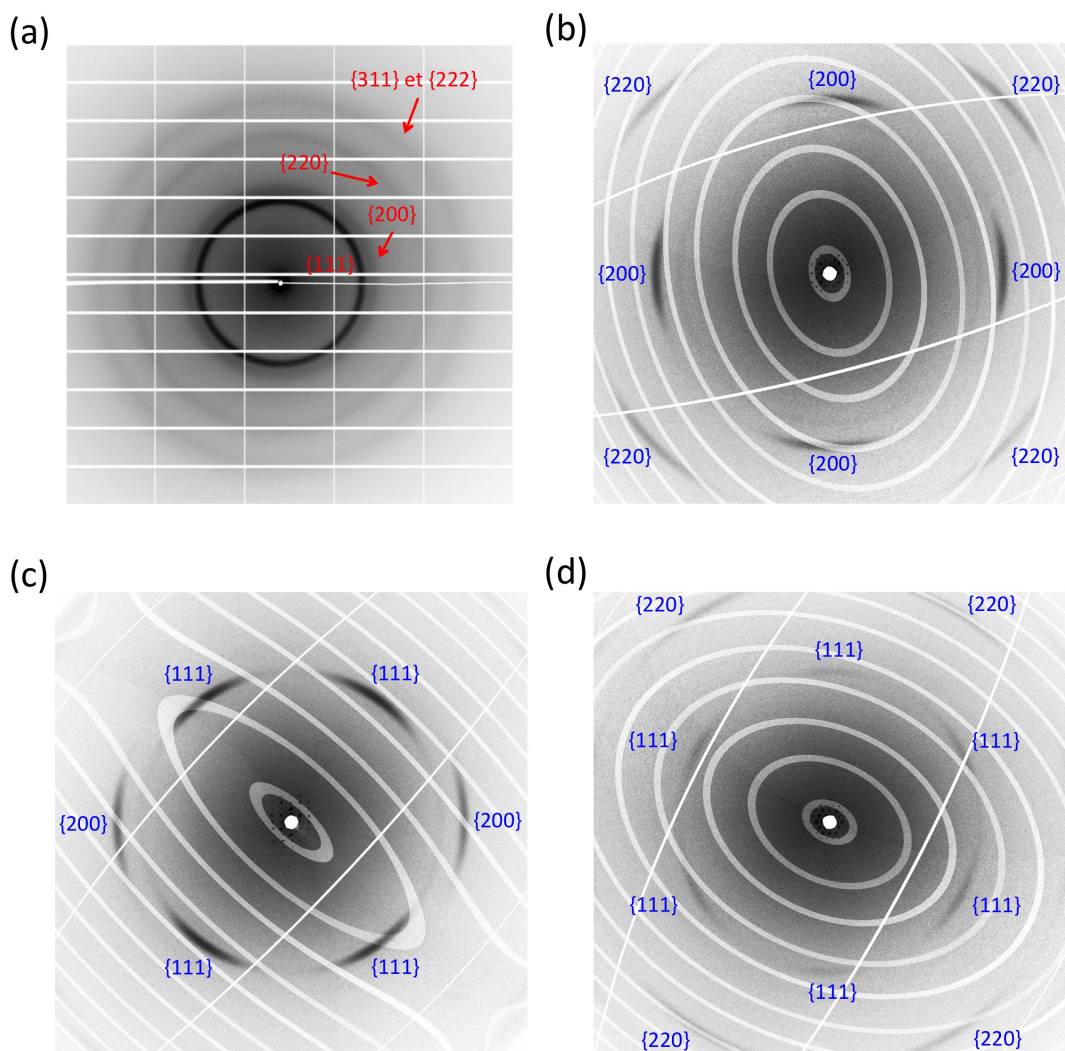


FIGURE 6.15 – Exemple de cliché de diffraction à grands angles obtenu sur le détecteur Pilatus 6M pour un supracristal constitué de polycristaux d'or (a). Coupe de l'espace réciproque d'un supracristal constitué de monocristaux d'or de 5,2 nm ayant pour équation $l = 0$ (b), $h + k = 0$ (c) et $h + k + l = 0$ (d). Le domaine maximum des coupes correspond à $q_{max} = 42 \text{ nm}^{-1}$.

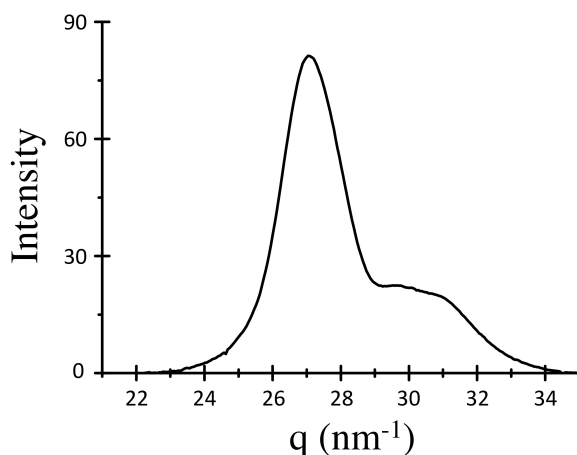


FIGURE 6.16 – Profil radial de l'intensité autour d'une raie 111 aux grands angles d'un supracristal constitué de polycristaux.

diamètre de la sphère déterminé lors de l'analyse des intensités des pics de Bragg aux petits angles, celle-ci est donc constituée de 4,8 cristallites tétraédriques. Ce résultat tendrait à montrer que les polycristaux sont essentiellement constitués de décaèdres. Cependant, la taille des cristallites dans les icosaèdres étant plus petite, il est difficile de conclure puisque ceux-ci donneraient un signal plus diffus et moins intense.

Dans le cas des nanocristaux monocristallins, des arcs remplacent les anneaux de Scherrer sur les clichés WAXS des supracristaux correspondant. Un ordre orientationnel est donc présent. Afin de corréliser la position des nanocristaux dans le réseau supracristallin et leurs orientations, la matrice d'orientation du supracristal, déterminée avec la série de données SAXS, est injectée dans la série des clichés aux grands angles. Ceci nous permet de faire des coupes dans le domaine des grands vecteurs de diffusion avec des origines et vecteurs colinéaires identiques à ceux utilisés aux petits angles.

Les figures 6.15 (b), (c) et (d) représentent un exemple de coupes reconstruites avec les mêmes vecteurs que ceux des figures 6.9 et 6.10. La position des centres des arcs correspond à des nanocristaux dont les axes cristallographiques sont parallèles à ceux du supracristal. En d'autres termes, les nanocristaux sont orientés de façon coaxiale avec le réseau cubique centré du supracristal. Cependant, il ne s'agit que d'une orientation moyenne. Afin d'estimer cette désorientation, les profils angulaires en azimuth ont été ajustés avec des fonctions gaussiennes donnant ainsi une désorientation moyenne de $9,4 \pm 0,7^\circ$ (demie largeur à mi-hauteur). Pour une orientation parfaite des nanocristaux dans le réseau supracristallin, les arcs présents aux positions $\{111\}$ ne devraient pas être visibles sur la coupe présentée 6.15 (d). Cependant, considérant cette désorientation de $9,4 \pm 0,7^\circ$, cette intensité résiduelle provient des plans ayant pour équation $h + k + l = \pm 1$ et se situant au-dessus et en dessous du plan $h + k + l = 0$ (Figure 6.15 (d)).

Les arcs observés sur les clichés bruts aux grands angles présentent des maxima

secondaires d'intensité (Figure 6.17 (a)). Ceux-ci sont visibles sous forme d'oscillations sur le profil radial de la figure 6.17 (b). La présence de ces oscillations indique une forme très bien définie et donc une distribution en taille quasi-nulle de nanocristaux. Leur ajustement ainsi que celui du pic de Bragg vont permettre de déterminer très précisément la forme des nanocristaux. Un cube contenant N^3 maille du réseau *cfc* de l'or a été utilisé pour ces ajustements en faisant varier les troncatures laissant apparaître les facettes $\{111\}$. Pour cela, les nœuds correspondant à $\pm u \pm v \pm w > m$ sont retirés du cube. Avec ces conditions, on obtient un cube pour $m = \frac{3N}{2}$, un cubooctaèdre pour $m = N$, un octaèdre tronqué pour $m = \frac{3N}{4}$ et un octaèdre pour $m = \frac{N}{2}$. De plus, pour prendre en compte l'orientation moyenne des nanocristaux, une distribution gaussienne d'orientations (avec une largeur à mi-hauteur de 20°) a été appliquée en utilisant la méthode de Box-Muller. Cet algorithme permet de générer de façon très simple des couples de nombres respectant une loi Gaussienne 2D. Il est en fait plus simple et strictement équivalent de faire tourner le vecteur de diffusion, et non pas le nanocristal. Chaque couple de nombres généré par cet algorithme détermine ainsi une orientation du vecteur de diffusion respectant une loi de distribution gaussienne par rapport à une direction moyenne. L'ajustement obtenu avec ce modèle est tracé en rouge dans la figure 6.17 (b). Celui-ci est obtenu avec $N = 11$ et $m = 9,5$ ce qui correspond à des distances entre les facettes $\{100\}$ et $\{111\}$ similaires et d'environ 4,5 nm et par conséquent à une forme intermédiaire entre le cubooctaèdre et l'octaèdre tronqué parfait. Cependant, cet ajustement reproduit correctement la position des oscillations mais pas leurs intensités. Une forme sphérique a ensuite été étudiée en enlevant les nœuds pour lesquels $\pm u^2 \pm v^2 \pm w^2 > n$. L'ajustement correspondant à ce modèle est tracé en rouge sur le profil radial. L'accord avec les données expérimentales est meilleur

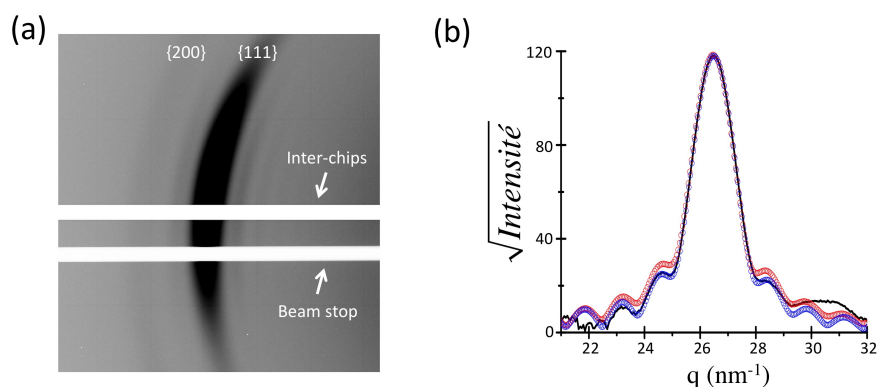


FIGURE 6.17 – Oscillations autour des arcs visibles sur les clichés bruts pour des supracristaux constitués de monocristaux d'or de 5,2 nm (a). Ajustement du profil radial de l'intensité autour d'une raie 111 aux grands angles (noir) par un cube tronqué avec $N = 11$ et $m = 9,5$ (rouge) et une sphère de diamètre 5,18 nm (bleu) ainsi que le profil radial correspondant (b).

pour $n = 40$, ce qui correspond à une quasi-sphère de 5,18 nm. Ceci est cohérent avec les valeurs déterminées en TEM et par analyse des intensités aux petits angles. La forme des nanocristaux monocristallins est donc très proche de la sphère mais présentant tout de même une légère anisotropie de forme.

6.1.6 Affinement de structure

Le logiciel CrysAlis effectue une réduction automatique des données et propose des listes d'intensité pour chaque ensemble de réflexions hkl équivalentes. Certaines réflexions sont détectées dans ou très près des zones interships du détecteur, ce qui conduit à des intensités anormalement basses. Ces données erronées ont été éliminées par examen visuel. Une moyenne est ensuite effectuée sur les intensités de réflexions équivalentes restantes. On définit alors un facteur d'accord :

$$R_f = \frac{\sum ||F_{obs}| - |F_{calc}||}{\sum |F_{obs}|} \quad (6.18)$$

où F_{obs} et F_{calc} sont respectivement les amplitudes des nœuds de Bragg observées et calculées. À cause du facteur de forme des nanocristaux, l'intensité des Bragg décroît très rapidement jusqu'à disparaître pratiquement au-delà de $q \geq 8 \text{ nm}^{-1}$ et $q \geq 6 \text{ nm}^{-1}$ pour respectivement les monocristaux et polycristaux. Par souci de simplicité, les analyses de données ont donc été arrêtées à $q = 5 \text{ nm}^{-1}$, ce qui donne 26 premières réflexions indépendantes.

Une correction de type "Debye-Waller" est aussi introduite dans l'ajustement, simulant non pas une agitation thermique mais un simple désordre statique autour de la position d'équilibre théorique. Cette correction est du type :

$$F_{(hkl)_{corrigé}} = F_{(hkl)} e^{(-U_{iso}q^2/2)} \quad (6.19)$$

où U_{iso} est le déplacement par rapport à la position d'équilibre ayant pour amplitude moyenne $\sqrt{U_{iso}}$.

La modélisation de la forme des nanoparticules suit une démarche parallèle à celle employée aux grands angles. Le même algorithme de Box-Muller est employé pour rendre compte de la fluctuation d'orientation des nanoparticules ; ces fluctuations ont en fait peu d'impact sur les intensités calculées (dans ce domaine donné des petits angles) et auraient pu être négligées.

Dans le cas des monocristaux, le facteur de forme d'un polyèdre de type cubooctaèdre donne de moins bon résultats ($R_f = 0,17$) que celui d'une sphère. En effet, dans le cas d'une sphère, le facteur d'accord obtenu est de $R_f = 0,13$ avec une correction de Debye de $U_{iso} = 0,02 \text{ nm}^2$. Le tableau 6.1 montre la comparaison des intensités expérimentales à celles calculées pour une sphère de diamètre $d_{mono} = 5,26 \text{ nm}$. Cer-

h	k	l	F_{obs}	F_{calc}	h	k	l	F_{obs}	F_{calc}
1	1	0	819	853	4	3	1	24	22
2	0	0	186	145	5	1	0	12	22
2	1	1	195	135	5	2	1	18	16
2	2	0	262	190	4	4	0	24	28
3	1	0	148	145	4	3	3	38	35
2	2	2	77	71	5	3	0	30	35
3	2	1	14	4	4	4	2	36	37
4	0	0	60	45	6	0	0	29	37
4	1	1	74	68	5	3	2	32	34
3	3	0	68	68	6	1	1	25	34
4	2	0	70	73	6	2	0	20	28
3	3	2	74	62	5	4	1	18	21
4	2	2	48	43	6	2	2	10	12

TABLE 6.1 – Comparaison des intensités mesurées et calculées pour des données moyennées sur trois supracristaux de réseau cc avec pour paramètre de maille $a_{cc} = 8,02 \text{ nm}$. Les intensités calculées correspondent à un réseau cc de sphères parfaites de diamètre 5,26 nm avec $U_{iso} = 0,02 \text{ nm}^2$ et $R_f = 0,13$. Les plans de distance identique sont surlignés de la même couleur.

tains nœuds de Bragg présentant les mêmes valeurs de distances interréticulaires ont des intensités calculées identiques, celles-ci sont de même couleur dans le tableau. Ceci provient de la forme sphérique parfaite utilisée pour le calcul des intensités. Cependant, une légère différence est observée sur les intensités expérimentales ce qui révèle que la forme des monocristaux n'est effectivement pas parfaitement sphérique. La distance entre les sphères monocristallines dans le réseau supracristallin est de 1,69 nm.

La même analyse a été réalisée sur les supracristaux provenant de la deuxième cristallisation. Les résultats obtenus sur un supracristal cfc de paramètre $a_{cfc} = 10,45 \text{ nm}$ sont présentés dans le tableau 6.2. Dans ce cas, seule une forme sphérique a été considérée. Le meilleur ajustement a été obtenu avec diamètre 5,48 nm et une correction de Debye-Waller de $U_{iso} = 0,12 \text{ nm}^2$. L'accord entre les intensités expérimentales et calculées est meilleur que dans le cas des monocristaux ($R_f = 0,04$). De plus, les réflexions associées à une même distance interréticulaire ont dans ce cas des intensités observées très similaires. Ces observations confirment que la forme sphérique des nanocristaux est plus réaliste dans le cas de l'empilement de polycristaux. La distance entre sphères polycristallines dans le réseau supracristallin est de 1,74 nm. Cette distance est proche de celle des monocristaux, donc la différence observée dans les équations 6.1 et 6.2 provient d'une légère différence de taille. Ces résultats ont aussi été reproduits avec un supracristal ayant un paramètre de maille plus faible $a_{cfc} = 9,79 \text{ nm}$. Dans ce cas, la taille de la sphère est légèrement plus petite (5,18 nm) avec des paramètres de calcul similaires ($U_{iso} = 0,10 \text{ nm}^2$ et $R_f = 0,08$).

h	k	l	F_{obs}	F_{calc}	h	k	l	F_{obs}	F_{calc}
1	1	1	744	758	6	0	0	24	24
2	0	0	509	492	4	4	2	23	24
2	0	2	46	44	6	2	0	9	10
1	1	3	147	136	5	3	3	4	0
2	2	2	145	139	6	2	2	4	3
4	0	0	86	90	4	4	4	7	10
3	1	3	40	39	7	1	1	11	13
4	2	0	25	23	5	5	1	11	13
4	2	2	21	21	6	4	0	12	13
5	1	1	32	36	6	4	2	12	13
3	3	3	29	36	5	5	3	11	10
4	4	0	38	36	7	3	1	10	10
5	3	1	27	27	8	0	0	6	6

TABLE 6.2 – Comparaison des intensités mesurées et calculées pour les données d'un supracristal de réseau *fcc* avec pour paramètre de maille $a_{fcc} = 10,45 \text{ nm}$. Les intensités calculées correspondent à un réseau *fcc* de sphères parfaites de diamètre 5,48 nm avec $U_{iso} = 0,12 \text{ nm}^2$ et $R_f = 0,04$. Les plans de distance identique sont surlignés de la même couleur.

6.1.7 Discussion sur l'implication de la nanocrystallinité

Pour des diamètres métalliques similaires ($\simeq 5,2 \text{ nm}$), les nanocristaux d'or s'ordonnent selon deux réseaux cubiques différents, *cc* pour les monocristaux et *fcc* pour les polycristaux. Afin, de situer les présents résultats sur le graphe de la figure 1.21 du Chapitre 1, les fractions volumiques ainsi que le paramètre de mollesse de ces deux

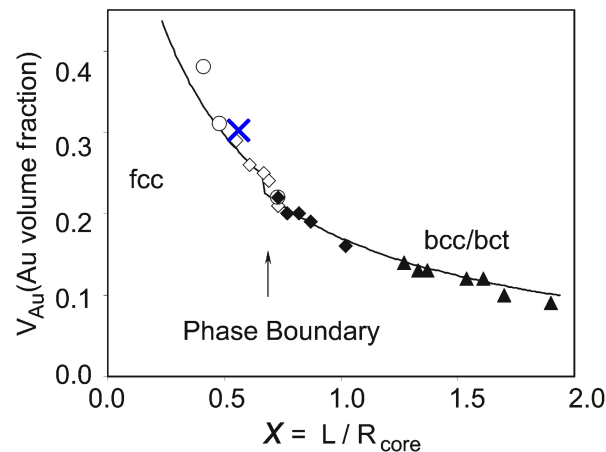


FIGURE 6.18 – Résultats obtenus dans le cas des supracristaux constitués de monocristaux ou de polycristaux d'or (croix bleue) superposés aux données expérimentales de la référence [106] et la prédiction du modèle OPM (ligne continue). Figure issue de la référence [107]

types de supracristaux ont été déterminés sur la base de nanocristaux sphériques dont les diamètres sont obtenus par les précédentes analyses SAXS et WAXS. La longueur de la chaîne alkyl a été calculée avec la relation suivante :

$$L \simeq (n + 1)0,12 = 1,56nm \quad (6.20)$$

avec n la condensation en carbone de la chaîne. Pour les arrangements de monocristaux d'or, on obtient $\chi_{bcc} = 0,59$ et $\Phi_{bcc} = 29,5\%$. Des valeurs très similaires ont été déterminées pour les polycristaux $\chi_{bcc} = 0,57$ et $\Phi_{bcc} = 30,0\%$.

Comme le montre la figure 6.18, les valeurs obtenues placent clairement les présents résultats dans le domaine de stabilité du réseau *cfc*. Cependant, le réseau des monocristaux est déterminé comme *cc*. Le paramètre de mollesse (χ) et la fraction volumique seuls ne suffisent donc pas pour prédire le type d'empilement de ces nanocristaux d'or, la nanocristallinité doit être prise en compte.

Même si elle est imparfaite et se rapproche de la sphère, la forme d'octaèdre tronqué, déterminée par les ajustements des profils aux grands angles et par TEM à haute résolution, correspond à la cellule de Wigner-Seitz du réseau *cc*. Par conséquent, l'empilement le plus compact avec toutes les facettes identiques en regard va donc conduire au réseau *cc*. Cet effet est confirmé par l'ordre orientationnel des nanocristaux qui sont coaxialement orientés avec le réseau supracristallin. Cependant, la distribution spatiale des ligands sur la surface des nanocristaux doit aussi être prise en compte. En effet, il est raisonnable de penser que les molécules de dodécane-thiol forment des couches organiques compactes sur les plus grandes facettes planes de l'octaèdre tronqué. Les interactions de van der Waals attractives entre ligands peuvent ensuite reproduire l'effet de forme de la cellule de Wigner-Seitz. Dans le cas des polycristaux, la couverture des ligands peut être considérée plus homogène due à la petite taille des facettes des décaèdres et icosaèdres ce qui inhibe toutes interactions attractives directionnelles. De plus, la présence d'axes de symétrie quinaires sur les surfaces d'icosaèdres et de décaèdres rend impossible la propagation d'une configuration de facettes en regard sur une longue distance.

6.1.8 Diffusion diffuse et désordre

Des lignes diffuses reliant différents nœuds de Bragg sont visibles sur les coupes présentées figures 6.9, 6.10, 6.11 et 6.12. Toute intensité en dehors des nœuds de Bragg révèle la présence d'un désordre, un écart par rapport à la structure moyenne déterminée dans les deux sections précédentes. Dans le cas des monocristaux, ce signal se caractérise par des lignes larges et peu intenses, alors que pour les polycristaux, les lignes de diffusion diffuses sont plus fines et intenses. De plus, certaines réflexions, visibles sur la coupe de la figure 6.12, ne peuvent être indexées avec un réseau de type *cfc*

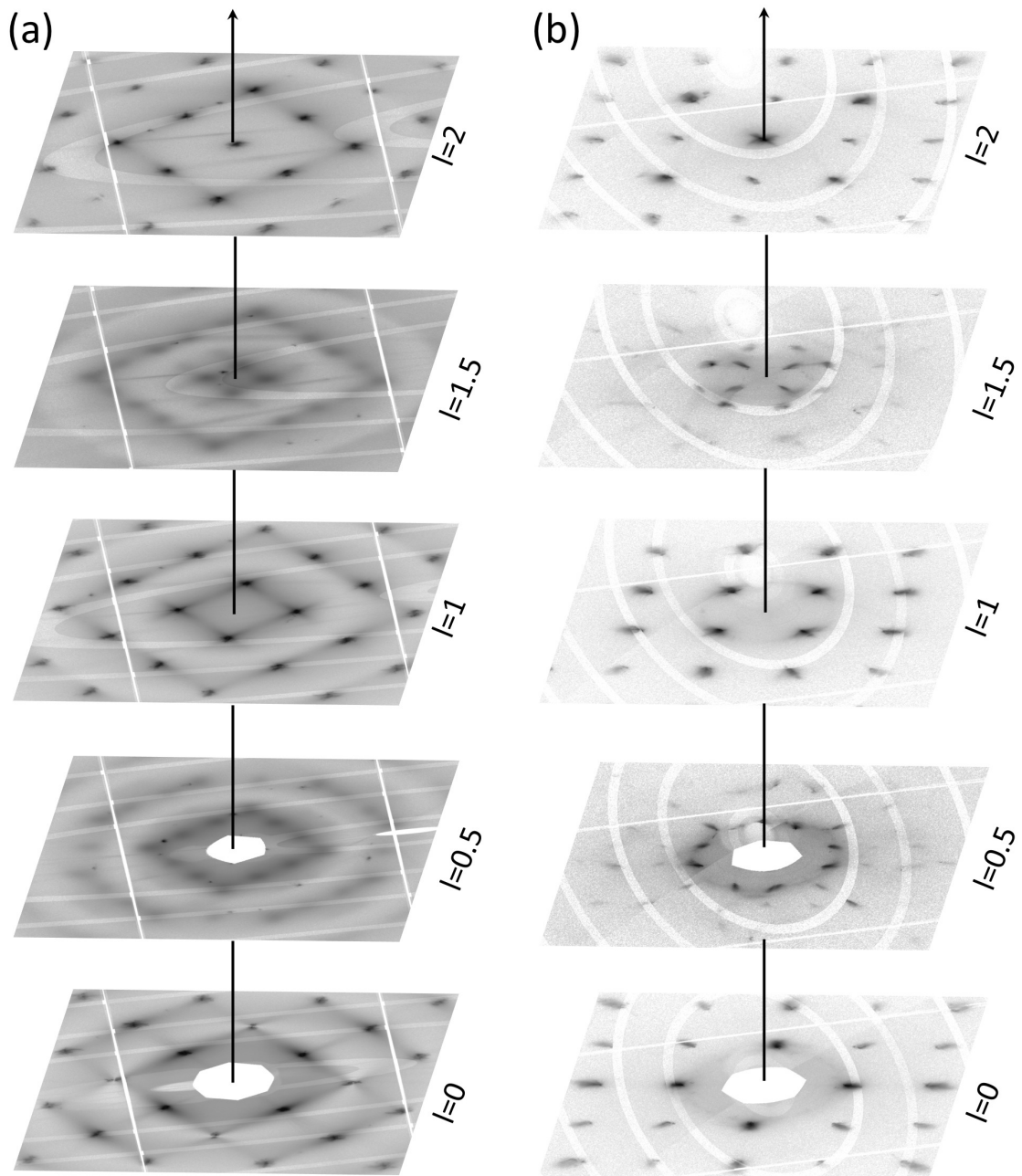


FIGURE 6.19 – Coupes ascendantes de l'espace réciproque d'un supracristal individuel constitué de monocristaux (a) ou de polycristaux (b) d'or.

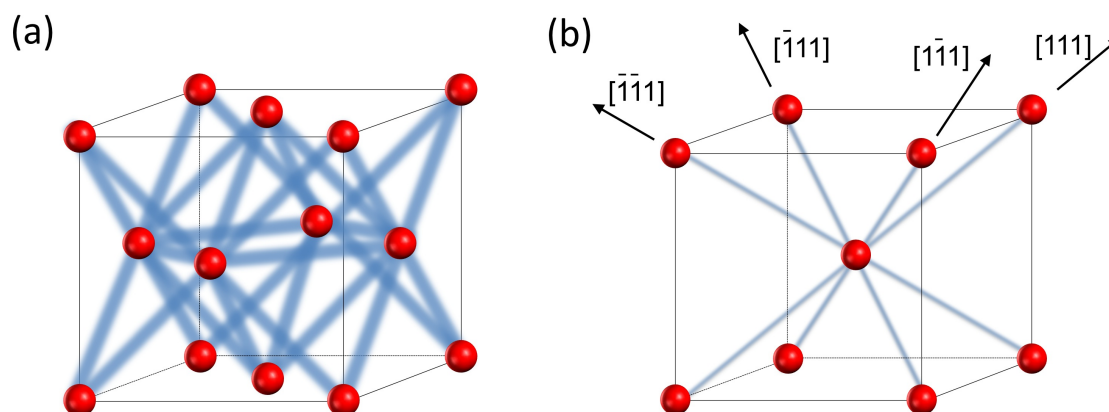


FIGURE 6.20 – Schéma de l'espace réciproque d'un supracristal constitué de monocristaux d'or (a) et de polycristaux d'or (b) avec la représentation de la diffusion diffuse en bleu.

(hexagones bleus). Afin de déterminer la distribution spatiale de cette intensité dans l'espace réciproque, des coupes ont été reconstruites à partir d'un plan $l = 0$ puis en augmentant la valeur de l'indice l par pas de 0,05. Celles-ci ont ensuite été empilées afin de créer une animation de l'espace réciproque pour les deux types de supracristaux. Les animations correspondantes aux supracristaux constitués de monocristaux ou de polycristaux d'or sont disponibles en référence [181]. Quelques coupes sont représentées figure 6.19. De cette manière, il a été possible de dessiner la maille de l'espace réciproque de chaque type de supracristaux avec la diffusion diffuse correspondante ; celles-ci sont schématisées figure 6.20.

Concernant l'espace réciproque de l'empilement de monocristaux d'or, les lignes diffuses relient tous les nœuds de Bragg en suivant les 8 directions $\langle 110 \rangle$ possibles (Figure 6.20 (a)). L'observation de tiges diffuses dans l'espace réciproque est caractéristique d'un désordre planaire dans l'espace réel. Cependant, ce désordre peut être soit statique soit dynamique. En effet, un exemple caractéristique de ce type d'observation est la signature de phonons acoustiques. Ceux-ci ont été observés par exemple dans le silicium, certains polymorphes d'étain ainsi que la glace [182–184]. Dans le cas de supracristaux, des oscillations acoustiques correspondant aux mouvements des nanocristaux ont aussi été observées expérimentalement dans le cas de nanocristaux de cobalt [101], de semi-conducteur [185] ainsi que d'or [186].

La présence de phonon peut être avérée par comparaison des intensités diffuses à différentes températures. Pour cela, un cycle de données SAXS a été acquis à température ambiante puis le système Oxford Cryostream 700 a permis de baisser la température du supracristal à 110K en soufflant de l'azote gazeux froid pour un deuxième cycle d'acquisition. De cette manière, l'espace réciproque a pu être reconstruit à deux températures différentes en utilisant le même échantillon et sans changer son orientation.

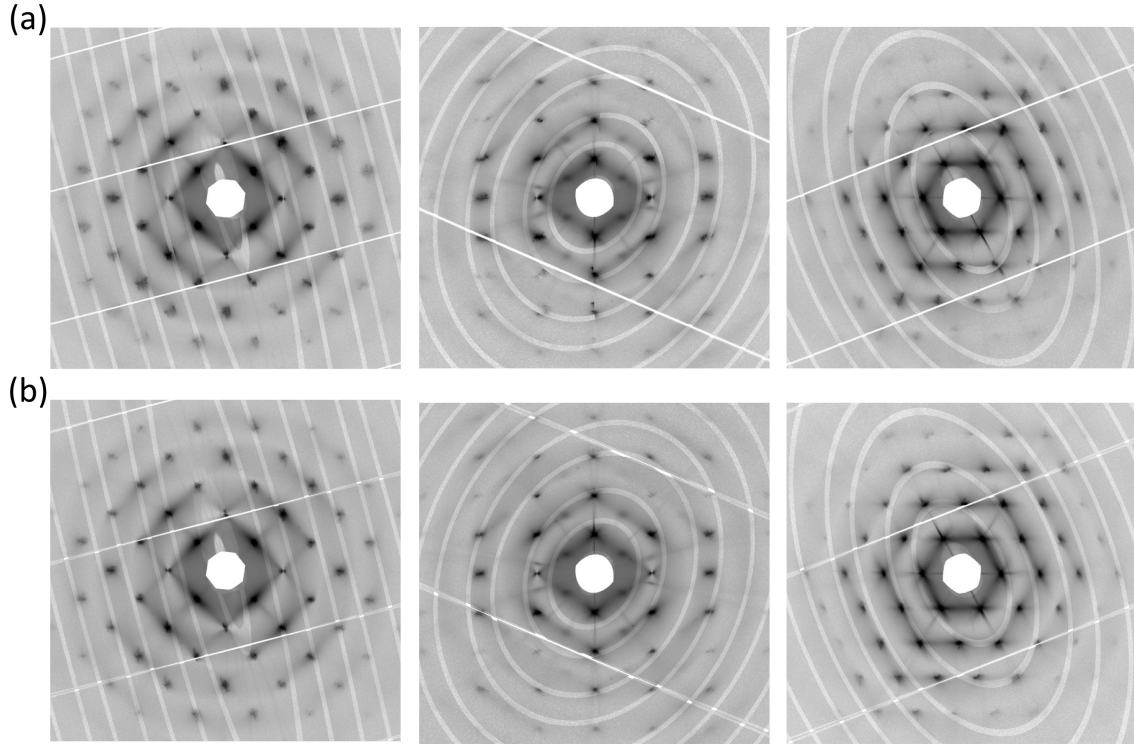


FIGURE 6.21 – Coupes de l'espace réciproque obtenues d'un même supracristal constitué de monocristaux d'or à 290K(a) et 110K (b).

Les coupes correspondant à ces deux températures sont présentées figure 6.21. Aucune variation d'intensité n'est visible, ce qui indique que ces lignes ne sont pas la signature de phonons mais plutôt d'un désordre statique. Ces lignes de diffusion sont parallèles à toutes les directions $\langle 110 \rangle$ du réseau réciproque du supracristal cc , ce qui revient à dire que ce désordre planaire est localisé dans des plans perpendiculaires aux directions $\langle 110 \rangle$ du réseau réel. Les plans de type $\{110\}$ sont les plus denses dans le réseau cc . On peut penser que les nanocristaux sont relativement "bloqués" dans ces plans et présentent des corrélations d'orientation à courte distance. Ces orientations ne seraient par contre pas corrélées de plan à plan.

Dans le cas des empilements de polycristaux d'or, la diffusion diffuse est structurée différemment. En effet, les tiges de diffusion se propagent le long des axes $\langle 111 \rangle$ du supracristal (Figure 6.20 (b)) ce qui explique la présence de "réflexions" interdites sur la coupe en figure 6.12. En effet, les réflexions non-indexées avec un réseau cfc , visibles sur la coupe $h + k + l = 0$ (Figure 6.12), correspondent à l'intersection aux positions $h + 1/3, k + 1/3, l + 1/3$ des lignes diffuses orientées selon une direction $[111]$ et joignant une réflexion de Bragg hkl du plan $h + k + l = -1$ à la réflexion $h + 1k + 1l + 1$ du plan $h + k + l = 2$. Ce type d'intersection de lignes diffuses a été observée en diffraction électronique sur des cristaux plats d'argent [187] et d'or [188] mais aussi en diffraction de rayons X avec des opales [189]. L'observation de ces fines lignes diffuse est attribuée

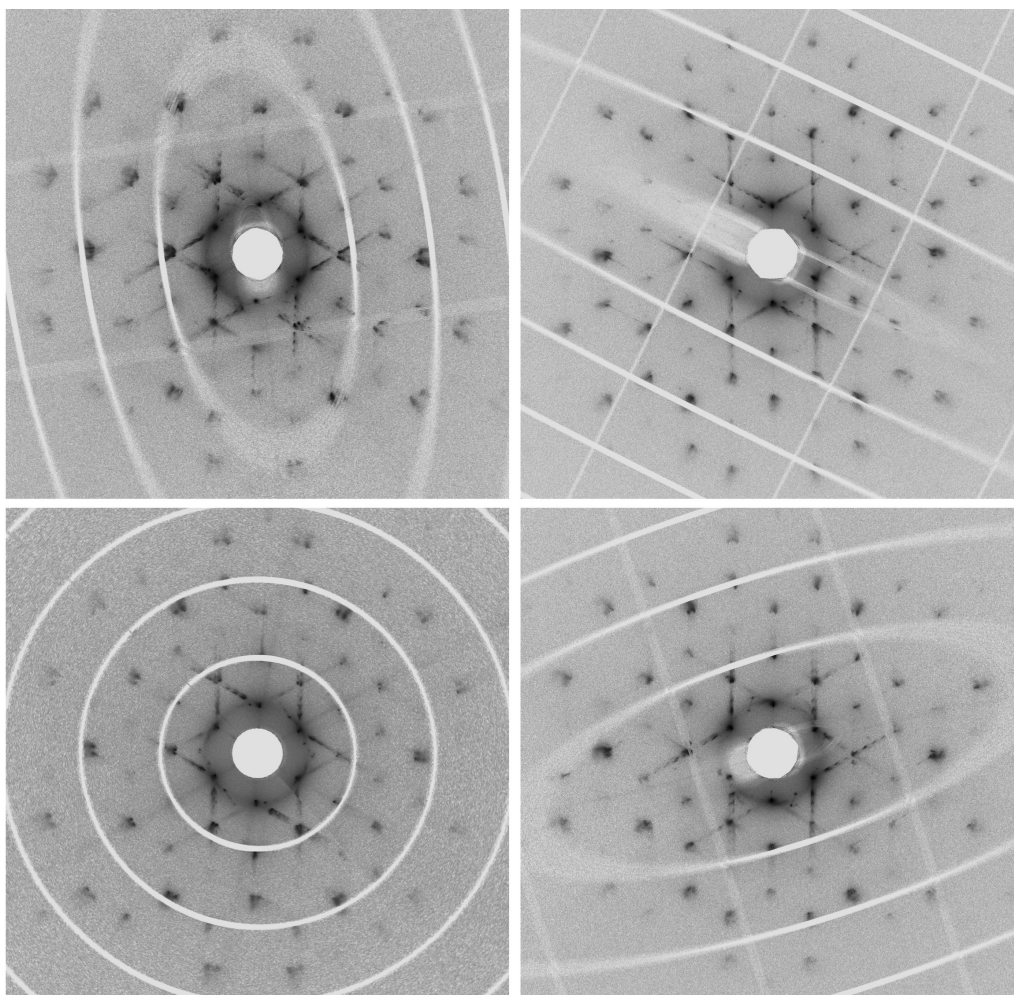


FIGURE 6.22 – Coupes de l'espace réciproque ayant pour équation $h + k + l = 0$ perpendiculaires au quatre directions compactes possibles d'un supracristal constitué de polycristaux d'or de 5,2 nm.

à la présence de fautes d'empilements, défaut qui est fréquent dans les assemblages compacts de nanocristaux [117]. Dans le cas présent, la croissance isotrope des supracristaux constitués de polycristaux n'engendre pas de directions privilégiées pour la propagation des fautes d'empilements. En effet comme on peut le voir sur la figure 6.22, les fautes d'empilements se distribuent perpendiculairement aux quatre directions d'empilement compact du réseau *cfc*.

6.2 Effet de taille

Comme il a été précisé dans la section 2.3.3, des clichés de SAXS sur poudre ont été acquis sur différentes tailles de nanocristaux d'or allant de 5,5 nm à 13,2 nm. Les profils radiaux correspondant aux supracristaux constitués de monocristaux sont présentés en figure 6.23 et en figure 6.24 pour les polycristaux. Les nombreux pics observés

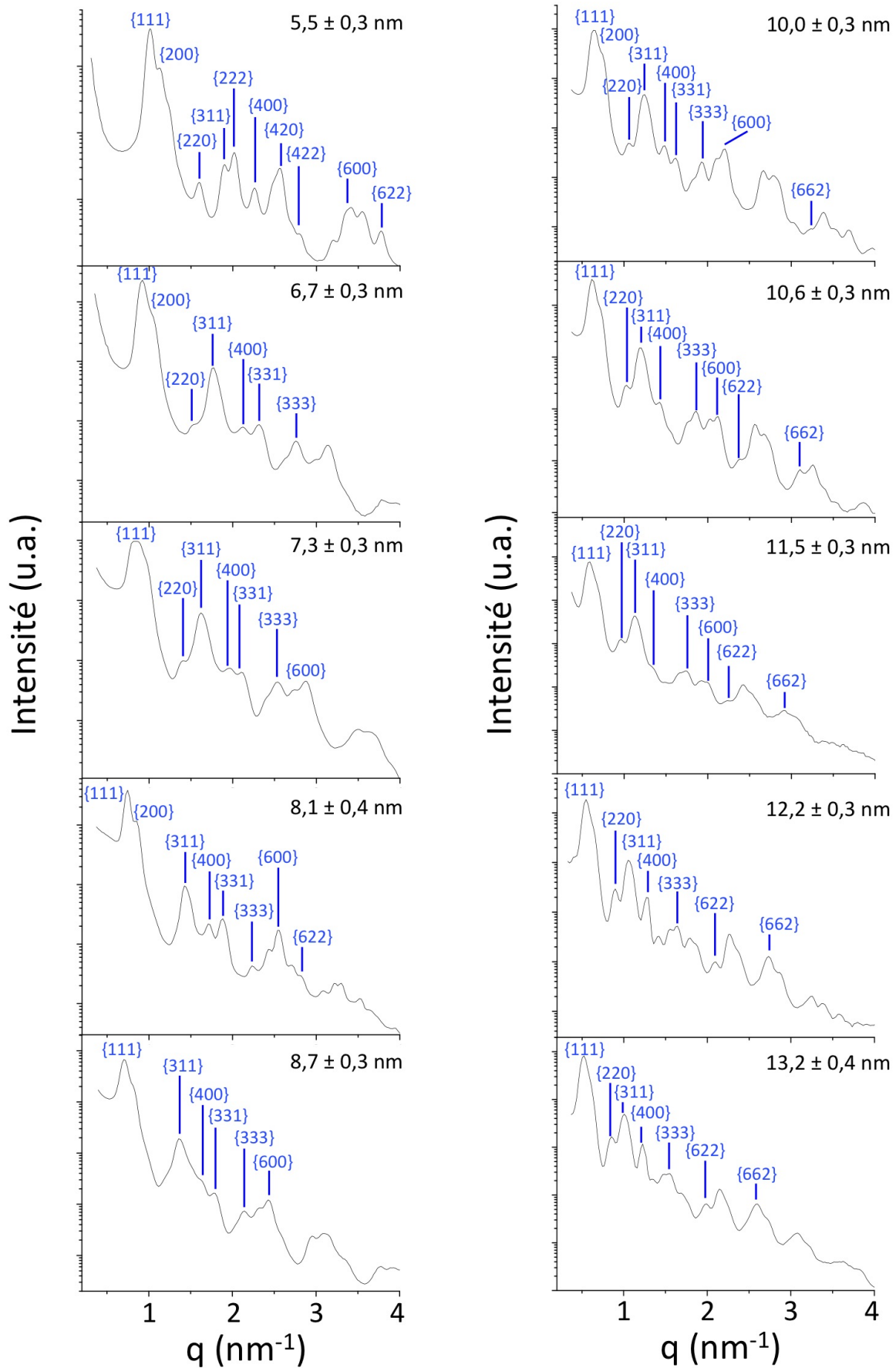


FIGURE 6.23 – Profil radiaux des clichés de SAXS acquis pour des supracristaux constitués de monocristaux de tailles de différentes. Par souci de clarté, la totalité des indexations n'est pas représentée.

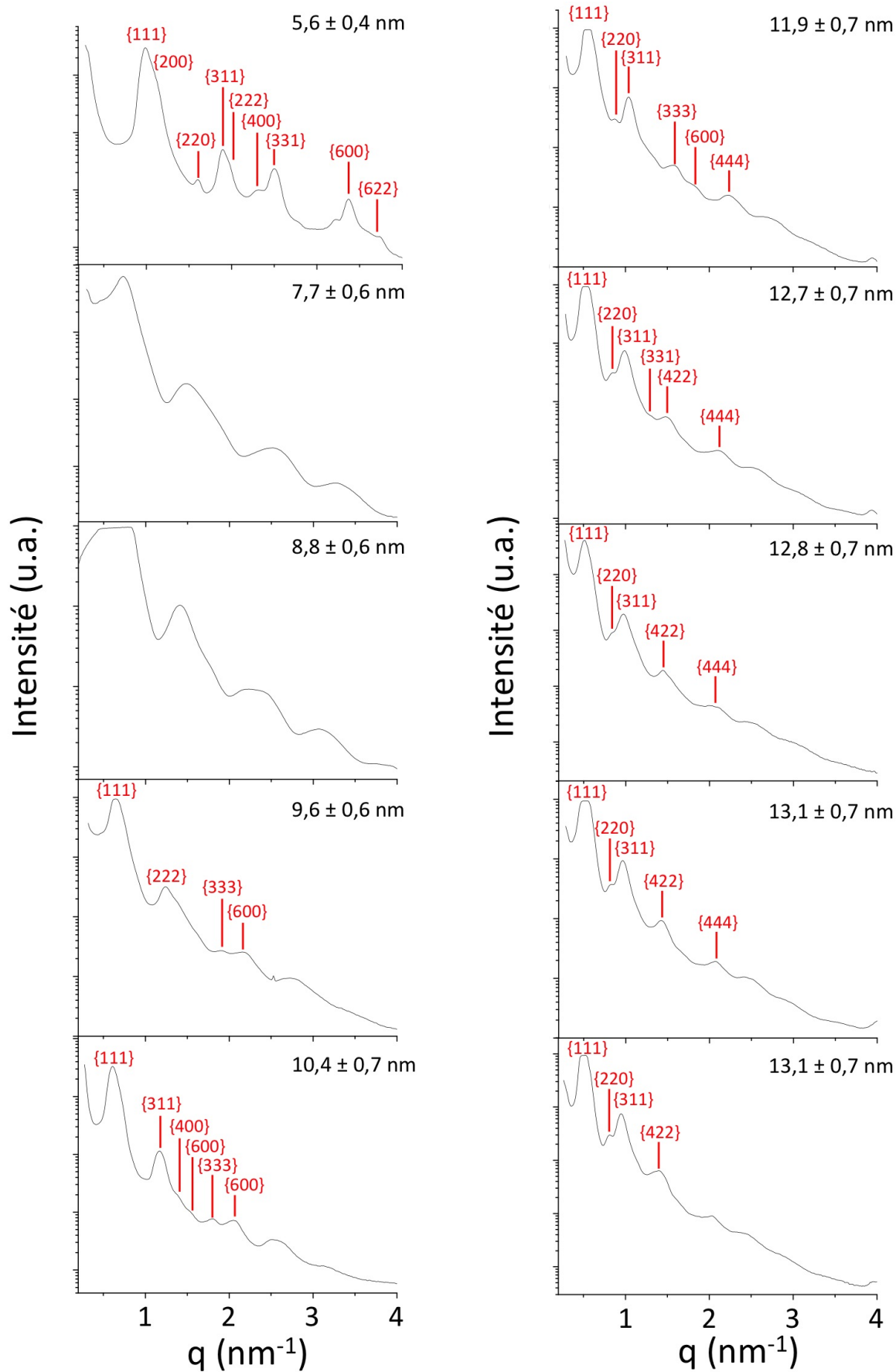


FIGURE 6.24 – Profil radiaux des clichés de SAXS acquis pour des supracristaux constitués de monocristaux de tailles de différentes.

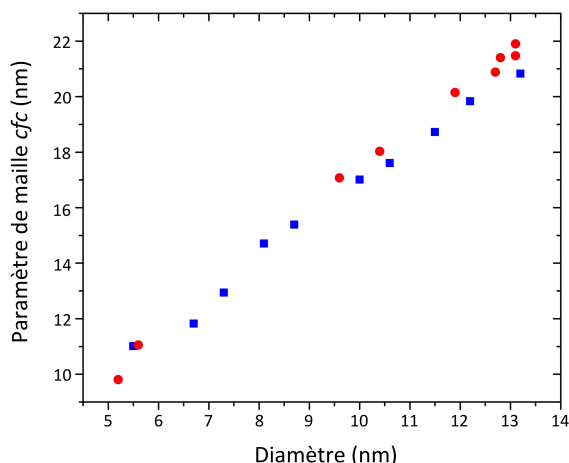


FIGURE 6.25 – Paramètres de maille des supracristaux de type *cfc* constitué de monocristaux (bleu) ou polycristaux (rouge) en fonction du diamètre de nanocristaux déterminé en TEM.

sur les profils de la figure 6.23 révèlent un ordre de meilleure qualité dans le cas des monocristaux. Dans le cas des polycristaux, les pics apparaissent plus larges et, dans certains cas, le profil est largement dominé par le facteur de forme des nanocristaux ce qui empêche l'indexation du spectre. L'ensemble des nanocristaux s'organisent en réseau *cfc* quel que soit leur taille et nanocristallinité. L'effet de la nanocristallinité sur le réseau d'empilement des nanocristaux, observé précédemment, n'est donc effectif que pour des diamètres inférieurs à 5,5 nm. On peut aussi voir sur la figure 6.25 que le paramètre de maille *cfc* des supracristaux varie linéairement avec le diamètre des nanocristaux déduit par TEM, sans effet visible de la nanocristallinité. Les distances entre nanocristaux d'or ne varient donc pas ou peu avec leurs tailles. D'autre part, l'amine du complexe oleylamine-Au⁺ utilisé pour la croissance des nanocristaux peut potentiellement se lier à la surface des nanocristaux ce qui ne change en rien les distances inter-nanocristaux.

6.3 Le cas de monocristaux de 10,2 et 12,3 nm

Afin de déterminer l'ordre orientationnel des monocristaux avec leur arrangement en réseau *cfc*, nous avons fait pousser comme précédemment des supracristaux de taille sub-millimétrique afin de pouvoir les étudier individuellement sur la ligne Proxima1. Pour cela, des nanocristaux de $10,2 \pm 0,3$ nm et $12,3 \pm 0,4$ nm ont été synthétisés (Figure 6.26 (a-b)) et assemblés en utilisant un protocole similaire à celui présenté pour les polycristaux de 5,2 nm. Comme le montre la figure 6.26 (c), les nanocristaux sont dispersés dans du chloroforme et donnent une solution stable. Ensuite, de l'éthanol est versé au fond du tube afin d'engendrer la déstabilisation de cette solution. Au bout

d'une semaine, la solution est totalement incolore et des reflets dorés sont visibles à l'œil nu. Ces supracristaux, de forme hexagonale plate, sont ensuite montés au bout d'un capillaire comme décrit section 6.1.2 et montré figure 6.27.

6.3.1 L'ordre translationnel et affinement de structure

Tout comme pour les supracristaux constitués de nanocristaux de 5 nm, des coupes de l'espace réciproque ont été reconstruites perpendiculairement aux axes de symétrie quatre, deux et trois. Les figures 6.28 et 6.29 représentent ces coupes dans le cas d'un supracristal constitué de monocristaux d'or de 12 nm. Des coupes similaires ont également été obtenues pour les supracristaux constitués de monocristaux d'or de 10 nm. Un nombre important de nœuds de Bragg peut être observé sur ces différentes coupes. Cela provient du facteur de forme qui est ici, celui d'une sphère de plus grand diamètre. Le paramètre de maille cubique déterminé en même temps que la matrice d'orientation vaut respectivement pour les nanocristaux de 12,3 nm et 10,2 nm, $a_{12nm} = 18,920nm$ et $a_{10nm} = 16,208nm$. L'indexation des nœuds de Bragg indique que la condition de réflexion est que h , k et l doivent être de même parité. Le réseau réciproque est donc cc ce qui amène à un réseau réel de type cf quel que soit la taille des nanocristaux d'or.

Certaines coupes perpendiculaires aux axes de symétrie trois, comme celle présentée figure 6.29 (b), présentent des réflexions dont l'indexation est non-entière (hexagones bleus) comme dans le cas des supracristaux cf vus précédemment. L'apparition de ces réflexions provient donc de l'intersection de tiges de diffusion diffuse induites par la présence de fautes d'empilement. Afin de déterminer dans quelles directions se propagent ces fautes, une coupe a été reconstruite perpendiculairement à chaque direction compacte du réseau cf ; celles-ci sont présentées figure 6.30. Une animation permettant de sonder le volume réciproque de ce type de supracristal est aussi disponible en référence [190]. On peut noter que seule une coupe montre l'intersection de ces lignes

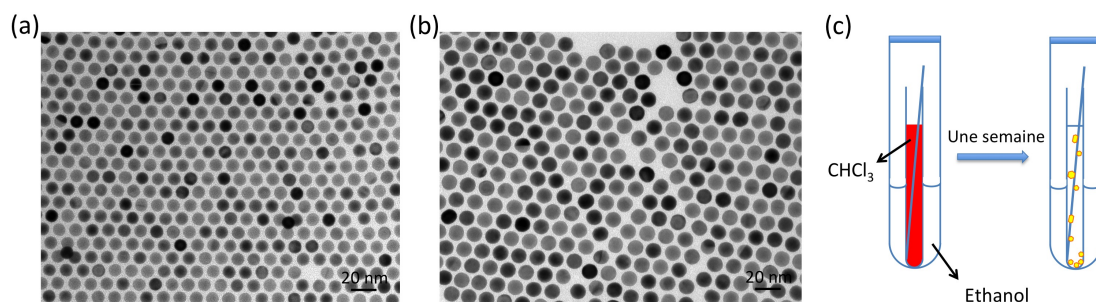


FIGURE 6.26 – Cliché TEM de nanocristaux de 10 (a) et 12 nm (b) utilisés pour la cristallisation de supracristaux. Schéma d'expérience d'auto-assemblage de monocristaux de 10 ou 12 nm (c).

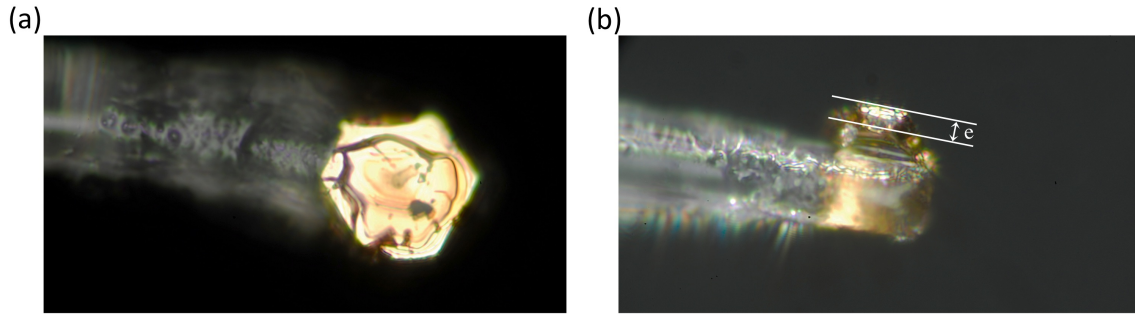


FIGURE 6.27 – Cliché de microscopie optique d'un supracristal constitué de monocristaux d'or de 12,3 nm (a) ainsi qu'une vue de profil (b).

diffuses en position $h + 1/3, k + 1/3, l + 1/3$, ce qui indique que les fautes d'empilement ne se propagent que perpendiculairement à un seul axe $[111]$ du réseau supracristallin *cfc*. La propagation anisotrope de ces défauts induit une anisotropie sur la forme de ces supracristaux, ce qui est cohérent avec la forme d'hexagone plat observée (Figure 6.27).

Afin de déterminer précisément le diamètre et la forme des monocristaux constituant ces supracristaux, une analyse des intensités des réflexions de Bragg a été effectuée. De la même façon que pour les assemblages de nanocristaux de 5 nm, les intensités expérimentales ont été comparées avec celles calculées sur la base d'un réseau *cfc* de

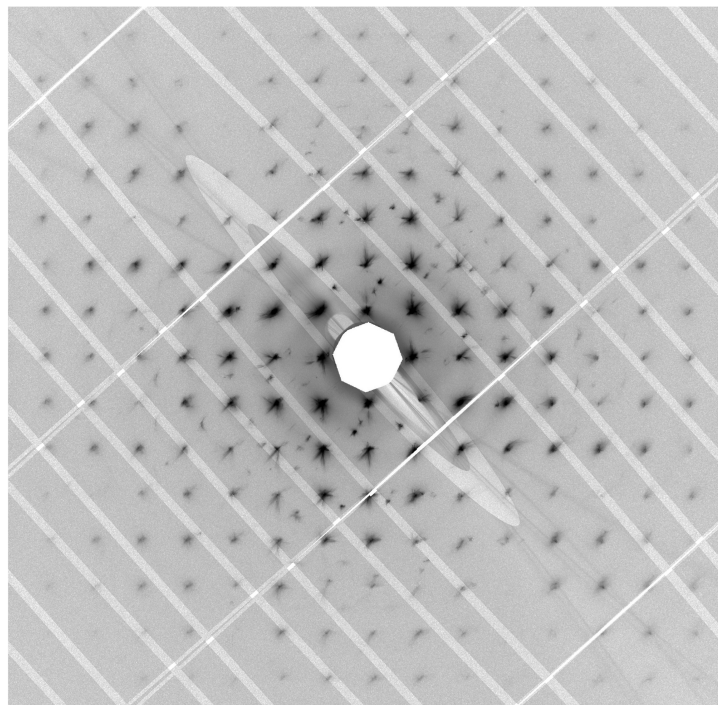


FIGURE 6.28 – Coupe de l'espace réciproque d'un supracristal constitué de monocristaux d'or de 12,3 nm ayant pour équation $h = 0$. Le domaine maximum de la coupe correspond à $q_{max} = 7 \text{ nm}^{-1}$.

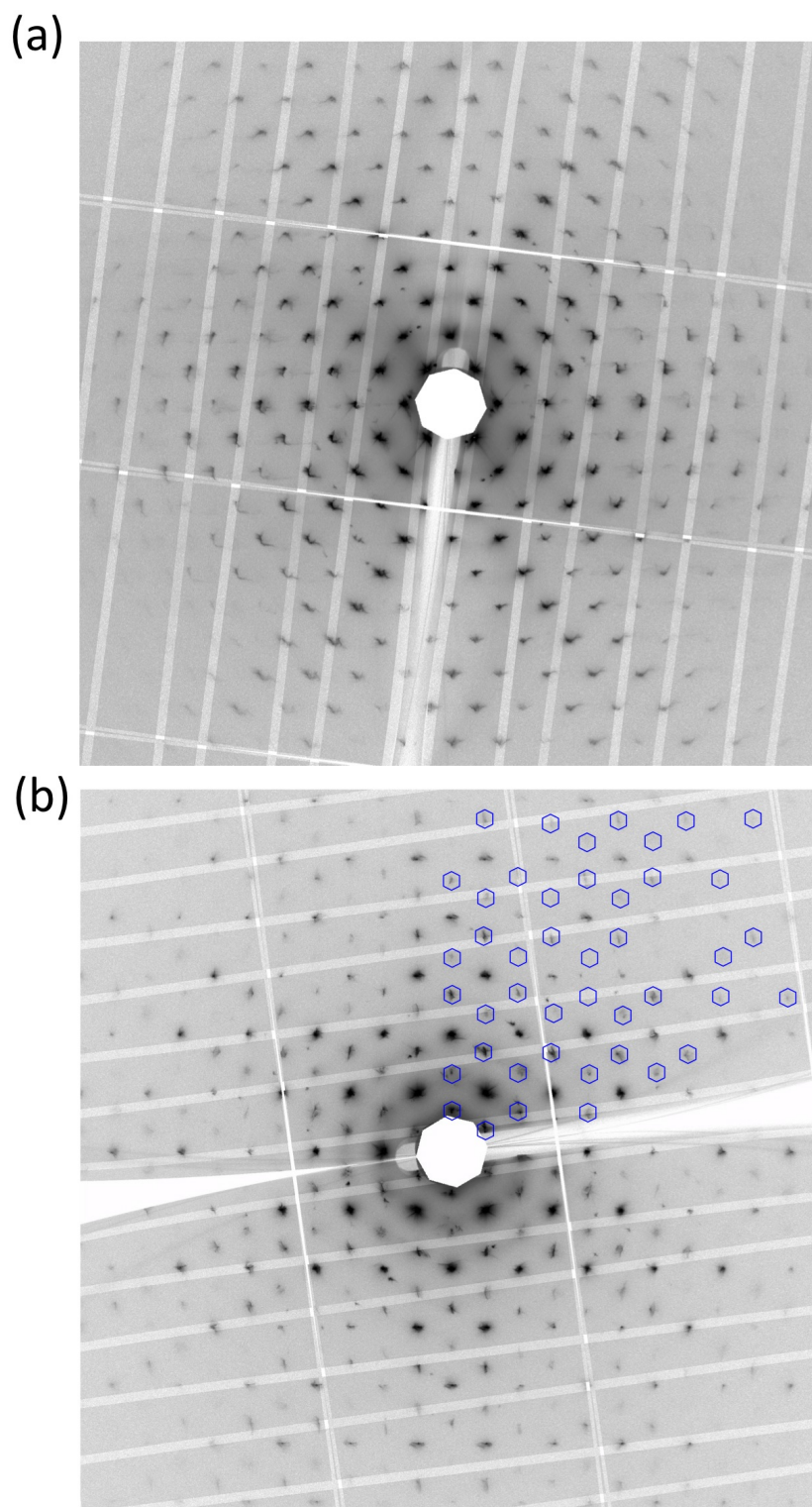


FIGURE 6.29 – Coupe de l'espace réciproque d'un supracristal constitué de monocristaux d'or de 12,3 nm ayant pour équation $h+k=0$ (a) et $h+k+l=0$ (b). Le domaine maximum de la coupe correspond à $q_{max} = 7 \text{ nm}^{-1}$.

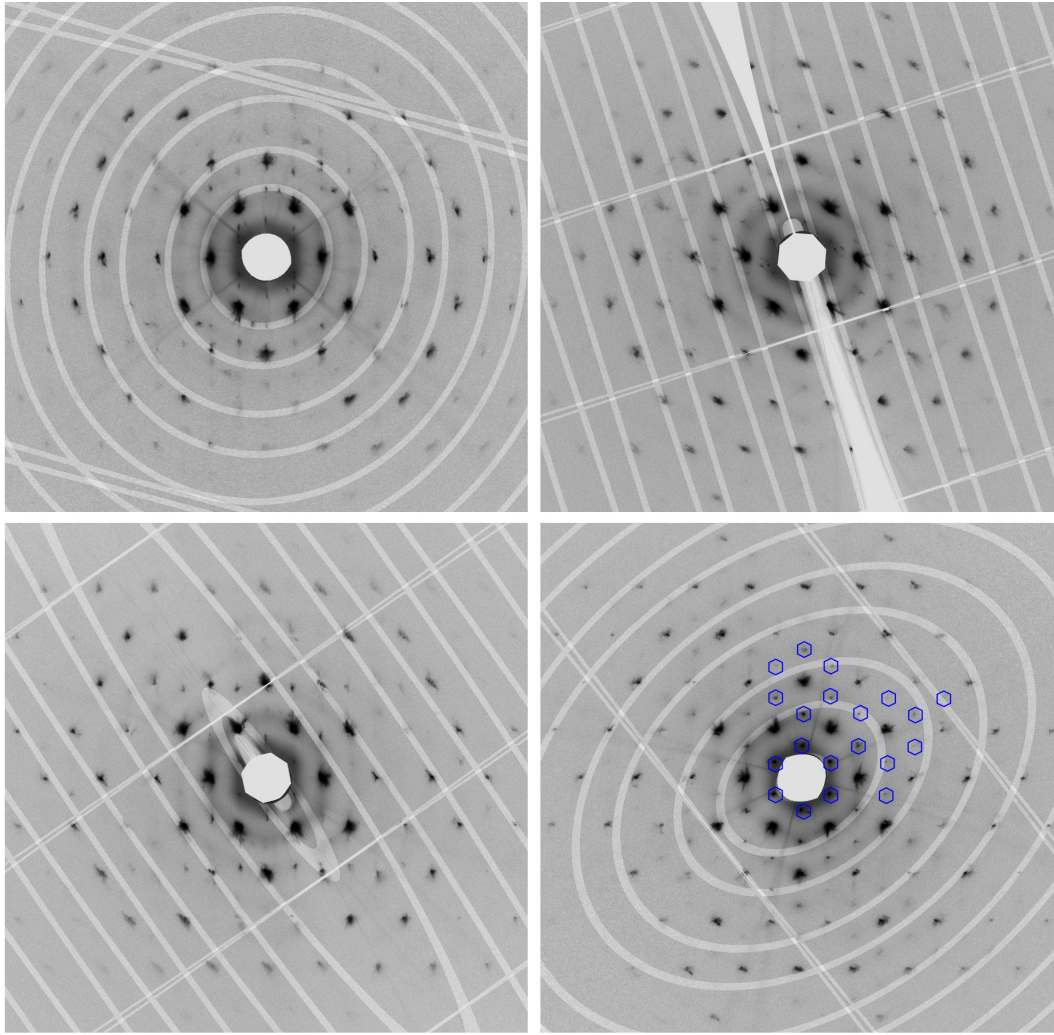


FIGURE 6.30 – Coupes de l'espace réciproque ayant pour équation $h + k + l = 0$ perpendiculaires aux quatre directions compactes possibles d'un supracristal constitué de monocristaux d'or de 12,3 nm.

sphères parfaites. Le nombre de réflexions de Bragg dont l'intensité a pu être intégrée est plus important que pour les supracristaux constitués de nanocristaux de 5 nm. En

échantillon	R_f	nombre de réflexions indépendantes	diamètre de sphère (nm)	U_{iso} (nm ²)	d_{inter}
5_{mono}	0,13	26	5,26	0,02	1,69
5_{poly}	0,04	26	5,48	0,12	1,74
5_{poly}	0,08	26	5,18	0,10	1,82
10_{mono}	0,07	92	9,72	0,06	1,74
12_{mono}	0,10	133	12,10	0,06	1,28

TABLE 6.3 – Bilan des analyses des intensités des réflexions de Bragg pour les différents supracristaux individuels étudiés.

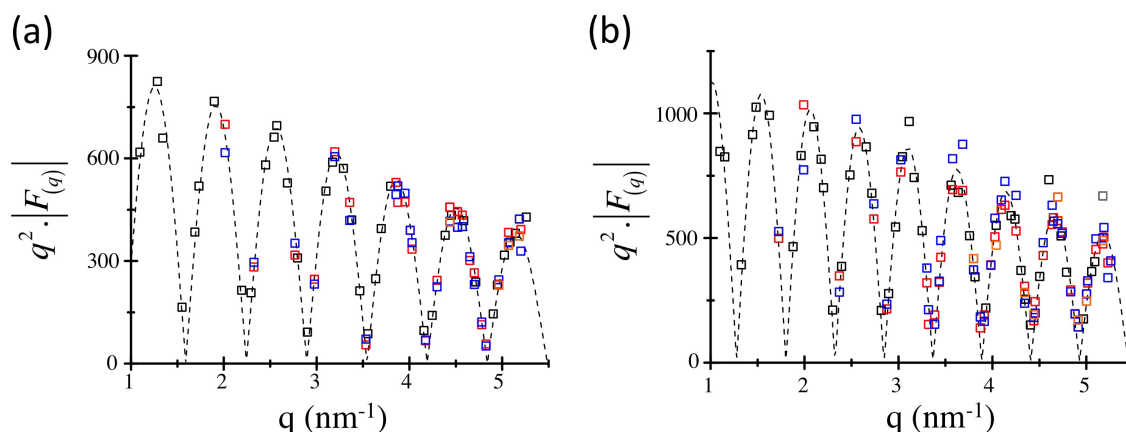


FIGURE 6.31 – Comparaison des intensités expérimentales d’un supracristal constitué de monocristaux de 10,2 nm (a) et 12,3 nm (b) à celles calculées sur la base d’un réseau *cfc* respectivement de sphères de diamètre 9,72 et 12,10 nm.

effet dans le cas d’assemblage de monocristaux de 10 nm, 92 réflexions indépendantes ont pu être intégrées et jusqu’à 133 pour les nanocristaux de 12 nm. La figure 6.31 présente une comparaison des modules des amplitudes expérimentales et calculées pour des supracristaux constitués de monocristaux d’or de 10 et 12 nm. On peut noter une très bonne reproduction à la fois de la période des oscillations dues au facteur de forme de sphères et de la valeur des amplitudes expérimentales. Les ajustements sont obtenus pour des diamètres de 9,72 et 12,10 nm. La correction de type Debye-Waller est faible et vaut $U_{iso} = 0,06 \text{ nm}^2$ pour les deux tailles de monocristaux menant. Les facteurs d’accord ainsi obtenus valent respectivement 7 et 10% pour les assemblages de sphère de 9,72 et 12,10 nm. Ces valeurs de facteur d’accord sont raisonnables compte tenu de la forme distordue des nœuds de Bragg qui rend la mesure précise de leur intensité plus délicate. On remarque sur les deux schémas présentés Figure 6.31 que les réflexions ayant un même d_{hkl} (réflexions notées par des couleurs différentes) présentent systématiquement des amplitudes très voisines. Ceci confirme la forme sphérique observée en TEM à haute résolution dans la section 2.3.3 du Chapitre 2. Les distances entre cœurs métalliques dans le réseau de sphères *cfc* ont été déterminées à l’aide de la formule 6.2, qui donne $d_{c-c_{10nm}} = 1,74nm$ et $d_{c-c_{12nm}} = 1,24nm$. Cette dernière valeur est étonnamment faible si l’on considère la longueur de chaîne alkyl du dodécane-thiol.

6.3.2 L’ordre orientationnel de quasi-sphères

Les clichés WAXS obtenus des assemblages de monocristaux de 10 et 12 nm présentent des arcs comme dans le cas de monocristaux de 5 nm, ce qui indique un ordre orientationnel des nanocristaux. Un agrandissement d’un de ces arcs est présenté figure 6.32. À l’instar des supracristaux constitués de nanocristaux de 5,2 nm, des oscillations d’intensité sont visibles au pied des arcs ce qui démontre, encore,

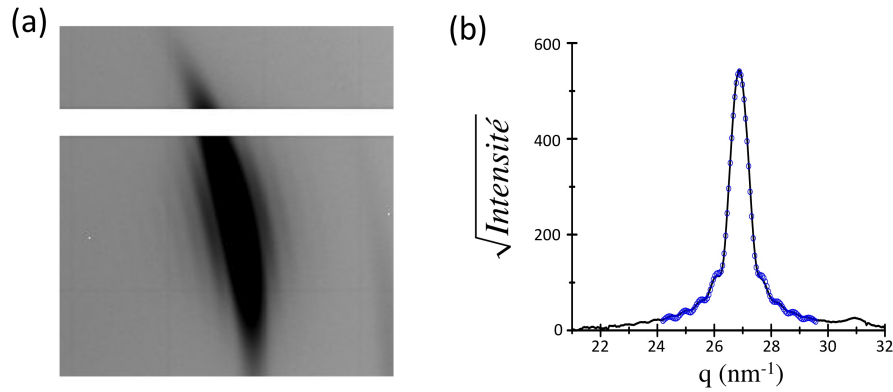


FIGURE 6.32 – Oscillations autour des arcs visibles sur les clichés bruts pour des supracristaux constitués de monocristaux d’or de 12,3 nm (a) ainsi que le profil radial correspondant (b).

une distribution quasi-nulle de diamètre des monocristaux constituant le supracristal. Ces oscillations sont aussi visibles sur le profil radial de la figure 6.32 (b) et ont pu être simulées en utilisant la même méthode que dans le cas des nanocristaux de 5,2 nm. Le diamètre obtenu par ces calculs est de 12,00 nm pour des nanocristaux dont la taille déterminée par TEM est de 12,3 nm. De plus, les profils en azimut des arcs ont été ajustés avec des fonctions gaussiennes permettant ainsi de déterminer la désorientation moyenne des monocristaux. Celle-ci est de $5,9 \pm 0,8^\circ$ et $3,7 \pm 0,4^\circ$ pour respectivement les monocristaux de 10,2 et 12,3 nm (Figure 6.33). Ces valeurs sont plus faibles que pour les monocristaux de 5,2 nm ($9,4 \pm 0,7^\circ$) ce qui indique une corrélation orientationnelle d’autant plus forte que la taille des monocristaux est plus grande.

Les figures 6.34 (a), 6.35 (a) et 6.36 (a) présentent les reconstructions de l’espace réciproque d’un supracristal constitué de monocristaux de 12 nm effectuées à grands

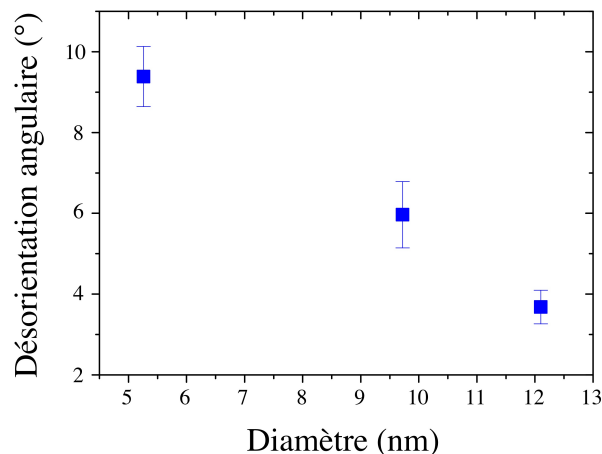


FIGURE 6.33 – Désorientation angulaire des monocristaux en fonction de leur diamètre.

vecteurs de diffusion et utilisant les mêmes conditions que celles des figures 6.28 et 6.29. Étant donné que les nanocristaux et supracristaux ont le même réseau de Bravais (*cf*) et dans l'hypothèse où les axes cristallins des nanocristaux sont tous orientés de façon coaxiale avec ceux du supracristal, les arcs visibles sur ces coupes devraient être aux mêmes positions que sur les coupes 6.28 et 6.29. Les nanocristaux d'or présentent donc plusieurs orientations distinctes dans le réseau du supracristal. Afin de décrire l'ordre orientationnel de ces supracristaux, chacune des coupes a été analysée.

L'orientation coaxiale du nanocristal avec le réseau du supracristal a été prise comme point de départ et notée "0" sur les figures. Ensuite, une rotation de 45° a été effectuée sur chacun des axes [100], [010] et [001] donnant ainsi les orientations notées respectivement "1", "2" et "3" (Figure 6.34 (c)). Les axes du réseau réciproque associé subissent évidemment les mêmes transformations. Pour une réflexion hkl , les nouvelles coordonnées après rotation de 45° autour des différents axes sont données par :

$$\begin{aligned}
 \text{pour [100]} : H_1 &= h; K_1 = \frac{(k-l)}{\sqrt{2}}; L_1 = \frac{(k+l)}{\sqrt{2}} \\
 \text{pour [010]} : H_2 &= \frac{(l+h)}{\sqrt{2}}; K_2 = k; L_2 = \frac{(l-h)}{\sqrt{2}} \\
 \text{pour [001]} : H_3 &= \frac{(h-k)}{\sqrt{2}}; K_3 = \frac{(h+k)}{\sqrt{2}}; L_3 = l
 \end{aligned} \tag{6.21}$$

Les nouvelles coordonnées des réflexions correspondant aux quatre orientations ont été calculées et présentées dans les tableaux 6.4, 6.5 et 6.6. Le domaine de reconstruction de l'espace réciproque se limitant à 42 nm^{-1} , seuls les réflexions $\{111\}$ et $\{200\}$ ont été considérées. Afin de déterminer les différentes orientations de nanocristaux existant dans le réseau supracristallin, l'ensemble des coordonnées H, K, L respectant les équations de plans des coupes ont été ensuite tracées et comparées aux coupes expérimentales.

orientation [100]_{supra}

Pour la coupe d'équation $h = 0$, toutes les orientations ont des réflexions respectant l'équation du plans. Les coordonnées de l'orientation coaxiale, en gris dans le tableau 6.4, sont $k = 0, l = \pm 2$ et $k = \pm 2, l = 0$ puisque $h = 0$. Elles sont représentées en gris sur le schéma de la figure 6.34 (b).

Dans le cas de l'orientation 1, $H_1 = h = 0$ donc pour $k = 0, l = \pm 2$ et $k = \pm 2, l = 0$ on obtient les réflexions de coordonnées $K_1 = \pm\sqrt{2}$ et $L_1 = \pm\sqrt{2}$. Celles-ci sont bien séparées de 45° avec celles correspondantes à l'orientation coaxiale (Figure 6.34 (b)).

Ensuite pour l'orientation 2, $H_2 = 0$ donc $h + l = 0$. Les premières réflexions hkl possibles sont $11\bar{1}, 1\bar{1}1, \bar{1}1\bar{1}$ et $\bar{1}\bar{1}1$ avec pour coordonnées $H_2 = 0$, $K_2 = \pm 1$ et $L_2 = \pm\sqrt{2}$. Les réflexions $H_2 = 0$, $K_2 = \pm 2$ et $L_2 = 0$ respectent aussi l'équation du plan et sont identiques à celles de l'orientation 0, elles se confondent donc avec elles. Les réflexions de type $\{111\}$ et $\{200\}$ ont un angle avec l'axe $[001]$ de $\cos^{-1}(\sqrt{2/3}) \simeq 35,3^\circ$ et $\cos^{-1}(1/\sqrt{3}) \simeq 54,7^\circ$.

Enfin pour l'orientation 3, on a $h - k = 0$ ce qui donne les réflexions possibles suivantes $111, 11\bar{1}, \bar{1}\bar{1}1$ et $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ayant pour nouvelles coordonnées $H_3 = 0$, $K_3 = \pm\sqrt{2}$ et $L_3 = \pm 1$. De plus, les réflexions 002 et $00\bar{2}$ sont aussi possibles et ont les coordonnées suivantes : $H_3 = 0$, $K_3 = 0$ et $L_3 = \pm 2$. À l'instar de l'orientation 2, ces réflexions font aussi un angle avec l'axe $[001]^*$ de $\cos^{-1}(\sqrt{2/3}) \simeq 35,3^\circ$ et $\cos^{-1}(1/\sqrt{3}) \simeq 54,7^\circ$ et les réflexions de type $\{200\}$ se confondent avec celles de l'orientation coaxiale.

Les positions calculées en figure 6.34 (b) reproduisent correctement les positions des

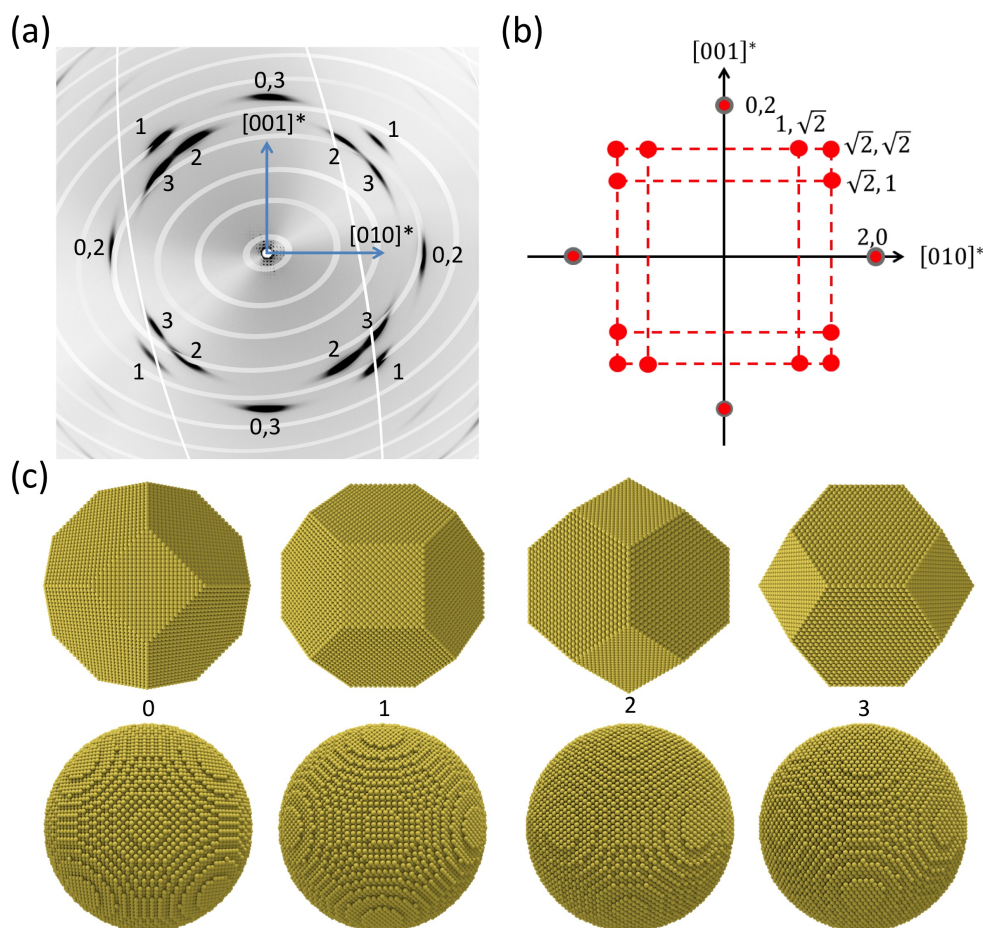


FIGURE 6.34 – Coupe de l'espace réciproque d'un supracristal constitué de monocristaux d'or de $12,3 \text{ nm}$ ayant pour équation $h = 0$ (a). Le domaine maximum de la coupe correspond à $q_{max} = 42 \text{ nm}^{-1}$. Positions des réflexions de Bragg calculées (b) sur la base des quatre orientations présentées en (c). Par souci de clarté, les nanocristaux sont représentés sous forme d'octaèdres tronqués et de quasi-sphères.

h	k	l	H_1	K_1	L_1	H_2	K_2	L_2	H_3	K_3	L_3
1	1	1	1	0	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	1	0	0	$\sqrt{2}$	1
-1	1	1	-1	0	$\sqrt{2}$	0	1	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	1
1	-1	1	1	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	-1	0	$\sqrt{2}$	0	1
1	1	-1	1	$\sqrt{2}$	0	0	1	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	-1
-1	-1	1	-1	$-\sqrt{2}$	0	0	-1	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	1
1	-1	-1	1	0	$-\sqrt{2}$	0	-1	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-1
-1	1	-1	-1	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	1	0	$-\sqrt{2}$	0	-1
-1	-1	-1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	-1	0	0	$-\sqrt{2}$	-1
2	0	0	2	0	0	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
-2	0	0	-2	0	0	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
0	2	0	0	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
0	-2	0	0	$-\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
0	0	2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	0	0	2
0	0	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	0	0	-2

TABLE 6.4 – Coordonnées des réflexions correspondantes aux quatre orientations de nanocristaux avec en rouge les réflexions respectant exactement la condition $h = 0$. En gris, sont les réflexions correspondantes à l'orientation coaxiale au supracristal.

arcs sur la coupe expérimentale de la figure 6.34 (a). Cependant, la présence de l'orientation coaxiale n'est pas indispensable pour rendre compte de l'ensemble des arcs de cette coupe. Afin de vérifier ce point, les coupes perpendiculaires à d'autres axes de symétrie ont été analysées.

orientation $[110]_{supra}$

La coupe représentée figure 6.35 (a) a pour équation $h + k = 0$. Donc pour l'orientation coaxiale, les réflexions de type $\{111\}$ possibles sont $1\bar{1}1, 1\bar{1}\bar{1}, \bar{1}11$ et $\bar{1}1\bar{1}$ avec une projection de $\pm\sqrt{2}$ sur l'axe $[1\bar{1}0]^*$ et ± 1 sur l'axe $[001]^*$. Elles font un angle de $\cos^{-1}(1/\sqrt{3}) \simeq 54,7^\circ$ avec l'axe $[001]^*$. Deux autres réflexions de type $\{200\}$ sont possibles et ont pour indices hkl 00 ± 2 , leurs projections sont nulles sur l'axe $[1\bar{1}0]^*$. L'ensemble de ces réflexions est représenté en gris sur la figure 6.35 (b).

Dans le cas des orientations 1 et 2, aucune des réflexions de type $\{111\}$ et $\{200\}$ ne coupent exactement le plan ayant pour équation $H_{1,2} + K_{1,2} = 0$ car les conditions obtenues sont $h + \frac{(k-l)}{\sqrt{2}} = 0$ et $k + \frac{(l+h)}{\sqrt{2}} = 0$ respectivement pour les orientations 1 et 2. Cependant, on peut noter que les réflexions $hkl = 1\bar{1}1$ et $\bar{1}1\bar{1}$ donnent des solutions proches de l'équation du plan : $h + \frac{(k-l)}{\sqrt{2}} = k + \frac{(l+h)}{\sqrt{2}} \simeq \pm 0,41$. Ces solutions approximatives ont pour nouvelles coordonnées $H_1 = \pm 1, K_1 = \mp\sqrt{2}$ et $L_1 = 0$ et $H_2 = \pm\sqrt{2}, K_2 = \mp 1$ et $L_2 = 0$ et sont représentées en bleu sur la figure 6.35 (b) ainsi que dans le tableau 6.5. De part la désorientation moyenne des nanocristaux,

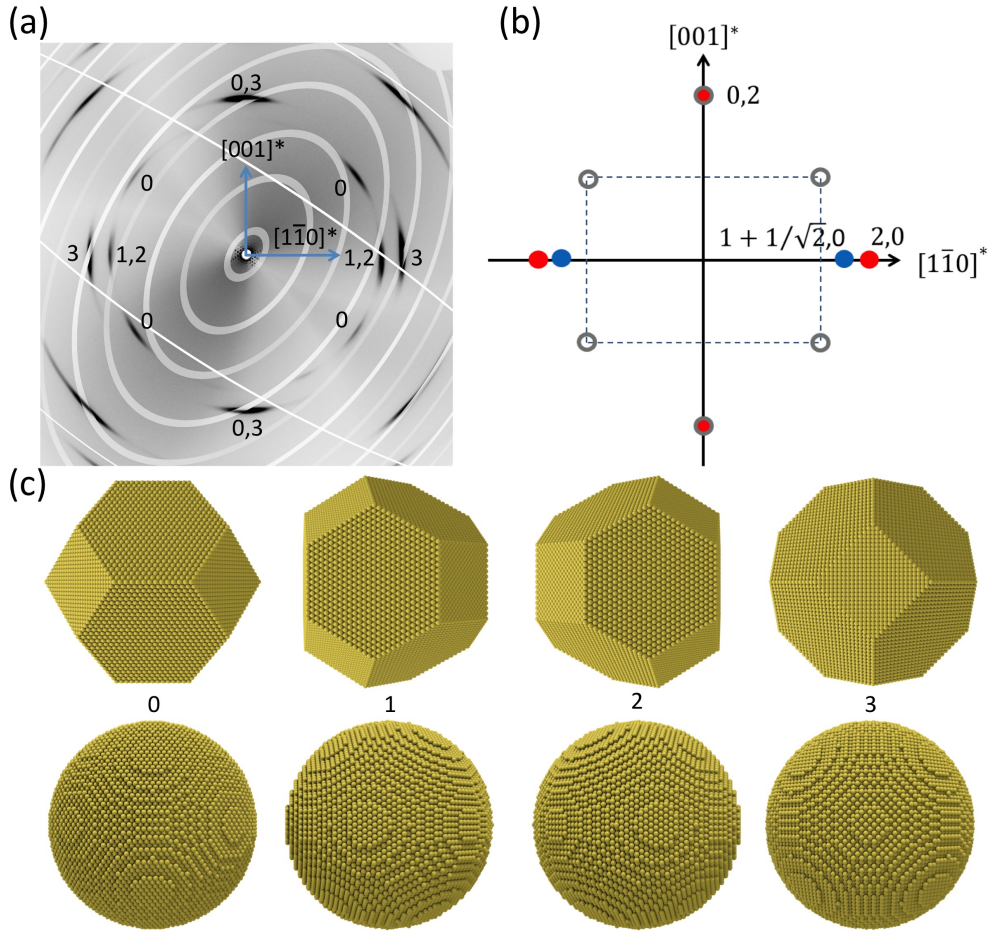


FIGURE 6.35 – Coupe de l'espace réciproque d'un supracristal constitué de monocristaux d'or de 12,3 nm ayant pour équation $h + k = 0$ (a). Le domaine maximum de la coupe correspond à $q_{max} = 42 \text{ nm}^{-1}$. Positions des réflexions de Bragg calculées (b) sur la base des quatre orientations présentées en (c). Par souci de clarté, les nanocristaux sont représentés sous forme d'octaèdres tronqués et de quasi-sphères.

ces réflexions peuvent partiellement couper le plan d'équation $h + k = 0$ et sont donc visibles sur la coupe reconstruite figure 6.35 (a).

Pour l'orientation 3, des solutions exactes existent pour $h = 0$ avec donc $k, l = \pm 2, 0$ et $0, \pm 2$. Les deux premières réflexions sont obtenues avec comme coordonnées $H_3 = \pm\sqrt{2}$, $K_3 = \mp\sqrt{2}$ et $L_3 = 0$ dont la projection est nulle sur l'axe $[001]^*$. Les coordonnées des deux dernières sont $H_3 = K_3 = 0$ et $L_3 = \pm 2$ et ont une projection nulle sur l'axe $[1\bar{1}0]^*$, elles se confondent avec deux autres d'orientation 0.

L'orientation coaxiale au supracristal est donc présente dans le réseau supracristallin. Afin de représenter les orientations des nanocristaux correspondant à cet axe de symétrie du supracristal, les nanocristaux de la figure 6.34 (c) ont été tournés de 45° et sont présentés figure 6.35 (c). On peut observer que les facettes $\{111\}$ et $\{200\}$ des orientations 0 et 3 sont en conditions de réflexion alors que les orientations 1 et 2 ne sont que proches avec deux facettes $\{111\}$ quasiment en condition de réflexions.

h	k	l	H_1	K_1	L_1	H_2	K_2	L_2	H_3	K_3	L_3
1	1	1	1	0	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	1	0	0	$\sqrt{2}$	1
-1	1	1	-1	0	$\sqrt{2}$	0	1	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	1
1	-1	1	1	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	-1	0	$\sqrt{2}$	0	1
1	1	-1	1	$\sqrt{2}$	0	0	1	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	-1
-1	-1	1	-1	$-\sqrt{2}$	0	0	-1	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	1
1	-1	-1	1	0	$-\sqrt{2}$	0	-1	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-1
-1	1	-1	-1	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	1	0	$-\sqrt{2}$	0	-1
-1	-1	-1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	-1	0	0	$-\sqrt{2}$	-1
2	0	0	2	0	0	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
-2	0	0	-2	0	0	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
0	2	0	0	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
0	-2	0	0	$-\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
0	0	2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	0	0	2
0	0	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	0	0	-2

TABLE 6.5 – Coordonnées des réflexions correspondantes aux quatre orientations de nanocristaux avec en rouge les réflexions respectant exactement la condition $h + k = 0$ et en bleue celles qui en sont proches. En gris, sont les réflexions correspondantes à l'orientation coaxiale au supracristal.

orientation $[111]_{supra}$

La figure 6.36 présente une coupe reconstruite perpendiculairement à un axe de type $[111]$ ayant pour équation $h + k + l = 0$. Aucune solutions n'existe pour l'orientation coaxiale concernant les réflexions $\{111\}$ et $\{200\}$.

Pour les trois autres orientations, il existe des solutions exactes qui sont $h + k\sqrt{2} = 0$, $k + l\sqrt{2} = 0$ et $l + h\sqrt{2} = 0$ pour respectivement les orientations 1, 2 et 3. Les nouvelles coordonnées qui en découlent sont $H_1 = 0$, $K_1 = \mp\sqrt{2}$ et $L_1 = \pm\sqrt{2}$; $H_2 = \pm\sqrt{2}$, $K_2 = 0$ et $L_2 = \mp\sqrt{2}$; $H_3 = \mp\sqrt{2}$, $K_3 = \pm\sqrt{2}$ et $L_3 = 0$. Ces réflexions sont représentées en rouge sur la figure 6.36 (b).

Dans le tableau 6.6, on peut noter que des réflexions, repérées en bleu, ont des solutions proches à l'équation du plan qui est de $H_{1,2,3} + K_{1,2,3} + L_{1,2,3} \simeq \pm 0,41$ pour les orientations 1, 2 et 3. Les coordonnées pour ces réflexions sont pour l'orientation 1 : $H_1 = \mp 1$, $K_1 = 0$, $L_1 = \pm\sqrt{2}$ et $H_1 = \pm 1$, $K_1 = \mp\sqrt{2}$, $L_1 = 0$, pour l'orientation 2 : $H_2 = \pm\sqrt{2}$, $K_2 = \mp 1$, $L_2 = 0$ et $H_2 = 0$, $K_2 = \pm 1$, $L_2 = \mp\sqrt{2}$ et enfin pour l'orientation 3 : $H_3 = \mp\sqrt{2}$, $K_3 = 0$, $L_3 = \pm 1$ et $H_3 = 0$, $K_3 = \pm\sqrt{2}$, $L_3 = \pm 1$. Ces réflexions proches du plan sont représentées en bleu sur la figure 6.36 (b). Néanmoins, la coupe reconstruite de la figure 6.36 (a) ne présente pas de doublets sur les arcs $\{111\}$ mais peuvent être le produit de convolution de deux réflexions. Afin de le vérifier, le profil d'intensité azimutale des arcs $\{111\}$ a été comparé à celui des arcs $\{200\}$ en Figure 6.37. Les largeurs à mi-hauteur des arcs $\{111\}$, déterminées avec un ajustement par des

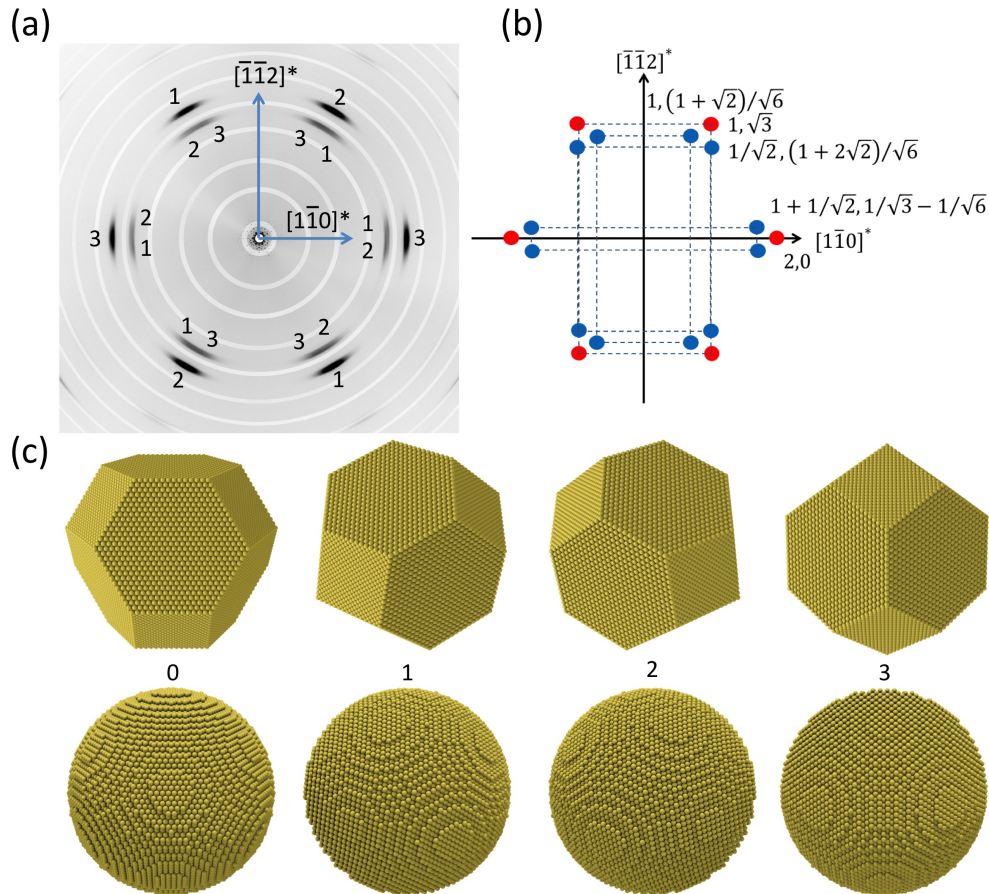


FIGURE 6.36 – Coupe de l'espace réciproque d'un supracristal constitué de monocristaux d'or de 12,3 nm ayant pour équation $h + k + l = 0$ (a). Le domaine maximum de la coupe correspond à $q_{max} = 42 \text{ nm}^{-1}$. Positions des réflexions de Bragg calculées (b) sur la base des quatre orientations présentées en (c). Par souci de clarté, les nanocristaux sont représentés sous forme d'octaèdres tronqués et de quasi-sphères.

fonctions gaussiennes, sont de $13,1 \pm 0,5^\circ$ alors que celles des $\{200\}$ sont de $8,5 \pm 0,6^\circ$ ce qui montre que les arcs $\{111\}$ peuvent être constitués de plusieurs contributions. De plus, les pics de la figure 6.37 présentent des maximums équivalents ce qui suggère que les orientations 1, 2 et 3 ont une stœchiométrie équivalente dans le supracristal. De plus, considérant la forme quasi-sphérique des monocristaux, leurs différentes orientations sont probablement distribuées de manière aléatoire dans le réseau supracristallin. L'espace réel des nanocristaux présentés en figure 6.36 (c) est issu d'une rotation de $35,3^\circ$ des nanocristaux de la figure 6.35 (c). On peut observer que les orientations 1, 2 et 3 sont proches d'une orientation du type $[110]$ avec seulement les facettes $\{200\}$ en conditions de réflexions et des facettes $\{111\}$ proches de ces conditions.

Il n'existe que peu d'études décrivant la configuration orientationnelle de nanocristaux quasi-sphériques dans un réseau supracristallin de type *cf*c. Cependant, deux études ont été rapportées concernant la caractérisation d'assemblage sur un réseau *cf*c d'octaèdres tronqués dont la forme a clairement été mise en évidence.

h	k	l	H_1	K_1	L_1	H_2	K_2	L_2	H_3	K_3	L_3
1	1	1	1	0	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	1	0	0	$\sqrt{2}$	1
-1	1	1	-1	0	$\sqrt{2}$	0	1	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	1
1	-1	1	1	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	-1	0	$\sqrt{2}$	0	1
1	1	-1	1	$\sqrt{2}$	0	0	1	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	-1
-1	-1	1	-1	$-\sqrt{2}$	0	0	-1	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	1
1	-1	-1	1	0	$-\sqrt{2}$	0	-1	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-1
-1	1	-1	-1	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	1	0	$-\sqrt{2}$	0	-1
-1	-1	-1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	-1	0	0	$-\sqrt{2}$	-1
2	0	0	2	0	0	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
-2	0	0	-2	0	0	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
0	2	0	0	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
0	-2	0	0	$-\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
0	0	2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	0	0	2
0	0	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	0	0	-2

TABLE 6.6 – Coordonnées des réflexions correspondantes aux quatre orientations de nanocristaux avec en rouge les réflexions respectant exactement la condition $h+k+l = 0$ et en bleue celles qui en sont proches.

En 2012, Simon *et al.* ont montré que des assemblages d’octaèdres tronqués de *PbS* de 5,5 nm présentent des clichés de diffraction électronique similaires à la coupe perpendiculaire à l’axe [111] présentée ici figure 6.36 (a) [126]. La désorientation moyenne de ces nanocristaux a été estimée approximativement entre 7,5 – 10°. Afin de décrire les orientations des nanocristaux, les auteurs ont proposé deux modèles : dans le premier, le supracristal est constitué des quatre orientations décrites dans cette section comme 0,1,2 et 3 alors que le deuxième modèle comprend uniquement les orientations 1,2, et 3. L’accès à une plus grande portion de l’espace réciproque permet, dans le cas de cette

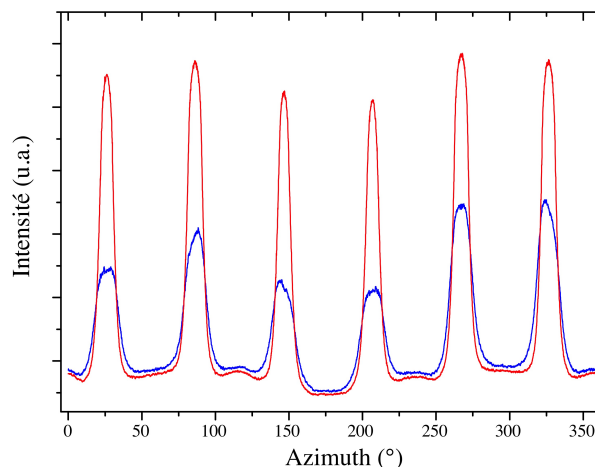


FIGURE 6.37 – Profil d’intensité azimutale de la coupe présentée en figure 6.36 (a) des arcs {111} (bleu) et {200} (rouge).

thèse, de discriminer entre les deux modèles proposés par Simon *et al.* et d'obtenir une description plus complète de celui-ci.

Une deuxième configuration orientationnelle d'octaèdres tronqués de PbS de 11,3 nm dans un réseau de type *cfc* a aussi été décrite par Li *et al.* en 2014. Dans cette étude de diffraction de rayons X, la désorientation moyenne des nanocristaux a été estimée à $5,4^\circ$ et seulement les orientations 1,2 et 3 ont été observées. Les auteurs expliquent la présence de l'ordre orientationnel des octaèdres tronqués de PbS par un effet de l'anisotropie de forme des nanocristaux, ce qui engendre un polytypisme des supracristaux. Or, dans le cas présent des nanocristaux quasi-sphériques d'or, leurs assemblages présentent une désorientation moyenne similaire ($3,7 \pm 0,4^\circ$), ce qui indique que l'anisotropie de forme n'est pas à l'origine de l'orientation des nanocristaux dans le réseau supracristallin mais plutôt les interactions entre ligands. En effet, malgré que les surfaces des facettes de quasi-sphères d'or soient petites par rapport à l'aire totale du nanocristal, les ligands peuvent s'organiser sous forme de couches compactes et planes sur celles-ci. De cette façon, les interactions entre quasi-sphères interviennent *via* celles des couches compactes des ligands. La petite taille des facettes réduit alors le degré de liberté qu'ont les nanocristaux pour interagir de façon attractive et augmente donc l'ordre orientationnel de ces objets. De plus, plus la taille des nanocristaux est grande, plus l'attraction de van der Waals entre deux particules est grande. Les "micro-surfaces" s'appuient donc plus fortement l'une sur l'autre, ce qui induit une meilleure orientation.

6.4 Conclusion

Dans ce Chapitre, une étude structurale de supracristaux individuels a été décrite. Pour cela, une méthode de diffraction de rayons X de type "cristal tournant" et utilisant une ligne de lumière synchrotron (PROXIMA1), a été utilisée. De cette manière, la diffraction associée à une large gamme de vecteurs de diffusion couvrant les périodicités du supracristal et des nanocristaux a été mesurée. Une fois le type de réseau supracristallin déterminé, l'intégration des intensités des nœuds de Bragg aux petits angles a permis, après analyse, de déterminer la taille et la forme des nanocristaux constituant un seul supracristal. De plus, les données collectées lors de ces expériences ont permis de reconstruire des coupes de l'espace réciproque des supracristaux individuels. De cette façon, la position et l'orientation des nanocristaux dans le réseau supracristallin ont pu être déterminées et corrélées.

Dans un premier temps, des assemblages de nanocristaux de 5 nm ont été étudiés. À l'aide de la ségrégation cristalline, deux types de supracristaux ont été cristallisés en deux étapes à partir d'une solution contenant des poly- et monocristaux d'or : les premiers assemblages, constitués de monocristaux d'or, ont cristallisé lors d'une première étape. Ensuite, par diffusion de mauvais solvant (éthanol), les polycristaux d'or restés

en solution ont formé le deuxième type de supracristaux. Ces supracristaux ont ensuite été montés sur la pointe d'un capillaire de verre étiré pour l'expérience de diffraction. Les coupes reconstruites à l'aide des données aux petits angles ont montré que les monocristaux d'or s'auto-organisaient en réseau *cc* et les polycristaux en réseau *cf**c*. De plus, bien que la microscopie électronique ait montré une forme d'octaèdre tronqué pour les monocristaux, un meilleur ajustement des données aux petits angles est obtenu pour une forme sphérique : ceci provient sans doute à la fois de la désorientation des nanocristaux, qui moyenne leur forme, et de l'existence de petites facettes supplémentaires de type (110) (visibles sur certains clichés de HRTEM) qui les "sphérisent". Cette différence de réseau est attribuée à un effet de la nanocristallinité et donc de la forme des nanocristaux d'or. La présence d'un ordre orientationnel des monocristaux a été observée sur les coupes aux grands angles. En effet, les octaèdres sont alignés de manière coaxial avec le réseau supracristallin ce qui explique la formation du réseau *cc* puisque les octaèdres tronqués sont la cellule de Wigner-Seitz de ce réseau. D'autre part, de la diffusion diffuse (c'est à dire de la diffusion hors des réflexions de Bragg) a pu être mise en évidence dans les deux cas. Ce type de diffusion est la signature de la différence entre la structure moyenne du supracristal telle que déterminée à partir de l'intensité des réflexions de Bragg et la structure réelle de l'échantillon. Dans le cas des monocristaux, les tiges diffuses ont été attribuées à la présence d'une corrélation orientationnelle locale entre nanoparticules à l'intérieur des plans {110}. Ceci s'explique par le fait que ceux sont les plus compacts du réseau. Les tiges de diffusion n'étant pas structurées, il ne devrait pas y avoir de corrélations orientationnelles entre particules localisées dans des plans adjacents. Dans le cas des polycristaux, ces tiges diffuses sont plus fines et attribuées à la présence de fautes d'empilement des couches {111} du réseau *cf**c*. De plus, l'orientation de ces tiges montre que les fautes d'empilement se propagent dans les quatre directions compactes du réseau supracristallin.

La deuxième partie de ce Chapitre concerne l'étude de supracristaux constitués de monocristaux de plus grande taille. En effet, ces nanocristaux ont été élaborés en utilisant les synthèses décrites dans le Chapitre 2 afin d'obtenir des diamètres de 10 et 12 nm. Des supracristaux de taille similaire à ceux des nanocristaux de 5 nm ont été cristallisés par diffusion de mauvais solvant pour être ensuite montés sur capillaire. Les données aux petits angles montrent que les supracristaux cristallisent en réseau *cf**c* et présentent des tiges de diffusion diffus, mettant en évidence la présence d'une seule direction de propagation de fautes d'empilement. L'analyse des intensités de Bragg a permis de confirmer la forme quasi-sphérique observée en microscopie électronique. Malgré cette forme sphérique, les nanocristaux s'auto-organisent avec une forte corrélation orientationnelle qui augmente avec leur taille. La configuration orientationnelle des nanocristaux a été décrite à l'aide des coupes aux grands angles selon trois directions cristallographiques différentes. Les nanocristaux présentent quatre types d'orientation

à l'intérieur du supracristal. La forme quasi-sphérique montre que l'ordre orientationnelle est principalement induit par le biais des interactions entre ligands plutôt que par la forme des nanocristaux.

Conclusion et perspectives

Les nanocristaux d'or sont des unités élémentaires modèles pour l'auto-assemblage et la construction de structure ordonnée à trois dimensions. Constitué d'un réseau atomique *fcc*, ceux-ci peuvent présenter facilement des défauts cristallins comme les macles et donc être soit monocristallins soit polycristallins. Comme il est exposé dans le Chapitre 1, peu d'études ont décrit l'influence de ces défauts sur les nanocristaux d'or et notamment sur leur organisation en supracristaux.

Le travail décrit dans cette thèse a donc été consacré à l'étude des défauts cristallins des nanocristaux d'or. Afin de permettre cette étude, une stratégie de synthèse permettant d'obtenir des nanocristaux d'or soit monocristallins soit polycristallins sur une gamme de taille allant d'environ 5 à 13 nm a été élaborée. Les nanocristaux issus de cette synthèse présentent une très faible polydispersité en taille, se situant en-dessous de 10% voir 5% dans certains cas. Cette stratégie utilise la ségrégation cristalline, observée auparavant au laboratoire, qui consiste à agréger sélectivement les monocristaux d'or présents dans une solution colloïdale contenant aussi des polycristaux d'or. De cette façon, deux types de graines ont été utilisés afin de les faire croître et obtenir un contrôle de taille sur des nanocristaux d'or de nanocristallinité contrôlée. La caractérisation structurale a été effectuée en microscopie électronique ainsi qu'en diffraction de rayon X sur poudre montrant l'intégrité de la nanocristallinité des graines lors de leur croissance. De plus, il a été démontré que le milieu gazeux de synthèse (air ou azote) à un léger impact sur le facettage des nanocristaux.

Le suivi de la croissance des graines par absorption optique a permis de mettre en évidence que l'effet de facettage est essentiellement régi par la cinétique de croissance des nanocristaux. De plus, la série de taille disponible a permis la détermination de la largeur intrinsèque de la bande de résonance de plasmon de surface de ces nanocristaux et ainsi de quantifier l'influence des défauts cristallins sur celle-ci. De cette manière, il a été déterminé que les macles engendrent un élargissement d'environ 20% sur le temps d'amortissement de la résonance plasmonique. Ensuite, une étude des propriétés vibrationnelles a été réalisée en utilisant la technique de spectroscopie pompe-sonde. Une comparaison du temps de transfert de l'excès d'énergie des électrons lors de la photo-excitation de populations mono ou polycristalline a montré que les macles ne jouent

pas de rôle déterminant sur le temps de transfert. Á des temps de l'ordre de quelques picosecondes, les périodes des modes sphériques ont été déterminées sur l'ensemble des nanocristaux synthétisés. Là encore, aucune influence des macles n'a pu être décelée sur l'ensemble des tailles. Ces résultats sont en contradiction avec ceux reportés par Tang *et al.* concernant des nanocristaux d'argent. Cependant, il a été montré lors de ce travail de thèse que les populations de polycristaux ont des temps d'amortissement plus courts que les monocristaux.

Ensuite les résultats de ce travail de thèse concernent différentes investigations sur l'auto-assemblage de nanocristaux d'or en réseaux ordonnés à trois dimensions, appelés supracristaux. La diversité apportée par l'auto-assemblage de grains de matière tel que les nanocristaux d'or a été corrélée avec l'influence de la nanocristallinité. Le point de départ de ces assemblages concerne la formation de supracristaux avec les nanocristaux d'or monocristallins de 5 nm lors de la ségrégation cristalline. La présence de supracristaux négatifs a été démontrée à la surface des films interfaciaux (air/toluène) de nanocristaux. Leurs implication dans la déformation du réseau supracristallin induisant une transition *cf*c à *cc* a été avérée. En effet, une étude des clichés par MEB à haute résolution ainsi que les franges de moiré présentes sur celles-ci ont mis en évidence des champs de contrainte en surface de ces réseaux mésoscopiques. De plus, des expériences d'auto-assemblage en présence d'excès de ligands ont permis de proposer un mécanisme de formation de ces cavités et par conséquent de la déformation du réseau.

Le rôle de la nanocristallinité a aussi été investigué lors de l'assemblage de nanocristaux d'or en présence de nanocristaux "intrus" ici, de cobalt. Pour cela des solutions colloïdales de nanocristaux d'or monocristallins ou polycristallins ont été mélangées avec une autre contenant des nanocristaux de cobalt et déposées par évaporation sur un substrat. Cette étude, divisée en deux parties, a révélée la présence de surface vicinales sur les films supracristallins d'or, celles-ci pouvant être chirales ou achirales. Ces surfaces périodiques de faible symétrie à l'échelle mésoscopique ne sont formées qu'à l'aide de monocristaux d'or et non lorsque ceux-ci contiennent des défauts. Cette formation de plans à hauts indices de Miller a été expliquée par une croissance hétéroépitaxiale entre les supracristaux d'or et de cobalt.

Dans un deuxième temps, des dépôts utilisant les mêmes mélanges colloïdaux ont été suivis par SAXS et WAXS sur la ligne D1 du synchrotron CHESS. Le suivi *in-situ* a permis de mettre en évidence la formation d'un film interfacial supracristallin uniquement constitué de nanocristaux d'or alors que les nanocristaux de cobalt restent en solution. De plus, un rôle de la nanocristallinité sur le type de réseau construit par les nanocristaux a aussi été mis en évidence. En effet, les monocristaux d'or s'auto-organisent en *tc* avec un ordre orientationnel alors que les polycristaux s'arrangent en réseau *hc*. La présence de nanocristaux de cobalt perturbe l'auto-assemblage des mono-

cristaux d'or puisque ceux-ci adoptent un réseau de type *cfc* alors que les polycristaux restent insensibles et s'organisent toujours en *hc*. Ce changement de réseau est accompagné d'une perte d'ordre orientationnel expliquée par la présence des nanocristaux de cobalt.

Les informations structurales obtenues sur les supracristaux se limitent bien souvent à l'étude de poudres isotopes ou orientées de ces matériaux. Une nouvelle approche concernant l'étude structurale de supracristaux a été développée lors de ce travail de thèse. En effet, celle-ci concerne l'étude en diffraction de rayon X de supracristaux individuels. Pour cela, des supracristaux de grandes tailles ($\simeq 50 \mu m$) ont été élaborés avec des tailles de nanocristaux d'or de 5, 10 et 12 nm et de nanocristallinité différentes. Cette stratégie a montré qu'il était possible d'obtenir des clichés de SAXS et WAXS avec une géométrie de cristal tournant d'un seul supracristallite. Pour ce faire, la ligne PROXIMA1 du synchrotron SOLEIL a été utilisée. Une fois acquis sur les 360° de rotation du supracristal, les clichés de diffraction ont permis la reconstruction de coupes de l'espace réciproque à faibles vecteurs de diffusion, correspondant à l'arrangement des nanocristaux et à grands vecteurs pour l'ordre atomique. De cette manière, la corrélation entre l'ordre mésoscopique et atomique a pu être faite.

Dans le cas de nanocristaux de 5 nm, les supracristaux ont montré un réseau différent selon leur nanocristallinité. En effet, les monocristaux d'or s'organisent en réseau *cc* alors que les polycristaux sont eux en réseau *cfc*. L'intégration des intensités des réflexions de Bragg aux petits angles ainsi que l'analyse des oscillations autour des réflexions aux grands angles ont révélé que les nanocristaux d'or sont quasiment sphérique quel que soit leur nanocristallinité avec une légère anisotropie de forme pour les monocristaux. La différence d'organisation est reliée à ce léger effet de forme des monocristaux puisque ceux-ci se présentent sur les clichés de microscopie à haute résolution sous forme d'octaèdres tronqués, qui est la cellule de Wigner-Seitz du réseau *cc*. Ceci est confirmé par les coupes reconstruites aux grands angles puisque celles-ci révèlent un alignement coaxial des monocristaux avec le réseau supracristallin. De plus en reconstituant le volume de l'espace réciproque aux petits vecteurs de diffusion, la diffusion diffuse de ces supracristaux a pu être analysée qualitativement. Ainsi, l'assemblage de polycristaux est caractérisé par une quantité importante de fautes d'empilement distribuées perpendiculairement aux quatre directions compactes. Quant au signal diffus du réseau *cc*, il indique une corrélation orientationnel des monocristaux d'or essentiellement dans les plans $\{110\}$ du supracristal.

Ensuite, il a été montré par diffraction sur poudre que le réseau des supracristaux constitués de nanocristaux de taille supérieure à 5,2 nm ne présente plus de dépendance à leur nanocristallinité. En effet, ceux-ci sont tous de type *cfc* avec une moindre qualité d'assemblage pour les polycristaux. Cependant, les supracristaux constitués de mono-

cristaux de 10 et 12 nm ont été étudiés de façon individuelles sur la ligne PROXIMA1. Pour ces nanocristaux, la forme octaédrique n'est plus décelable par analyse des intensités des réflexions de Bragg aux petits angles ainsi qu'en microscopie électronique. Dans ce cas, plusieurs axes d'orientation sont présents dans le réseau supracristallins. Les quatre différentes orientations des nanocristaux dans le réseau supracristallin ont été déterminées par analyse des coupes aux grands vecteurs de diffusion. Ce résultat est étonnant puisque la même configuration orientationnelle a été rapportée, lors de cette thèse, par une équipe étudiant les assemblages d'octaèdres tronqués de *PbS* et expliquée par des interactions entre facettes. De plus dans le cas de cette thèse, les nanocristaux d'or de forme quasi sphérique présentent une corrélation orientationnelle plus élevée que les octaèdres tronqués de *PbS*.

Les perspectives qu'offre cette thèse sont diverses. Dans un premier temps, il serait intéressant d'augmenter le contrôle de taille des nanocristaux, notamment pour les plus grands diamètres. Pour cela, des synthèses en voie aqueuses seraient probablement à envisager car les solvants organiques comme le toluène rendent difficile la stabilisation de taille supérieure à 15 nm. De cette manière, les propriétés optiques et vibrationnelles des nanocristaux de plus grande taille pourraient être étudiées par spectroscopie d'objet unique. Concernant les assemblages de nanocristaux, le contrôle de la symétrie des surfaces vicinales décrites dans le Chapitre 5 ainsi que leur extension pourraient être améliorés. Pour cela, des substrats lithographiés (lignes ou motifs plus complexes) pourraient être utilisés, reproduisant ainsi les périodicités des supracristaux de cobalt mais de manière mieux contrôlée. L'étude décrite dans le Chapitre 6 a permis de mettre en place une technique d'analyse structurale de supracristaux sur la base d'un cristal tournant tout en corrélant deux domaines de vecteurs de diffusion très différents. Cette méthode pourrait être étendue à l'analyse d'assemblages de nanocristaux plus complexes, comme par exemple des nanocristaux présentant une forte anisotropie de forme ou de couverture de ligands, ainsi qu'à des réseaux binaires.

Annexes



Description de la résonance de plasmon de surface

I.1 Absorption d'un photon par un métal massif

Lors de l'interaction entre un photon et un métal, deux mécanismes électroniques interviennent lors de l'absorption du photon. Un mécanisme de transition électronique *intra*bande fait intervenir les électrons de la bande de conduction alors qu'un autre mécanisme *inter*bande concerne les électrons liés. Ceux-ci sont représentés par deux contributions dans la fonction diélectrique du métal ($\varepsilon_{(\omega)}$), conduit à la relation suivante entre la fonction diélectrique et susceptibilité :

$$\varepsilon_{(\omega)} = 1 + \left(\chi_{(\omega)}^{inter} + \chi_{(\omega)}^{intra} \right) \quad (\text{I.1})$$

où χ^{inter} et χ^{intra} sont respectivement les susceptibilités électriques des transitions électroniques intrabandes et interbandes.

Les transitions optiques sans changement de bande sont très bien décrites par le modèle de Drude. Dans ce modèle, la fonction diélectrique du métal ($\varepsilon_{massif(\omega)}$) s'exprime de la façon suivante :

$$\varepsilon_{massif(\omega)} = 1 + \chi_{(\omega)}^{intra} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma_\infty} \quad (\text{I.2})$$

avec ω_p la fréquence plasma du métal définie comme :

Élément	n_e (10^{28} m^{-3})	ω_p (eV)	l_∞ (nm)	v_f (10^6 m.s^{-1})	Ω^{inter} (eV)
Cu	8,47	8,82	28	1,05	2,1
Au	5,90	9,01	42	1,40	2,4
Ag	5,86	8,98	55	1,39	3,9

TABLE I.1 – Valeurs caractéristiques des propriétés électroniques de quelques métaux. Densité électronique (n_e), fréquence plasma (ω_p), libre parcours moyen des électrons (l_∞), vitesse de Fermi (v_f) et énergie des transitions interbandes (Ω^{inter}).

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \varepsilon_0}} \quad (\text{I.3})$$

n_e est la densité électronique du métal, m_e la masse d'un électron et ε_0 la permittivité du vide.

Γ_∞ représente la fréquence de relaxation du métal massif due aux collisions e^-/phonon et e^-/e^- , elle est décrite de la manière suivante :

$$\frac{1}{\Gamma_\infty} = \tau = \frac{l_\infty}{v_f} \quad (\text{I.4})$$

avec l_∞ le libre parcours moyen des électrons et v_f la vitesse de Fermi. Le tableau I.1 résume quelques valeurs caractéristiques des propriétés électroniques de certains métaux nobles.

La deuxième contribution de la fonction diélectrique globale du métal décrit les transitions optiques des électrons des bandes pleines vers la bande de conduction ou de cette dernière vers des bandes vides de plus hautes énergies. Dans le cas des métaux nobles, ces transitions concernent les bandes pleines et de conduction, notamment les transitions des bandes d vers la bande de conduction sp . La fonction diélectrique interbande se définit alors comme :

$$\varepsilon^{inter} = 1 + \chi^{inter} \quad (\text{I.5})$$

En utilisant l'équation I.2, on peut décrire la fonction diélectrique globale d'un métal comme :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{(\omega)}^{inter} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma_\infty} \quad (\text{I.6})$$

Il existe une fréquence seuil pour ces transitions de bandes. Dans le cas de l'or, le seuil des transitions interbandes, Ω^{inter} , se situe aux alentours de 515 nm et se superpose partiellement avec la bande de résonance plasmon. Ceci a pour effet d'impliquer les mécanismes de transitions interbandes lors de l'absorption à la fréquence de résonance de plasmon de surface. L'absorption des photons lors de ces transitions interbandes est

à l'origine des couleurs caractéristiques des métaux nobles à l'état massif.

I.2 Effet de confinement : la résonance de plasmon de surface de surface

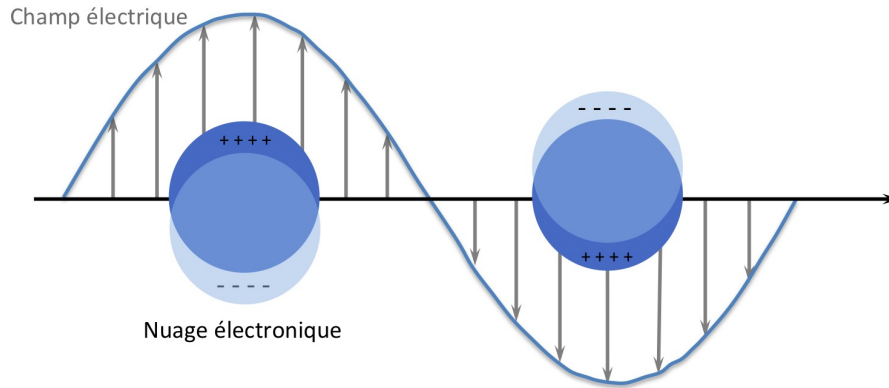


FIGURE I.1 – Schéma illustrant l'oscillation des électrons de conduction sous l'effet du champ électrique.

I.2.1 Modèle quasi-statique

Dans la section I.1, l'absorption optique d'un métal massif a été brièvement décrite. Cette description doit être corrigée lorsque les dimensions du cristal métallique est réduite à quelques nanomètres. En effet, le confinement diélectrique du nanocristal implique que tout son volume soit sujet aux variations de la composante électrique du champ électromagnétique. Comme le montre la figure I.1, les électrons de conduction entrent alors en mouvement d'oscillation collective. Ce phénomène est appelé résonance de plasmon de surface.

Dans le cadre de l'approximation quasi-statique, c'est-à-dire pour des nanocristaux de diamètre $D \ll \frac{\lambda}{10}$, les électrons oscillent par rapport au réseau ionique du nanocristal d'or à une fréquence ω_{spr} :

$$\omega_{spr} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_1^{inter} + 2\varepsilon_m}} \quad (I.7)$$

où ε_1^{inter} représente la partie réelle de la fonction diélectrique interbande et ε_m la fonction diélectrique du milieu environnant.

I.2.2 Effet de surface

Réduire les dimensions du nanocristal en-dessous du libre parcours moyen des électrons de conduction, l_∞ , a pour effet d'augmenter le taux de collisions électroniques. En

effet, dans ces conditions le taux de collisions électrons/surface n'est plus négligeable et doit être pris en compte avec les autres types de collision. Pour cela, un terme phénoménologique est introduit dans la partie intrabande de la fonction diélectrique du nanocristal métallique. Ce terme est proportionnel à l'inverse de la fréquence de collision des électrons sur la surface du nanocristal. La fonction diélectrique du nanocristal métallique peut se réécrire de la façon suivante :

$$\varepsilon_{(\omega)} = \varepsilon_{(\omega)}^{inter} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega \left(\Gamma_0 + \frac{A.v_f}{D} \right)} \quad (\text{I.8})$$

avec D le diamètre du nanocristal et A est une constante de l'ordre de l'unité qui rend compte de l'environnement chimique du nanocristal [191]. Γ_0 est la fréquence de relaxation du métal potentiellement modifiée par la taille du nanocristal [57].

I.2.3 Largeur des bandes plasmon

L'absorption de la lumière par la résonance de plasmon de surface est donc due à la contribution des électrons liés et de conduction du nanocristal. La largeur de la bande d'absorption (Γ) s'écrit de la manière suivante :

$$\Gamma = \Gamma_0 + \frac{A.v_f}{R} \quad (\text{I.9})$$

avec A une constante proche de l'unité et R le rayon du nanocristal. La fréquence de collisions optiques des électrons, Γ_0 , peut se définir à l'aide de la loi de Matthiessen comme la somme des inverses des temps des différents types de collision [51] :

$$\Gamma_0 = \frac{1}{\tau_{e^-/e^-}} + \frac{1}{\tau_{e^-/ph}} + \frac{1}{\tau_{e^-/défauts}} + \frac{\omega^3}{\omega_p^2} \varepsilon_2^{inter} \quad (\text{I.10})$$

$\tau_{e/e}$, $\tau_{e/ph}$ et $\tau_{e/défauts}$ représentent respectivement les temps d'amortissement dus aux collisions *électrons/électrons*, *électrons/phonons* et *électrons/défauts cristallins*. Le terme $\frac{\omega^3}{\omega_p^2} \varepsilon_2^{inter}$ représente l'absorption liée aux transitions interbandes, ε_2^{inter} étant la partie imaginaire de la fonction diélectrique interbande à la fréquence du plasmon de surface. Dans le cas de l'argent, la position de la résonance est nettement séparée du seuil des transitions interbandes (Tableau I.1), ce qui implique que le dernier terme de l'équation I.10 est négligeable et que les bandes de plasmon sont fines avec ce métal noble. Cependant, comme il a été souligné auparavant, le seuil d'absorption des transitions de bandes de l'or est partiellement superposé avec la résonance plasmon des nanocristaux. Dans ce cas, la bande d'absorption est donc plus large comparativement que celle d'un nanocristal d'argent de même taille. Cette dépendance de Γ avec la taille des nanocristaux a été vérifiée expérimentalement [51].



Mode de vibration acoustique

II.1 Vibration du réseau ionique

Sous l'effet d'une excitation électromagnétique ou thermique, les atomes d'un cristal oscillent autour de leur position d'équilibre. Lorsque ceux-ci oscillent de manière collective et cohérente, le quanta d'énergie qui définit cette onde propagative est le phonon. L'or ne contient qu'un seul atome par maille primitive, entraînant uniquement l'existence de phonons acoustiques [193]. Contrairement aux matériaux contenant au moins deux

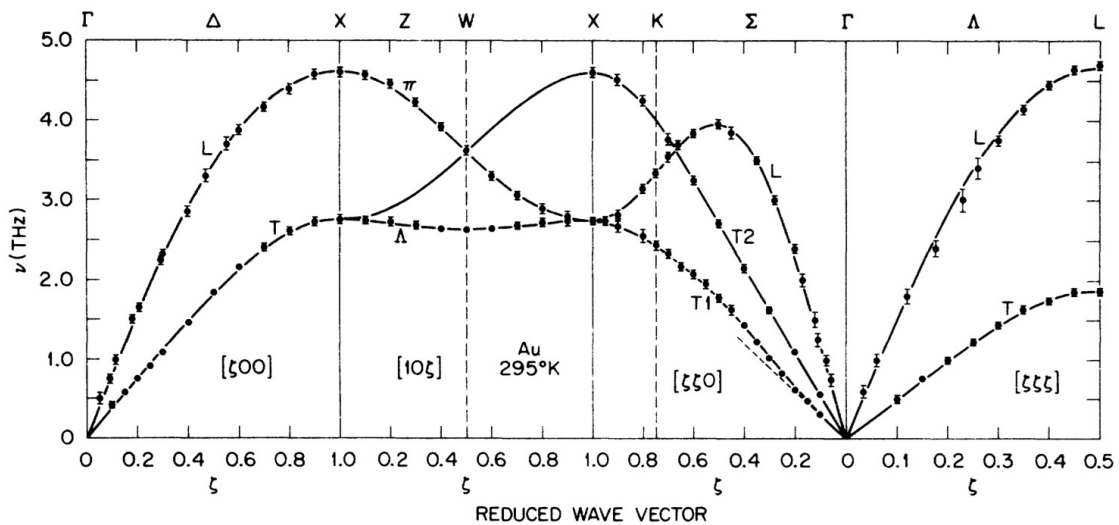


FIGURE II.1 – Courbes de dispersion de phonons dans l'or obtenues par diffusion inélastique de neutrons, figure issue de la référence [192].

atomes différents par maille primitive où des phonons optiques apparaissent en plus. Les courbes de dispersion de phonons permettent de caractériser la propagation d'ondes acoustiques selon leurs directions dans le cristal (Figure II.1). Les modes acoustiques contiennent plusieurs branches : les déplacements atomiques perpendiculaires à l'onde acoustique correspondent à deux branches transverses ($T1$ et $T2$) alors qu'un déplacement colinéaire est représenté par une branche longitudinale (L). Chacune des branches contient N modes propres, N étant le nombre d'atome constituant le cristal. On peut décrire l'ensemble des vibrations en limitant les vecteurs d'onde à la première zone de Brillouin, voir la figure II.2. D'un point de vue expérimental, les courbes de dispersion de phonon peuvent être déterminées par diffusion inélastique de neutrons [192, 194, 195] (Figure II.1) et par diffusion inélastique de rayons X [182, 196, 197].

II.2 Effet de confinement et oscillations acoustiques

Dans le cas du nanocristal, les vibrations du réseau cristallin se trouvent confinées à l'intérieur de celui-ci, ce qui implique d'importants changements de ses propriétés vibrationnelles. En effet, les modes de vibration ne peuvent plus être décrits, comme dans le cas du métal massif, par des structures de bandes (Figure II.1) mais par des états discrets. De cette manière, les vibrations acoustiques d'un nanocristal métallique peuvent être assimilées à celles d'une sphère élastique. Dans ces conditions, le modèle de Lamb permet de décrire les différents modes de vibration de ces objets [158].

Le formalisme permettant de décrire les vibrations acoustiques d'une sphère élastique ne sera pas développé dans ce manuscrit de thèse. Cependant, il faut savoir que chaque mode propre de vibration d'une sphère est caractérisé par deux entiers, l le nombre de moment angulaire et m sa composante selon la direction z avec $|m| \leq l$. Les pulsations ω_l^n des modes acoustiques (m, l) ne sont pas dépendantes de m mais ont une infinité de

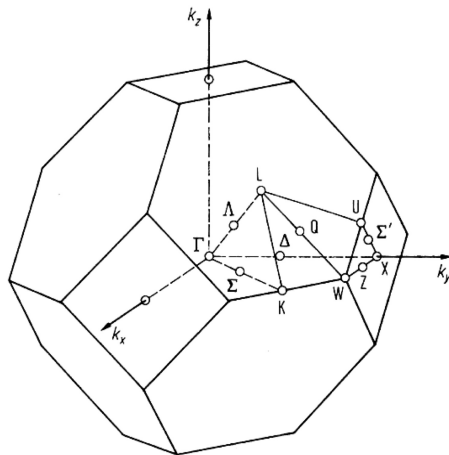


FIGURE II.2 – Première zone de Brillouin du système c.f.c..

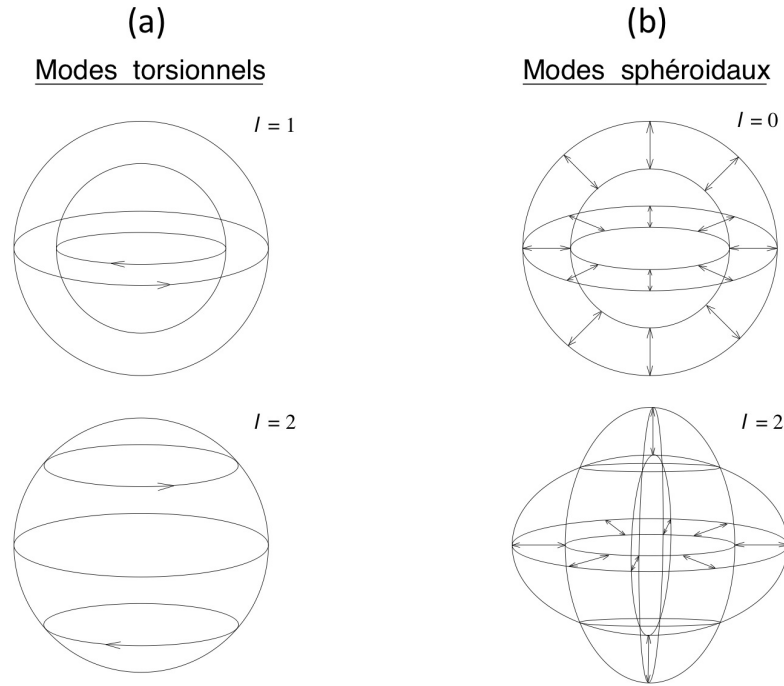


FIGURE II.3 – Schéma de différents modes de vibration d’une sphère. Les modes torsionnels sans déformation radiale (a). Les modes sphéroïdaux (b) avec une déformation radiale isotrope pour le mode sphérique $l = 0$ et anisotrope pour le mode quadripolaire $l = 2$, figure issue de la référence [198].

valeurs pour une indexation l donnée, avec une indexation n croissante, chacune étant dégénérée $(2l + 1)$ fois dans le cas d’une sphère isotrope. Ces modes peuvent être classés en deux familles principales : les modes torsionnels et sphéroïdaux, représentés dans la figure II.3. Les modes torsionnels, indexés par $l \geq 1$, représentent des déformations uniquement transverses sans variation de volume (Figure II.3 (a)). Les modes sphéroïdaux ($l \geq 0$) (Figure II.3 (b)) comprennent des modes de déformations isotropes, dits sphériques ($l = 0$), et de variations de volume anisotropes, dits quadripolaires ($l = 2$).

Certains de ces modes de vibrations acoustiques peuvent s’observer expérimentalement par diverses techniques. En 1992, Eugène Duval a décrit les règles de sélection des modes actifs en diffusion Raman [199]. Seuls les modes sphériques et quadripolaires sont actifs en spectroscopie Raman à basse fréquence [56, 198, 200]. Par ailleurs, lors d’une expérience de spectroscopie pompe-sonde, l’énergie déposée sur le nanocristal est absorbée par les électrons de conduction, générant ainsi des vibrations acoustiques. Étant isotrope, ce processus induit une déformation isotrope du nanocristal donc la génération du mode sphérique ($l = 0, n = 0$) [156, 157].

II.2.1 Effet de la nanocristallinité

Les modes de vibration décrits par le modèle de Lamb concernent des objets sphériques constitués d’un milieu élastique continu, homogène et isotrope. Cette approxi-

	Ag	Au	Pt	Si	Al	W
$v_L(m.s^{-1})$	3650	3240	3841	8433	6420	5410
$v_T(m.s^{-1})$	1660	1200	1686	5843	3040	2640
Z	3.0	2.9	1.6	1.6	1	1

TABLE II.1 – Valeurs de quelques propriétés élastiques de différents matériaux du système cubique, avec v_L la vitesse du son longitudinale, v_T la vitesse du son transverse et Z le rapport d'anisotropie de Zener.

mation est tout à fait discutable lors de l'étude de nanocristaux métalliques. En effet, comme illustrée en figure II.1, la propagation d'une onde acoustique dans un cristal dépend fortement des orientations cristallographique du cristal. Pour les matériaux cristallisant dans le système cubique, le rapport de Zener (Z) permet de quantifier cette anisotropie élastique à l'aide des constantes élastiques du matériau :

$$Z = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{II.1})$$

Pour une valeur de $Z = 1$, le matériau est considéré comme isotrope. Le tableau II.1 montre que l'or et l'argent présentent une forte anisotropie élastique par rapport au platine ou au silicium. Ainsi, l'utilisation du modèle de Lamb pour l'estimation des fréquences de vibration est discutable dans le cas de ces deux métaux nobles. Cependant, dans le cas d'échantillons essentiellement constitués de nanocristaux polycristallins, il a été démontré que les estimations de fréquences par le modèle de Lamb sont correctes [56, 200–202].

Dans le cas de nanocristaux monocristallins, la forte anisotropie élastique de l'or doit être prise en compte dans la description des modes de vibration. En effet, il a été

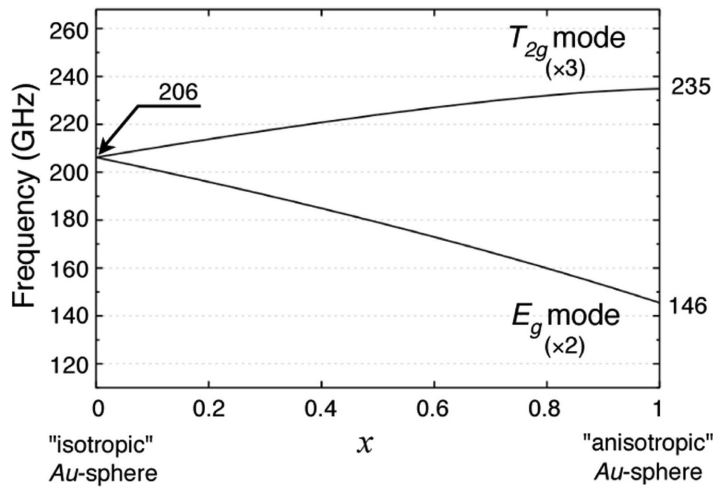


FIGURE II.4 – Évolution des fréquences des modes de vibration E_g et T_{2g} en fonction de l'anisotropie élastique du nanocristal d'or. Figure issu de la référence [135].

montré au laboratoire que le mode quadripolaire, observé par diffusion Raman à basse fréquence, est dédoublé en deux bandes au lieu d'une, habituellement observée pour des polycristaux [135]. Ces deux modes distincts correspondent aux symétries Eg et T_{2g} , voir la figure 2.7 (d). Ces résultats sont supportés par des calculs des fréquences de mode de vibration en utilisant l'approche d'ultrasons résonnants, de l'anglais *resonant ultrasound* (RUS). L'avantage de ces calculs est de pouvoir faire varier progressivement l'anisotropie élastique du nanocristal en moyennant les constantes élastiques dans toutes les directions du volume du nanocristal. Ces calculs prévoient ainsi la séparation du mode quadripolaire en deux autres modes, Eg et T_{2g} , comme le montre la figure II.4.

Lors de ce travail de thèse, l'étude par spectroscopie pompe-sonde résolue en temps du mode sphérique ainsi que l'influence de la nanocristallinité sur ce dernier a été réalisée.



Formation de nanocristaux à faible distribution de taille en solution colloïdale

III.1 Théorie classique de la nucléation et rayon critique

La nucléation est l'apparition d'une phase thermodynamique stable dans une autre qui est instable. Cette transition de phase se retrouve lors de différents phénomènes telle que la formation de gouttes d'eau et de flocons de neige dans les nuages, l'apparition de bulles dans le champagne ou encore la cristallisation de nanocristaux dans une solution colloïdale. Lors de cette nucléation, la phase continue est thermodynamiquement instable, ici la solution contenant les monomères, alors que les germes formés constituent la phase stable, les nanocristaux. Ce phénomène n'est observable que lorsque la phase continue est sursaturée en monomères.

- La nucléation de nanocristaux est régie par la compétition de deux contributions :
- La première contribution, négative, représente l'énergie libre libérée lors de la formation du volume sphérique de phase thermodynamique stable, les nucléi.
 - Ensuite, la deuxième, coûteuse en énergie et donc positive, caractérise la création d'une interface entre les phases liquide et solide.

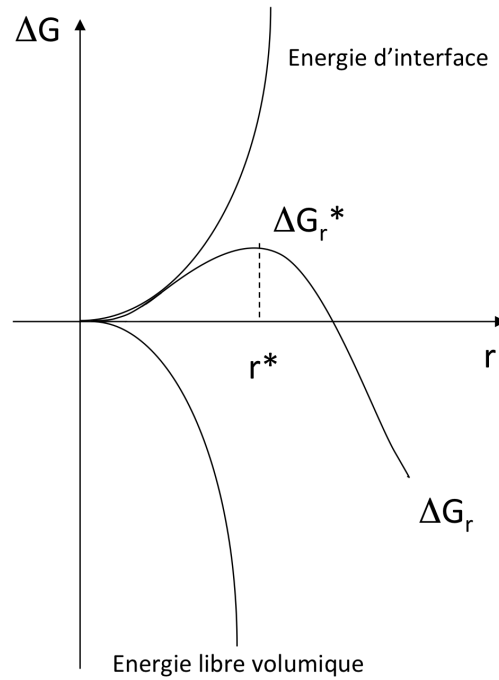


FIGURE III.1 – Évolution de l'énergie libre du système en fonction du rayon des nanocristaux.

L'évolution de l'énergie libre du système en fonction du rayon du nucleus (r) est alors :

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (\text{III.1})$$

avec γ la tension de surface entre le solide et le liquide. La variation d'énergie libre volumique est définie comme :

$$\Delta G_v = G_{solide} - G_{liquide} \quad (\text{III.2})$$

Sur la figure III.1, on note que l'évolution de l'énergie libre du système présente un maximum. La position de ce maximum est caractérisée par le rayon critique r^* pour lequel les nucléi sont stables. En effet si $r < r^*$, une augmentation de taille implique une augmentation de l'énergie libre, le nucleus est donc dissout. D'un autre côté, si $r > r^*$ une augmentation de taille libère de l'énergie, les nucléi sont donc thermodynamiquement stables et peuvent croître.

III.2 Modèle de LaMer : Séparation de la nucléation et croissance

L'objectif premier des synthèses colloïdales, utilisées dans ce travail, est d'étudier par la suite certaines propriétés physiques des nanocristaux d'or et *in fine* leur auto-

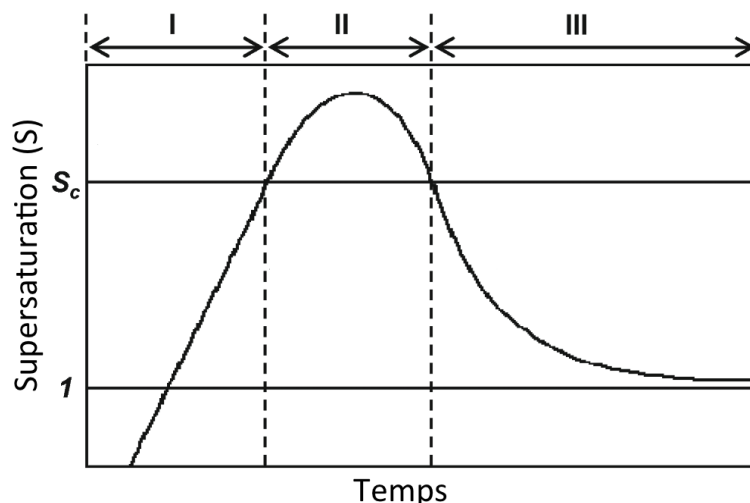


FIGURE III.2 – Courbe de Lamer : évolution du degré de supersaturation en monomère en fonction du temps.

assemblage. Pour cela la réponse de l'ensemble des nanocristaux doit être équivalente. Il est alors indispensable de les synthétiser avec une distribution en diamètre réduite, typiquement inférieure à 10%.

Le travail de Lamer *et al.*, publié en 1950 [203], décrit un mécanisme permettant d'obtenir des solutions de particules monodisperses de soufre. Celui-ci est basé sur la séparation de la phase de nucléation, décrite dans la section III.1, de la phase de croissance des objets. En effet, si tous les nucléi se forment en même temps lors d'une phase de nucléation rapide pour ensuite croître au même moment, la polydispersité en taille des nanocristaux qui en résulte sera faible. Cependant, si les nucléi apparaissent pendant la croissance d'autres objets, le système sera très polydisperse. Le processus de décorrélation entre la nucléation et la croissance des nanocristaux s'explique facilement grâce à la courbe de Lamer (Figure III.2). Cette courbe représente l'évolution de la supersaturation en monomères en fonction du temps. Ce modèle se décompose en trois étapes :

- La phase I correspond à l'augmentation du nombre de monomères dans la solution, ici les atomes métalliques, jusqu'à arriver à un seuil de supersaturation $S = 1$. Cependant, la barrière énergétique à franchir pour atteindre la nucléation étant trop importante, il n'y a pas formation de nucléi avant le degré de supersaturation critique S_c .
- Lors de la phase II, le système est au-dessus de S_c : la nucléation a lieu.
- Enfin, la phase III représente la phase de croissance des nucléi et est caractérisée par une consommation des monomères en solution jusqu'au seuil de supersaturation.

De cette façon, un équilibre thermodynamique s'installe entre les monomères et les nanocristaux de faible distribution de taille. Il faut donc utiliser une stratégie de synthèse qui permette de découpler ces deux phases.

IV

Publications issues de cette thèse

- "Polymorphism in Nanoparticle-Based Crystals Depending upon their Single or Polycrystalline Character" N. Goubet, P.A. Albouy, A. Thompson and M.P. Pileni, **CrystEngComm**, <http://dx.doi.org/10.1039/C6CE01006G>
- "Size and Nanocrystallinity Controlled Gold Nanocrystals : Synthesis, Electronic and Mechanical Properties" N. Goubet, I. Tempra, J. Yang, G. Soavi, D. Polli, G. Cerullo and M. P. Pileni, **Nanoscale**, 7, 3237-3246 (2015), <http://dx.doi.org/10.1039/C4NR06513A>
- "Spontaneous Formation of High-Index Planes in Au Single Domain Nanocrystal Superlattices" N. Goubet, J. Yang, P.A. Albouy and M.P. Pileni, **Nano Letters**, 14, 6632-6638 (2014), <http://dx.doi.org/10.1021/nl503289a>
- "Negative Supracrystals Inducing a FCC-BCC Transition in a Gold Nanocrystal Superlattice" N. Goubet and M-P. Pileni, **Nano Research**, 7, 171-179 (2014), <http://dx.doi.org/10.1007/s12274-013-0384-9>
- "Modulating the Physical Properties of Isolated and Self-Assembled Nanocrystals by Change in Their Nanocrystallinity" N. Goubet, C. Yan, D. Polli, H. Portalès, I. Arfaoui, G. Cerullo and M. P. Pileni, **Nano Letters**, 13, 504-508 (2013), <http://dx.doi.org/10.1021/nl303898y>



Communications orales

- "How Nanocrystallinity can Influence the Gold Nanocrystal Properties and their Mesoscopic Structures?" GOLD 2015 World Conference, Cardiff 26-29 juillet 2015
- "Crystallinity selective synthesis of gold nanocrystals and their self-assemblies into mesocrystal" E-MRS, Lille 26-30 mai 2014
- "Nanocrystallinity and Self-Assembly of Gold Nanocrystals" Réunion Plénière du GdR, Nantes 3-5 avril 2013
- "Nanocrystallinity Selection Using Mesoscopic Order" International workshop on functional nanostructured thin films, Hungarian Academy of Science, 2012, Budapest.
- "Selection in Nanocrystallinity Through Simultaneous Colloidal Crystal Growth Processes" International Conference on Nanoscience + Technology, 2012, Paris.

Bibliographie

- [1] G. M. Whitesides and B. Grzybowski. Self-Assembly at All Scales. *Science*, 295(5564) :2418–2421, 2002.
- [2] N. M. Rosengaard and H. L. Skriver. Calculated stacking-fault energies of elemental metals. *Phys. Rev. B*, 47(19) :12865–12873, 1993. doi:10.1103/PhysRevB.47.12865.
- [3] G Wulff. On the question of speed of growth and dissolution of crystal surfaces. *Z. Krystallogr. Minera.*, 34(5/6) :449–530, 1901.
- [4] X. Ye, C. Zheng, J. Chen, Y. Gao, and C. B. Murray. Using Binary Surfactant Mixtures To Simultaneously Improve the Dimensional Tunability and Monodispersity in the Seeded Growth of Gold Nanorods. *Nano Lett.*, 13(2) :765–771, 2013. doi:10.1021/nl304478h.
- [5] J. W. Hong, S.-U. Lee, Y. W. Lee, and S. W. Han. Hexoctahedral Au Nanocrystals with High-Index Facets and Their Optical and Surface-Enhanced Raman Scattering Properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 134(10) :4565–4568, 2012. doi:10.1021/ja300598u.
- [6] Y. Ma, Q. Kuang, Z. Jiang, Z. Xie, R. Huang, and L. Zheng. Synthesis of Trisoctahedral Gold Nanocrystals with Exposed High-Index Facets by a Facile Chemical Method. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 47(46) :8901–8904, 2008. doi:10.1002/anie.200802750.
- [7] N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy. Wet Chemical Synthesis of High Aspect Ratio Cylindrical Gold Nanorods. *J. Phys. Chem. B*, 105(19) :4065–4067, 2001. doi:10.1021/jp0107964.
- [8] L. Zhang, W. Niu, and G. Xu. Synthesis and applications of noble metal nanocrystals with high-energy facets. *Nano Today*, 7(6) :586–605, 2012. doi:10.1016/j.nantod.2012.10.005.
- [9] Z. Quan, Y. Wang, and J. Fang. High-Index Faceted Noble Metal Nanocrystals. *Accounts Chem. Res.*, 46(2) :191–202, 2013. doi:10.1021/ar200293n.
- [10] S. Ino and S. Ogawa. Multiply Twinned Particles at Earlier Stages of Gold Film Formation on Alkalihalide Crystals. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 22(6) :1365–1374, 1967. doi:10.1143/JPSJ.22.1365.
- [11] V. G. Gryaznov, J. Heydenreich, A. M. Kaprelov, S. A. Nepijko, A. E. Romanov, and J. Urban. Pentagonal Symmetry and Disclinations in Small Particles. *Cryst. Res. Technol.*, 34(9) :1091–1119, 1999. doi:10.1002/(SICI)1521-4079(199911)34:9<1091::AID-CRAT1091>3.0.CO;2-S.
- [12] A. Mayoral, H. Barron, R. Estrada-Salas, A. Vazquez-Duran, and M. José-Yacamán. Nanoparticle stability from the nano to the meso interval. *Nanoscale*, 2(3) :335–342, 2010. doi:10.1039/B9NR00287A.

- [13] D. Seo, C. I. Yoo, I. S. Chung, S. M. Park, S. Ryu, and H. Song. Shape Adjustment between Multiply Twinned and Single-Crystalline Polyhedral Gold Nanocrystals : Decahedra, Icosahedra, and Truncated Tetrahedra. *J. Phys. Chem. C*, 112(7) :2469–2475, 2008. doi:10.1021/jp7109498.
- [14] B. G. Bagley. A Dense Packing of Hard Spheres with Five-fold Symmetry. *Nature*, 208(5011) :674–675, 1965. doi:10.1038/208674a0.
- [15] C. L. Johnson, E. Snoeck, M. Ezcurdia, B. Rodríguez-González, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, and M. J. Hÿtch. Effects of elastic anisotropy on strain distributions in decahedral gold nanoparticles. *Nat. Mater.*, 7(2) :120–124, 2008. doi:10.1038/nmat2083.
- [16] S. Ino. Stability of Multiply-Twinned Particles. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 27(4) :941–953, 1969. doi:10.1143/JPSJ.27.941.
- [17] A. L. Mackay. A dense non-crystallographic packing of equal spheres. *Acta Crystallogr.*, 15(9) :916–918, 1962. doi:10.1107/S0365110X6200239X.
- [18] M. Faraday. The Bakerian Lecture : Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philos. T. Roy. Soc.*, 147 :145–181, 1857. ArticleType : research-article / Full publication date : 1857 /.
- [19] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, and S. E. Skrabalak. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals : Simple Chemistry Meets Complex Physics ? *Angew. Chem. Int. Edit.*, 48(1) :60–103, 2009. doi:10.1002/anie.200802248.
- [20] J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier. The Formation of Colloidal Gold. *J. Phys. Chem.*, 57(7) :670–673, 1953. doi:10.1021/j150508a015.
- [21] G. Frens. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. *Nature*, 241(105) :20–22, 1973. doi:10.1038/10.1038/physci241020a0.
- [22] J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, and A. Plech. Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited. *J. Phys. Chem. B*, 110(32) :15700–15707, 2006. doi:10.1021/jp061667w.
- [23] F. Kim, S. Connor, H. Song, T. Kuykendall, and P. Yang. Platonic Gold Nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 43(28) :3673–3677, 2004. doi:10.1002/anie.200454216.
- [24] J. Xu, S. Li, J. Weng, X. Wang, Z. Zhou, K. Yang, M. Liu, X. Chen, Q. Cui, M. Cao, and Q. Zhang. Hydrothermal Syntheses of Gold Nanocrystals : From Icosahedral to Its Truncated Form. *Adv. Funct. Mater.*, 18(2) :277–284, 2008. doi:10.1002/adfm.200700123.
- [25] C.-C. Chang, H.-L. Wu, C.-H. Kuo, and M. H. Huang. Hydrothermal Synthesis of Monodispersed Octahedral Gold Nanocrystals with Five Different Size Ranges and Their Self-Assembled Structures. *Chem. Mater.*, 20(24) :7570–7574, 2008. doi:10.1021/cm8021984.
- [26] C. Li, F. Fan, B. Yin, L. Chen, T. Ganguly, and Z. Tian. Au+-cetyltrimethylammonium bromide solution : A novel precursor for seed-mediated growth of gold nanoparticles in aqueous solution. *Nano Res.*, 6(1) :29–37, 2013. doi:10.1007/s12274-012-0278-2.

- [27] L. Scarabelli, M. Coronado-Puchau, J. J. Giner-Casares, J. Langer, and L. M. Liz-Marzán. Monodisperse Gold Nanotriangles : Size Control, Large-Scale Self-Assembly, and Performance in Surface-Enhanced Raman Scattering. *ACS Nano*, 8(6) :5833–5842, 2014. doi:10.1021/nm500727w.
- [28] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. Whyman. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid–Liquid system. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (7) :801–802, 1994. doi:10.1039/C39940000801.
- [29] D. Zanchet, B. D. Hall, and D. Ugarte. Structure Population in Thiol-Passivated Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 104(47) :11013–11018, 2000. doi:10.1021/jp0017644.
- [30] M. P. Pileni. Nanosized Particles Made in Colloidal Assemblies. *Langmuir*, 13(13) :3266–3276, 1997. doi:10.1021/la960319q.
- [31] J. P. Wilcoxon and B. L. Abrams. Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters. *Chem. Soc. Rev.*, 35(11) :1162–1194, 2006. doi:10.1039/B517312B.
- [32] A. B. Smetana, J. S. Wang, J. Boeckl, G. J. Brown, and C. M. Wai. Fine-Tuning Size of Gold Nanoparticles by Cooling during Reverse Micelle Synthesis. *Langmuir*, 23(21) :10429–10432, 2007. doi:10.1021/la701229q.
- [33] B. Abécassis, F. Testard, and T. Zemb. Gold nanoparticle synthesis in worm-like catanionic micelles : microstructure conservation and temperature induced recovery. *Soft Matter*, 5(5) :974–978, February 2009. doi:10.1039/B816427D.
- [34] C. Salzemann, W. Zhai, N. Goubet, and M.-P. Pileni. How to Tune the Au Internanocrystal Distance in Two-Dimensional Self-Ordered Superlattices. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1(1) :149–154, 2010. doi:10.1021/jz900109r.
- [35] N. R. Jana and X. Peng. Single-Phase and Gram-Scale Routes toward Nearly Monodisperse Au and Other Noble Metal Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(47) :14280–14281, 2003. doi:10.1021/ja038219b.
- [36] N. Zheng, J. Fan, and G. D. Stucky. One-step one-phase synthesis of monodisperse noble-metallic nanoparticles and their colloidal crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(20) :6550–6551, 2006. doi:10.1021/ja0604717.
- [37] S. Stoeva, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, and I. Dragieva. Gram-Scale Synthesis of Monodisperse Gold Colloids by the Solvated Metal Atom Dispersion Method and Digestive Ripening and Their Organization into Two- and Three-Dimensional Structures. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(10) :2305–2311, 2002. doi:10.1021/ja012076g.
- [38] F. Baletto and R. Ferrando. Structural properties of nanoclusters : Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Rev. Mod. Phys.*, 77(1) :371–423, 2005. doi:10.1103/RevModPhys.77.371.
- [39] T. K. Sau and A. L. Rogach. Nonspherical Noble Metal Nanoparticles : Colloid-Chemical Synthesis and Morphology Control. *Adv. Mater.*, 22(16) :1781–1804, 2010. doi:10.1002/adma.200901271.
- [40] Y. Yu, Q. Zhang, J. Xie, X. Lu, and J. Y. Lee. Synthesis of shield-like singly twinned high-index Au nanoparticles. *Nanoscale*, 3(4) :1497–1500, 2011. doi:10.1039/C1NR10053J.
- [41] Y. Ma, J. Zeng, W. Li, M. McKiernan, Z. Xie, and Y. Xia. Seed-Mediated Synthesis of Truncated Gold Decahedrons with a AuCl/Oleylamine Complex as Precursor. *Adv. Mater.*, 22(17) :1930–1934, 2010. doi:10.1002/adma.200903930.

- [42] A. Sánchez-Iglesias, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, B. Rodríguez-González, F. J. García de Abajo, and L. M. Liz-Marzán. Synthesis and Optical Properties of Gold Nanodecahedra with Size Control. *Adv. Mater.*, 18(19) :2529–2534, 2006. doi:10.1002/adma.200600475.
- [43] Q. Zhang, J. Xie, Y. Yu, J. Yang, and J. Y. Lee. Tuning the Crystallinity of Au Nanoparticles. *Small*, 6(4) :523–527, 2010. doi:10.1002/smll.200902033.
- [44] Y. Zheng, J. Zeng, A. Ruditskiy, M. Liu, and Y. Xia. Oxidative etching and its role in manipulating the nucleation and growth of noble-metal nanocrystals. *Chem. Mater.*, 26(1) :22–33, 2014. doi:10.1021/cm402023g.
- [45] Y. Tang and M. Ouyang. Tailoring properties and functionalities of metal nanoparticles through crystallinity engineering. *Nat. Mater.*, 6(10) :754–759, 2007. doi:10.1038/nmat1982.
- [46] L. B. Hunt. The true story of Purple of Cassius. *Gold Bull.*, 9(4) :134–139, 1976. doi:10.1007/BF03215423.
- [47] Q. Zhang, J. Xie, J. Yang, and J. Y. Lee. Monodisperse Icosahedral Ag, Au, and Pd Nanoparticles : Size Control Strategy and Superlattice Formation. *ACS Nano*, 3(1) :139–148, 2009. doi:10.1021/nm800531q.
- [48] G. Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.*, 330(3) :377–445, 1908. doi:10.1002/andp.19083300302.
- [49] H. C. van de Hulst. *Light Scattering by Small Particles*. Dover Publ. Inc., 1981.
- [50] C. F. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley, New-York, 1988.
- [51] U. Kreibig and M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer, 1995.
- [52] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz. The Optical Properties of Metal Nanoparticles : The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B*, 107(3) :668–677, 2003. doi:10.1021/jp026731y.
- [53] A. G. Bell. On the production and reproduction of sound by light. *Am. J. Sci.*, Series 3 Vol. 20(118) :305–324, 1880. doi:10.2475/ajs.s3-20.118.305.
- [54] S. Link and M. A. El-Sayed. Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 19(3) :409–453, 2000. doi:10.1080/01442350050034180.
- [55] A. Arbouet, C. Voisin, D. Christofilos, P. Langot, N. Del Fatti, F. Vallée, J. Lermé, G. Celep, E. Cottancin, M. Gaudry, M. Pellarin, M. Broyer, M. Maillard, M. P. Pileni, and M. Treguer. Electron-Phonon Scattering in Metal Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 90(17) :177401, 2003. doi:10.1103/PhysRevLett.90.177401.
- [56] B. Palpant, H. Portales, L. Saviot, J. Lermé, B. Prével, M. Pellarin, E. Duval, A. Perez, and M. Broyer. Quadrupolar vibrational mode of silver clusters from plasmon-assisted Raman scattering. *Phys. Rev. B*, 60(24) :17107–17111, 1999. doi:10.1103/PhysRevB.60.17107.
- [57] C. Voisin, N. Del Fatti, D. Christofilos, and F. Vallée. Ultrafast Electron Dynamics and Optical Nonlinearities in Metal Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 105(12) :2264–2280, 2001. doi:10.1021/jp0038153.

- [58] M. F. Cardinal, D. Mongin, A. Crut, P. Maioli, B. Rodríguez-González, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, N. Del Fatti, and F. Vallée. Acoustic Vibrations in Bimetallic Au@Pd Core-Shell Nanorods. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3(5) :613–619, 2012. doi:10.1021/jz3000992.
- [59] H. Portales, L. Saviot, E. Duval, M. Gaudry, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, M. Broyer, B. Prével, and M. Treilleux. Resonance and composition effects on the Raman scattering from silver-gold alloy clusters. *Eur. Phys. J. D*, 16(1) :197–200, 2001. doi:10.1007/s100530170091.
- [60] K. Yu, P. Zijlstra, J. E. Sader, Q.-H. Xu, and M. Orrit. Damping of Acoustic Vibrations of Immobilized Single Gold Nanorods in Different Environments. *Nano Lett.*, 13(6) :2710–2716, 2013. doi:10.1021/nl400876w.
- [61] P. V. Ruijgrok, P. Zijlstra, A. L. Tchebotareva, and M. Orrit. Damping of Acoustic Vibrations of Single Gold Nanoparticles Optically Trapped in Water. *Nano Lett.*, 12(2) :1063–1069, 2012. doi:10.1021/nl204311q.
- [62] R. J. Newhouse, H. Wang, J. K. Hensel, D. A. Wheeler, S. Zou, and J. Z. Zhang. Coherent Vibrational Oscillations of Hollow Gold Nanospheres. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2(3) :228–235, 2011. doi:10.1021/jz101716h.
- [63] C. Voisin, D. Christofilos, N. Del Fatti, and F. Vallée. Environment effect on the acoustic vibration of metal nanoparticles. *Physica B*, 316-317 :89–94, 2002. doi:10.1016/S0921-4526(02)00430-1.
- [64] C. Kim, E. C. Cho, J. Chen, K. H. Song, L. Au, C. Favazza, Q. Zhang, C. M. Cobley, F. Gao, Y. Xia, and L. V. Wang. In Vivo Molecular Photoacoustic Tomography of Melanomas Targeted by Bioconjugated Gold Nanocages. *ACS Nano*, 4(8) :4559–4564, 2010. doi:10.1021/nn100736c.
- [65] J. Chen, C. Glaus, R. Laforest, Q. Zhang, M. Yang, M. Gidding, M. J. Welch, and Y. Xia. Gold Nanocages as Photothermal Transducers for Cancer Treatment. *Small*, 6(7) :811–817, 2010. doi:10.1002/smll.200902216.
- [66] L. R. Hirsch, R. J. Stafford, J. A. Bankson, S. R. Sershen, B. Rivera, R. E. Price, J. D. Hazle, N. J. Halas, and J. L. West. Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance. *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 100(23) :13549–13554, 2003. doi:10.1073/pnas.2232479100.
- [67] X. Huang, I. H. El-Sayed, W. Qian, and M. A. El-Sayed. Cancer Cell Imaging and Photothermal Therapy in the Near-Infrared Region by Using Gold Nanorods. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(6) :2115–2120, 2006. doi:10.1021/ja057254a.
- [68] Y. Min, M. Akbulut, K. Kristiansen, Y. Golan, and J. Israelachvili. The role of interparticle and external forces in nanoparticle assembly. *Nat. Mater.*, 7(7) :527–538, 2008. doi:10.1038/nmat2206.
- [69] K. J. M. Bishop, C. E. Wilmer, S. Soh, and B. A. Grzybowski. Nanoscale Forces and Their Uses in Self-Assembly. *Small*, 5(14) :1600–1630, 2009. doi:10.1002/smll.200900358.
- [70] P. C. Ohara, D. V. Leff, J. R. Heath, and W. M. Gelbart. Crystallization of Opals from Polydisperse Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 75(19) :3466–3469, 1995. doi:10.1103/PhysRevLett.75.3466.
- [71] N. Goubet, J. Richardi, P.A. Albouy, and M.P. Pileni. Which forces control supracrystal nucleation in organic media *Adv. Funct. Mater.*, 21(14) :2693–2704, 2011. doi:10.1002/adfm.201100382.

- [72] B. Abécassis, F. Testard, and O. Spalla. Gold Nanoparticle Superlattice Crystallization Probed In Situ. *Physical Review Letters*, 100(11) :115504, March 2008. doi:10.1103/PhysRevLett.100.115504.
- [73] S. Hajiw, J. Schmitt, M. Impéror-Clerc, and B. Pansu. Solvent-driven interactions between hydrophobically-coated nanoparticles. *Soft Matter*, 11(19) :3920–3926, 2015. doi:10.1039/C5SM00176E.
- [74] E.J.W. Verwey and J. Th. G. Overbeek. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Leiden printed, New York, 1948.
- [75] R. Massart. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE T. Magn.*, 17(2) :1247–1248, 1981. doi:10.1109/TMAG.1981.1061188.
- [76] D. Walker, K. Browne, Ba. Kowalczyk, and B. Grzybowski. Self-Assembly of Nanotriangle Superlattices Facilitated by Repulsive Electrostatic Interactions. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 49(38) :6760–6763, 2010. doi:10.1002/anie.201002558.
- [77] D. A. Walker, E. K. Leitsch, R. J. Nap, I. Szleifer, and B. A. Grzybowski. Geometric curvature controls the chemical patchiness and self-assembly of nanoparticles. *Nat. Nanotech.*, 8(9) :676–681, 2013. doi:10.1038/nnano.2013.158.
- [78] S. T. Milner. Polymer Brushes. *Science*, 251(4996) :905–914, 1991.
- [79] Y. Lalatonne, J. Richardi, and M. P. Pileni. Van der Waals versus dipolar forces controlling mesoscopic organizations of magnetic nanocrystals. *Nat. Mater.*, 3(2) :121–125, 2004. doi:10.1038/nmat1054.
- [80] J. E. Martin, J. P. Wilcoxon, J. Odinek, and P. Provencio. Control of the Interparticle Spacing in Gold Nanoparticle Superlattices. *J. Phys. Chem. B*, 104(40) :9475–9486, 2000. doi:10.1021/jp001292t.
- [81] K. Park, H. Koerner, and R. A. Vaia. Depletion-Induced Shape and Size Selection of Gold Nanoparticles. *Nano Lett.*, 10(4) :1433–1439, 2010. doi:10.1021/nl100345u.
- [82] R. Klajn, K. J. M. Bishop, and B. A. Grzybowski. Light-controlled self-assembly of reversible and irreversible nanoparticle suprastructures. *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 104(25) :10305–10309, 2007. doi:10.1073/pnas.0611371104.
- [83] Z. Sun, W. Ni, Z. Yang, X. Kou, L. Li, and J. Wang. pH-Controlled Reversible Assembly and Disassembly of Gold Nanorods. *Small*, 4(9) :1287–1292, 2008. doi:10.1002/smll.200800099.
- [84] L. Bergström, E. V. Sturm (née Rosseeva), G. Salazar-Alvarez, and H. Cölfen. Mesocrystals in Biominerals and Colloidal Arrays. *Accounts Chem. Res.*, 48(5) :1391–1402, 2015. doi:10.1021/ar500440b.
- [85] J. Seto, Y. Ma, S. A. Davis, F. Meldrum, A. Gourrier, Y.-Y. Kim, U. Schilde, M. Sztucki, M. Burghammer, S. Maltsev, C. Jäger, and H. Cölfen. Structure-property relationships of a biological mesocrystal in the adult sea urchin spine. *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 109(10) :3699–3704, 2012. doi:10.1073/pnas.1109243109.
- [86] D. Gur, B. Leshem, M. Pierantoni, V. Farstey, D. Oron, S. Weiner, and L. Addadi. Structural Basis for the Brilliant Colors of the Sapphirinid Copepods. *J. Am. Chem. Soc.*, 137(26) :8408–8411, 2015. doi:10.1021/jacs.5b05289.
- [87] Octopod? Copepod? | Liquidguru’s Underwater Video Site. URL : <http://www.liquidguru.com/octopod-copepod/>.

- [88] R. Kniep and S. Busch. Biomimetic Growth and Self-Assembly of Fluorapatite Aggregates by Diffusion into Denatured Collagen Matrices. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 35(22) :2624–2626, 1996. doi:10.1002/anie.199626241.
- [89] S. Busch, U. Schwarz, and R. Kniep. Chemical and Structural Investigations of Biomimetically Grown Fluorapatite-Gelatin Composite Aggregates. *Adv. Funct. Mater.*, 13(3) :189–198, 2003. doi:10.1002/adfm.200390029.
- [90] L. Motte, F. Billoudet, and M. P. Pileni. Self-Assembled Monolayer of Nanosized Particles Differing by Their Sizes. *J. Phys. Chem.*, 99(44) :16425–16429, 1995. doi:10.1021/j100044a033.
- [91] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi. Self-Organization of CdSe Nanocrystallites into Three-Dimensional Quantum Dot Superlattices. *Science*, 270(5240) :1335–1338, 1995.
- [92] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, N. A. Kotov, S. O’Brien, and C. B. Murray. Structural diversity in binary nanoparticle superlattices. *Nature*, 439(7072) :55–59, 2006. doi:10.1038/nature04414.
- [93] D. Jishkariani, B. T. Diroll, M. Cargnello, D. R. Klein, L. A. Hough, C. B. Murray, and B. Donnio. Dendron-Mediated Engineering of Interparticle Separation and Self-Assembly in Dendronized Gold Nanoparticles Superlattices. *J. Am. Chem. Soc.*, 137(33) :10728–10734, 2015. doi:10.1021/jacs.5b06306.
- [94] Z. Yang, J. Wei, P. Bonville, and M.-P. Pileni. Beyond Entropy : Magnetic Forces Induce Formation of Quasicrystalline Structure in Binary Nanocrystal Superlattices. *J. Am. Chem. Soc.*, 137(13) :4487–4493, 2015. doi:10.1021/jacs.5b00332.
- [95] J. Wei, N. Schaeffer, and M.-P. Pileni. Ligand Exchange Governs the Crystal Structures in Binary Nanocrystal Superlattices. *J. Am. Chem. Soc.*, 137(46) :14773–14784, 2015. doi:10.1021/jacs.5b09959.
- [96] W. H. Evers, H. Friedrich, L. Filion, M. Dijkstra, and D. Vanmaekelbergh. Observation of a Ternary Nanocrystal Superlattice and Its Structural Characterization by Electron Tomography. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 48(51) :9655–9657, 2009. doi:10.1002/anie.200904821.
- [97] M. A. Kostiainen, P. Hiekkataipale, A. Laiho, V. Lemieux, J. Seitsonen, J. Ruokolainen, and P. Ceci. Electrostatic assembly of binary nanoparticle superlattices using protein cages. *Nat. Nanotech.*, 8(1) :52–56, 2013. doi:10.1038/nnano.2012.220.
- [98] M. I. Bodnarchuk, R. Erni, F. Krumeich, and M. V. Kovalenko. Binary Superlattices from Colloidal Nanocrystals and Giant Polyoxometalate Clusters. *Nano Lett.*, 13(4) :1699–1705, 2013. doi:10.1021/nl4002475.
- [99] Z. Nie, A. Petukhova, and E. Kumacheva. Properties and emerging applications of self-assembled structures made from inorganic nanoparticles. *Nat. Nanotech.*, 5(1) :15–25, 2010. doi:10.1038/nnano.2009.453.
- [100] A. Courty, A. Mermet, P. A. Albouy, E. Duval, and M. P. Pileni. Vibrational coherence of self-organized silver nanocrystals in f.c.c. supra-crystals. *Nat. Mater.*, 4(5) :395–398, 2005. doi:10.1038/nmat1366.
- [101] I. Lisiecki, D. Polli, C. Yan, G. Soavi, E. Duval, G. Cerullo, and M.-P. Pileni. Coherent Longitudinal Acoustic Phonons in Three-Dimensional Supracrystals

- of Cobalt Nanocrystals. *Nano Lett.*, 13(10) :4914–4919, 2013. doi:10.1021/nl4028704.
- [102] P. Ruello, A. Ayouch, G. Vaudel, T. Pezeril, N. Delorme, S. Sato, K. Kimura, and V. E. Gusev. Ultrafast acousto-plasmonics in gold nanoparticle superlattices. *Phys. Rev. B*, 92(17) :174304, 2015. doi:10.1103/PhysRevB.92.174304.
- [103] M. B. Ross, J. C. Ku, V. M. Vaccarezza, G. C. Schatz, and C. A. Mirkin. Nanoscale form dictates mesoscale function in plasmonic DNA-nanoparticle superlattices. *Nat. Nanotech.*, 10(5) :453–458, 2015. doi:10.1038/nnano.2015.68.
- [104] R. A. Alvarez-Puebla, A. Agarwal, P. Manna, B. P. Khanal, P. Aldeanueva-Potel, E. Carbó-Argibay, N. Pazos-Pérez, L. Vigderman, E. R. Zubarev, N. A. Kotov, and L. M. Liz-Marzán. Gold nanorods 3d-supercrystals as surface enhanced Raman scattering spectroscopy substrates for the rapid detection of scrambled prions. *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 108(20) :8157–8161, 2011. doi:10.1073/pnas.1016530108.
- [105] R. L. Whetten, J. T. Khoury, M. M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z. L. Wang, P. W. Stephens, C. L. Cleveland, W. D. Luedtke, and U. Landman. Nanocrystal gold molecules. *Adv. Mater.*, 8(5) :428–433, 1996. doi:10.1002/adma.19960080513.
- [106] R. L. Whetten, M. N. Shafigullin, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, I. Vezmar, M. M. Alvarez, and A. Wilkinson. Crystal Structures of Molecular Gold Nanocrystal Arrays. *Accounts Chem. Res.*, 32(5) :397–406, 1999. doi:10.1021/ar970239t.
- [107] U. Landman and W. D. Luedtke. Small is different : energetic, structural, thermal, and mechanical properties of passivated nanocluster assemblies. *Faraday Discuss.*, 125(0) :1–22, 2004. doi:10.1039/B312640B.
- [108] A.-I. Henry, A. Courty, M.-P. Pileni, P.-A. Albouy, and J. Israelachvili. Tuning of Solid Phase in Supracrystals Made of Silver Nanocrystals. *Nano Lett.*, 8(7) :2000–2005, 2008. doi:10.1021/nl8010947.
- [109] A. Courty, J. Richardi, P.-A. Albouy, and M.-P. Pileni. How To Control the Crystalline Structure of Supracrystals of 5-nm Silver Nanocrystals. *Chem. Mater.*, 23(18) :4186–4192, 2011. doi:10.1021/cm201313r.
- [110] P. Schapotschnikow, R. Pool, and T. J. H. Vlugt. Molecular Simulations of Interacting Nanocrystals. *Nano Lett.*, 8(9) :2930–2934, 2008. doi:10.1021/nl8017862.
- [111] P. Schapotschnikow and T. J. H. Vlugt. Understanding interactions between capped nanocrystals : Three-body and chain packing effects. *J. Chem. Phys.*, 131(12) :124705, 2009. doi:10.1063/1.3227043.
- [112] A. P. Kaushik and P. Clancy. Solvent-driven symmetry of self-assembled nanocrystal superlattices-A computational study. *J. Comput. Chem.*, 34(7) :523–532, 2013. doi:10.1002/jcc.23152.
- [113] Y. Nagaoka, O. Chen, Z. Wang, and Y. C. Cao. Structural Control of Nanocrystal Superlattices Using Organic Guest Molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 134(6) :2868–2871, 2012. doi:10.1021/ja209062d.
- [114] J. J. Choi, C. R. Bealing, K. Bian, K. J. Hughes, W. Zhang, D.-M. Smilgies, R. G. Hennig, J. R. Engstrom, and T. Hanrath. Controlling Nanocrystal Superlattice Symmetry and Shape-Anisotropic Interactions through Va-

- riable Ligand Surface Coverage. *J. Am. Chem. Soc.*, 133(9) :3131–3138, 2011. doi:10.1021/ja110454b.
- [115] K. Bian, J. J. Choi, A. Kaushik, P. Clancy, D.-M. Smilgies, and T. Hanrath. Shape-Anisotropy Driven Symmetry Transformations in Nanocrystal Superlattice Polymorphs. *ACS Nano*, 5(4) :2815–2823, 2011. doi:10.1021/nn103303q.
- [116] P. G. Bolhuis, D. Frenkel, S.-C. Mau, and D. A. Huse. Entropy difference between crystal phases. *Nature*, 388(6639) :235–236, 1997. doi:10.1038/40779.
- [117] A. Mayence, D. Wang, G. Salazar-Alvarez, P. Oleynikov, and L. Bergström. Probing planar defects in nanoparticle superlattices by 3d small-angle electron diffraction tomography and real space imaging. *Nanoscale*, 6(22) :13803–13808, 2014. doi:10.1039/C4NR04156A.
- [118] S. Hajiw, B. Pansu, and J.-F. Sadoc. Evidence for a C14 Frank-Kasper Phase in One-Size Gold Nanoparticle Superlattices. *ACS Nano*, 9(8) :8116–8121, 2015. doi:10.1021/acsnano.5b02216.
- [119] C.-W. Liao, Y.-S. Lin, K. Chanda, Y.-F. Song, and M. H. Huang. Formation of Diverse Supercrystals from Self-Assembly of a Variety of Polyhedral Gold Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 135(7) :2684–2693, 2013. doi:10.1021/ja311008r.
- [120] C. Hamon, M. Postic, E. Mazari, T. Bizien, C. Dupuis, P. Even-Hernandez, A. Jimenez, L. C., C. Gosse, F. Artzner, and V. Marchi-Artzner. Three-Dimensional Self-Assembling of Gold Nanorods with Controlled Macroscopic Shape and Local Smectic B Order. *ACS Nano*, 6(5) :4137–4146, 2012. doi:10.1021/nn3006027.
- [121] J. Henzie, M. Grünwald, A. Widmer-Cooper, P. L. Geissler, and P. Yang. Self-assembly of uniform polyhedral silver nanocrystals into densest packings and exotic superlattices. *Nat. Mater.*, 11(2) :131–137, 2012. doi:10.1038/nmat3178.
- [122] A. Demortière, P. Launois, N. Goubet, P.-A. Albouy, and C. Petit. Shape-Controlled Platinum Nanocubes and Their Assembly into Two-Dimensional and Three-Dimensional Superlattices. *J. Phys. Chem. B*, 112(46) :14583–14592, 2008. doi:10.1021/jp802081n.
- [123] R. Li, K. Bian, Y. Wang, H. Xu, J. A. Hollingsworth, T. Hanrath, J. Fang, and Z. Wang. An Obtuse Rhombohedral Superlattice Assembled by Pt Nanocubes. *Nano Lett.*, 15(9) :6254–6260, 2015. doi:10.1021/acs.nanolett.5b02879.
- [124] P. F. Damasceno, M. Engel, and S. C. Glotzer. Predictive Self-Assembly of Polyhedra into Complex Structures. *Science*, 337(6093) :453–457, 2012. doi:10.1126/science.1220869.
- [125] G. van Anders, N. K. Ahmed, R. Smith, M. Engel, and S. C. Glotzer. Entropically Patchy Particles : Engineering Valence through Shape Entropy. *ACS Nano*, 8(1) :931–940, 2014. doi:10.1021/nn4057353.
- [126] P. Simon, E. Rosseeva, I. A. Baburin, L. Liebscher, S. G. Hickey, R. Cardoso-Gil, A. Eychmüller, R. Kniep, and W. Carrillo-Cabrera. PbS-Organic Mesocrystals : The Relationship between Nanocrystal Orientation and Superlattice Array. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 51(43) :10776–10781, 2012. doi:10.1002/anie.201204583.
- [127] R. Li, K. Bian, T. Hanrath, W. A. Bassett, and Z. Wang. Decoding the Superlattice and Interface Structure of Truncate PbS Nanocrystal-Assembled Supercrystal and Associated Interaction Forces. *J. Am. Chem. Soc.*, 136(34) :12047–12055, 2014. doi:10.1021/ja5057032.

- [128] A. Dong, J. Chen, P. M. Vora, J. M. Kikkawa, and C. B. Murray. Binary nanocrystal superlattice membranes self-assembled at the liquid-air interface. *Nature*, 466(7305) :474–477, 2010. doi:10.1038/nature09188.
- [129] C.-W. Yang, C.-Y. Chiu, and M. H. Huang. Formation of Free-Standing Supercrystals from the Assembly of Polyhedral Gold Nanocrystals by Surfactant Diffusion in the Solution. *Chem. Mater.*, 26(16) :4882–4888, 2014. doi:10.1021/cm502451u.
- [130] D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, N. Gaponik, M. Haase, A. L. Rogach, and H. Weller. A New Approach to Crystallization of CdSe Nanoparticles into Ordered Three-Dimensional Superlattices. *Adv. Mater.*, 13(24) :1868–1871, 2001. doi:10.1002/1521-4095(200112)13:24<1868::AID-ADMA1868>3.0.CO;2-0.
- [131] L. Motte, F. Billoudet, E. Lacaze, J. Douin, and M. P. Pileni. Self-Organization into 2d and 3d Superlattices of Nanosized Particles Differing by Their Size. *J. Phys. Chem. B*, 101(2) :138–144, 1997. doi:10.1021/jp962398k.
- [132] I. Lisiecki, P.-A. Albouy, and M.-P. Pileni. Face-Centered-Cubic "Supracrystals" of Cobalt Nanocrystals. *Adv. Mater.*, 15(9) :712–716, 2003. doi:10.1002/adma.200304417.
- [133] M. Gauvin, N. Yang, E. Barthel, I. Arfaoui, J. Yang, P. A. Albouy, and M. P. Pileni. Morphology, Nanocrystallinity, and Elastic Properties of Single Domain ϵ -Co Supracrystals. *J. Phys. Chem. C*, 119(13) :7483–7490, 2015. doi:10.1021/acs.jpcc.5b00358.
- [134] N. Goubet, H. Portalès, C. Yan, I. Arfaoui, P.A. Albouy, A. Mermet, and M.P. Pileni. Simultaneous growths of gold colloidal crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 134(8) :3714–3719, 2012. doi:10.1021/ja207941p.
- [135] H. Portales, N. Goubet, L. Saviot, S. Adichtchev, D. B. Murray, A. Mermet, E. Duval, and M.-P. Pileni. Probing atomic ordering and multiple twinning in metal nanocrystals through their vibrations. *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 105(39) :14784–14789, 2008. doi:10.1073/pnas.0803748105.
- [136] N. Goubet, J. Richardi, P.A. Albouy, and M.P. Pileni. Simultaneous interfacial and precipitated supracrystals of au nanocrystals : Experiments and simulations. *J. Phys. Chem. B*, 117(16) :4510–4516, 2013. doi:10.1021/jp308608g.
- [137] H. Portalès, N. Goubet, S. Sirotkin, E. Duval, A. Mermet, P.A. Albouy, and M.P. Pileni. Crystallinity segregation upon selective self-assembling of gold colloidal single nanocrystals. *Nano Lett.*, 12(10) :5292–5298, 2012. doi:10.1021/nl3029009.
- [138] T. Djebaili, J. Richardi, S. Abel, and M. Marchi. Atomistic simulations of the surface coverage of large gold nanocrystals. *J. Phys. Chem. C*, 117(34) :17791–17800, 2013. doi:10.1021/jp403442s.
- [139] X. Lu, M. S. Yavuz, H.Y. Tuan, B. A. Korgel, and Y. Xia. Ultrathin gold nanowires can be obtained by reducing polymeric strands of oleylamine-aucl complexes formed via aurophilic interaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(28) :8900–8901, 2008. doi:10.1021/ja803343m.
- [140] Z. Huo, C.K. Tsung, W. Huang, X. Zhang, and P. Yang. Sub-two nanometer single crystal au nanowires. *Nano Lett.*, 8(7) :2041–2044, 2008. doi:10.1021/nl8013549.

- [141] N. Pazos-Pérez, D. Baranov, S. Irsen, M. Hilgendorff, L. M. Liz-Marzán, and M. Giersig. Synthesis of flexible, ultrathin gold nanowires in organic media. *Langmuir*, 24(17) :9855–9860, 2008. doi:10.1021/la801675d.
- [142] C. Wang, Y. Hu, C. M. Lieber, and S. Sun. Ultrathin au nanowires and their transport properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(28) :8902–8903, 2008. doi:10.1021/ja803408f.
- [143] S. B. Simonsen, I. Chorkendorff, S. Dahl, M. Skoglundh, J. Sehested, and S. Helveg. Direct observations of oxygen-induced platinum nanoparticle ripening studied by in situ TEM. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(23) :7968–7975, 2010. doi:10.1021/ja910094r.
- [144] W. Niu, W. Zhang, S. Firdoz, and X. Lu. Dodecahedral gold nanocrystals : The missing platonic shape. *J. Am. Chem. Soc.*, 136(8) :3010–3012, 2014. doi:10.1021/ja500045s.
- [145] P. Scherrer. The space grid of aluminium. *Phys. Z.*, 19 :23–27, 1918.
- [146] Y.J. Lee, N. B. Schade, L. Sun, J. A. Fan, D. R. Bae, M. M. Mariscal, G. Lee, F. Capasso, S. Sacanna, V. N. Manoharan, and G.R. Yi. Ultrasoft, Highly Spherical Monocrystalline Gold Particles for Precision Plasmonics. *ACS Nano*, 7(12) :11064–11070, 2013. doi:10.1021/nm404765w.
- [147] H. Baida, D. Christofilos, P. Maioli, A. Crut, N. Del Fatti, and F. Vallée. Surface plasmon resonance spectroscopy of single surfactant-stabilized gold nanoparticles. *Eur. Phys. J. D*, 63(2) :293–299, 2011. doi:10.1140/epjd/e2010-10594-y.
- [148] J. Lermé, H. Baida, C. Bonnet, M. Broyer, E. Cottancin, A. Crut, P. Maioli, N. Del Fatti, F. Vallée, and M. Pellarin. Size Dependence of the Surface Plasmon Resonance Damping in Metal Nanospheres. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1(19) :2922–2928, 2010. doi:10.1021/jz1009136.
- [149] D. Polli, L. Lüer, and G. Cerullo. High-time-resolution pump-probe system with broadband detection for the study of time-domain vibrational dynamics. *Rev. Sci. Instrum.*, 78(10) :103108, 2007. doi:10.1063/1.2800778.
- [150] J. Hodak, I. Martini, and G. V. Hartland. Ultrafast study of electron-phonon coupling in colloidal gold particles. *Chem. Phys. Lett.*, 284(1 ?2) :135–141, 1998. doi:10.1016/S0009-2614(97)01369-9.
- [151] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Harcourt Brace, New York, 1976.
- [152] R. H. M. Groeneveld, R. Sprik, and A. Lagendijk. Effect of a nonthermal electron distribution on the electron-phonon energy relaxation process in noble metals. *Phys. Rev. B*, 45(9) :5079–5082, 1992. doi:10.1103/PhysRevB.45.5079.
- [153] R. W. Schoenlein, W. Z. Lin, J. G. Fujimoto, and G. L. Eesley. Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals. *Phys. Rev. Lett.*, 58(16) :1680–1683, 1987. doi:10.1103/PhysRevLett.58.1680.
- [154] G. V. Hartland. Coherent vibrational motion in metal particles : Determination of the vibrational amplitude and excitation mechanism. *J. Chem. Phys.*, 116(18) :8048, 2002. doi:10.1063/1.1469021.
- [155] N. Del Fatti, C. Voisin, F. Chevy, F. Vallée, and C. Flytzanis. Coherent acoustic mode oscillation and damping in silver nanoparticles. *J. Chem. Phys.*, 110(23) :11484–11487, 1999. doi:10.1063/1.479089.

- [156] G. V. Hartland. Optical Studies of Dynamics in Noble Metal Nanostructures. *Chem. Rev.*, 111(6) :3858–3887, 2011. doi:10.1021/cr1002547.
- [157] A. Crut, P. Maioli, N. Del Fatti, and F. Vallée. Acoustic vibrations of metal nano-objects : Time-domain investigations. *Phys. Rep.*, 549 :1–43, 2015. doi:10.1016/j.physrep.2014.09.004.
- [158] H. Lamb. On the Vibrations of an Elastic Sphere. *P. Lond. Math. Soc.*, s1-13(1) :189–212, 1881. doi:10.1112/plms/s1-13.1.189.
- [159] D. Polli, I. Lisiecki, H. Portalès, G. Cerullo, and M.P. Pileni. Low Sensitivity of Acoustic Breathing Mode Frequency in Co Nanocrystals upon Change in Nanocrystallinity. *ACS Nano*, 5(7) :5785–5791, 2011. doi:10.1021/nn201468h.
- [160] L. Saviot and D. B. Murray. Acoustic vibrations of anisotropic nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 79(21) :214101, 2009. doi:10.1103/PhysRevB.79.214101.
- [161] A. Crut, P. Maioli, N. Del Fatti, and F. Vallée. Anisotropy effects on the time-resolved spectroscopy of the acoustic vibrations of nanoobjects. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11(28) :5882–5888, 2009. doi:10.1039/B902107H.
- [162] N. Goubet and M.P. Pileni. Negative supracrystals inducing a FCC-BCC transition in gold nanocrystal superlattices. *Nano Res.*, 7(2) :171–179, 2014. doi:10.1007/s12274-013-0384-9.
- [163] C. Viti and M.L. Frezzotti. Transmission electron microscopy applied to fluid inclusion investigations. *Lithos*, 55(1–4) :125–138, 2001. doi:10.1016/S0024-4937(00)00042-6.
- [164] S.K. Eah. A very large two-dimensional superlattice domain of monodisperse gold nanoparticles by self-assembly. *J. Mater. Chem.*, 21(42) :16866–16868, 2011. doi:10.1039/C1JM11671A.
- [165] S. Kishimoto and Y. Yamauchi. The exploration of domain sizes and orientation directions in ordered assembled nanoparticles with electron moiré fringes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11(27) :5554–5557, 2009. doi:10.1039/B903052B.
- [166] E. C. Bain. The nature of martensite. *T. A. I. Min. Met. Eng.*, 70 :25–46, 1924.
- [167] J. Bang and T. P. Lodge. Mechanisms and epitaxial relationships between close-packed and BCC lattices in block copolymer solutions. *J. Phys. Chem. B*, 107(44) :12071–12081, 2003. doi:10.1021/jp035065d.
- [168] B. Roldan Cuenya, M. Doi, S. Löbus, R. Courths, and W. Keune. Observation of the fcc-to-bcc bain transformation in epitaxial fe ultrathin films on cu3au(0 0 1). *Surf. Sci.*, 493(1 ?-3) :338–360, 2001. doi:10.1016/S0039-6028(01)01239-0.
- [169] P. Sotta. Equilibrium shape of lyotropic cubic monocrystals. *J. Phys. II II*, 1(7) :763–772, 1991. doi:10.1051/jp2:1991108.
- [170] Y. Wan, N. Goubet, P.A. Albouy, N. Schaeffer, and M.P. Pileni. Hierarchy in au nanocrystal ordering in a supracrystal : II. control of interparticle distances. *Langmuir*, 29(44) :13576–13581, 2013. doi:10.1021/la403583q.
- [171] V. F. Puentes, K. M. Krishnan, and A. P. Alivisatos. Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control : The Case of Cobalt. *Science*, 291(5511) :2115–2117, 2001. doi:10.1126/science.1058495.
- [172] D. P. Dinega and M. G. Bawendi. A Solution-Phase Chemical Approach to a New Crystal Structure of Cobalt. *Angew. Chem. Int.*

- Edit.*, 38(12) :1788–1791, 1999. doi:10.1002/(SICI)1521-3773(19990614)38:12<1788::AID-ANIE1788>3.0.CO;2-2.
- [173] K. Hermann. *Crystallography and Surface Structure*. WILEY-VCH Verlag & Co. KGaA, 2011.
- [174] S. M. Rupich, F. C. Castro, W. T. M. Irvine, and D. V. Talapin. Soft epitaxy of nanocrystal superlattices. *Nat. Comm.*, 5 :5045, 2014. doi:10.1038/ncomms6045.
- [175] M.A. Van Hove and G.A. Somorjai. A new microfacet notation for high-Miller-index surfaces of cubic materials with terrace, step and kink structures. *Surf. Sci.*, 92(2?3) :489–518, 1980. doi:10.1016/0039-6028(80)90219-8.
- [176] Y. Wan, H. Portalès, N. Goubet, A. Mermet, and M.P. Pileni. Impact of nanocrystallinity segregation on the growth and morphology of nanocrystal superlattices. *Nano Res.*, 6(8) :611–618, 2013. doi:10.1007/s12274-013-0337-3.
- [177] B. T. Diroll, V. V. T. Doan-Nguyen, M. Cargnello, E. A. Gaulding, C. R. Kagan, and C. B. Murray. X-ray Mapping of Nanoparticle Superlattice Thin Films. *ACS Nano*, 8(12) :12843–12850, 2014. doi:10.1021/nn5062832.
- [178] T. P. Bigioni, X.M. Lin, T. T. Nguyen, E. I. Corwin, T. A. Witten, and H. M. Jaeger. Kinetically driven self assembly of highly ordered nanoparticle monolayers. *Nat. Mater.*, 5(4) :265–270, 2006. doi:10.1038/nmat1611.
- [179] D.M. Smilgies and D. R. Blasini. Indexation scheme for oriented molecular thin films studied with grazing-incidence reciprocal-space mapping. *J. Appl. Crystallogr.*, 40(4) :716–718, 2007. doi:10.1107/S0021889807023382.
- [180] J. I. Langford and A. J. C. Wilson. Scherrer after sixty years : A survey and some new results in the determination of crystallite size. *J. Appl. Crystallogr.*, 11(2) :102–113, 1978. doi:10.1107/S0021889878012844.
- [181] N. Goubet, P.A. Albouy, A. Thompson, and M.P. Pileni. Polymorphism in nanoparticle-based crystals depending upon their single or polycrystalline character. *CrystEngComm*, 2016. doi:10.1039/C6CE01006G.
- [182] M. Holt, Z. Wu, Hawoong Hong, P. Zschack, P. Jemian, J. Tischler, Haydn Chen, and T.-C. Chiang. Determination of phonon dispersions from x-ray transmission scattering : The example of silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 83(16) :3317–3319, 1999. doi:10.1103/PhysRevLett.83.3317.
- [183] B. Wehinger, A. Bosak, G. Piccolboni, K. Refson, D. Chernyshov, A. Ivanov, A. Rumiantsev, and M. Krisch. Diffuse scattering in metallic tin polymorphs. *J. Phys.-Condens. Mat.*, 26(11) :115401, 2014. doi:10.1088/0953-8984/26/11/115401.
- [184] B. Wehinger, D. Chernyshov, M. Krisch, S. Bulat, V. Ezhov, and A. Bosak. Diffuse scattering in Ih ice. *J. Phys.-Condens. Mat.*, 26(26) :265401, 2014. doi:10.1088/0953-8984/26/26/265401.
- [185] C. L. Poyser, T. Czerniuk, A. Akimov, B. T. Diroll, E. A. Gaulding, A. S. Salasyuk, A. J. Kent, D. R. Yakovlev, M. Bayer, and C. B. Murray. Coherent Acoustic Phonons in Colloidal Semiconductor Nanocrystal Superlattices. *ACS Nano*, 10(1) :1163–1169, 2016. doi:10.1021/acsnano.5b06465.
- [186] P.-A. Mante, H.-Y. Chen, M.-H. Lin, Y.-C. Wen, S. Gwo, and C.-K. Sun. Selectively probing vibrations in a plasmonic supracrystal. *Appl. Phys. Lett.*, 101(10) :101903, 2012. doi:10.1063/1.4750140.

- [187] V. Germain, Jing Li, D. Inger, Z. L. Wang, and M. P. Pileni. Stacking Faults in Formation of Silver Nanodisks. *J. Phys. Chem. B*, 107(34) :8717–8720, 2003. doi:10.1021/jp0303826.
- [188] G. Nihoul, K. Abdelmoula, and J. J. Métois. High resolution images of a reconstructed surface structure on (111) gold platelets : Interpretation and comparison with theoretical models. *Ultramicroscopy*, 12(4) :353–366, 1983. doi:10.1016/0304-3991(83)90249-8.
- [189] J. Hilhorst, V. V. Abramova, A. Sinitskii, N. A. Sapoletova, K. S. Napolskii, A. A. Eliseev, D. V. Byelov, N. A. Grigoryeva, A. V. Vasilieva, W. G. Bouwman, K. Kvashnina, A. Snigirev, S. V. Grigoriev, and A. V. Petukhov. Double Stacking Faults in Convectively Assembled Crystals of Colloidal Spheres. *Langmuir*, 25(17) :10408–10412, 2009. doi:10.1021/la900983v.
- [190] Animation de l'espace réciproque d'un supracristal constitué de monocristaux d'or de 12 nm. URL : <https://drive.google.com/open?id=OB3AbaNHE6FbXNDVsV3ZVNER6cDA>.
- [191] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, and M. Vollmer. Width of cluster plasmon resonances : Bulk dielectric functions and chemical interface damping. *Phys. Rev. B*, 48(24) :18178–18188, 1993. doi:10.1103/PhysRevB.48.18178.
- [192] J. W. Lynn, H. G. Smith, and R. M. Nicklow. Lattice dynamics of gold. *Phys. Rev. B*, 8(8) :3493–3499, 1973. doi:10.1103/PhysRevB.8.3493.
- [193] C. Kittel, P. McEuen, and J. Dion. *Physique de l'état solide : cours et problèmes*. Dunod Physique. Dunod, 2007.
- [194] W. Drexel. Lattice dynamics of silver. *Z. Phys.*, 255(4) :281–299, 1972. doi:10.1007/BF01392533.
- [195] S. K. Sinha. Lattice dynamics of copper. *Phys. Rev.*, 143(2) :422–433, 1966. doi:10.1103/PhysRev.143.422.
- [196] A.J. Guinier. *Théorie et technique de la radiocristallographie*. Dunod, 1964.
- [197] J. Wong, M. Wall, A. J. Schwartz, R. Xu, M. Holt, H. Hong, P. Zschack, and T.C. Chiang. Imaging phonons in a fcc pu?ga alloy by thermal diffuse x-ray scattering. *Appl. Phys. Lett.*, 84(19) :3747–3749, 2004. doi:10.1063/1.1737482.
- [198] H. Portales. *Etude par diffusion Raman de nanoparticules métalliques en matrice diélectrique amorphe*. PhD thesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2001.
- [199] E. Duval. Far-infrared and Raman vibrational transitions of a solid sphere : Selection rules. *Phys. Rev. B*, 46(9) :5795–5797, 1992. doi:10.1103/PhysRevB.46.5795.
- [200] H. Portales, L. Saviot, E. Duval, M. Fujii, S. Hayashi, N. Del Fatti, and F. Vallée. Resonant Raman scattering by breathing modes of metal nanoparticles. *J. Chem. Phys.*, 115(8) :3444–3447, 2001. doi:10.1063/1.1396817.
- [201] M. Fujii, T. Nagareda, S. Hayashi, and K. Yamamoto. Low-frequency Raman scattering from small silver particles embedded in SiO_2 thin films. *Phys. Rev. B*, 44(12) :6243–6248, 1991. doi:10.1103/PhysRevB.44.6243.
- [202] A. Courty, I. Lisiecki, and M. P. Pileni. Vibration of self-organized silver nanocrystals. *J. Chem. Phys.*, 116(18) :8074, 2002. doi:10.1063/1.1467049.

- [203] V. K. LaMer and R. H. Dinegar. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.*, 72(11) :4847–4854, 1950. doi: 10.1021/ja01167a001.

Nano et Supracristaux d'or : sur l'Influence de la Nanocristallinité

Cette thèse porte sur l'influence des défauts cristallins des nanocristaux d'or. Elle traite de la synthèse et de l'assemblage de nanocristaux d'or dont la taille et le taux de défauts cristallins sont contrôlés. Au cours de ce travail, une méthode permettant de séparer des nanocristaux de même taille mais soit mono-, soit polycristallines a été mise au point pour ensuite les utiliser comme graines de croissance cristalline afin d'étendre le contrôle de taille de 5 à 13 nm. Les propriétés plasmoniques ainsi que vibrationnelles de ces nanocristaux d'or ont pu ainsi être étudiées en fonction de la présence ou non de défauts cristallins. Les nanocristaux synthétisés lors de cette thèse présentent une distribution de taille suffisamment faible pour permettre leur auto-assemblage en réseau ordonné à trois dimensions, appelés supracristaux. L'apparition de supracristaux inverses et de surfaces vicinales a pu être observée dans certaines conditions d'assemblage. De plus, il est aussi possible d'obtenir des supracristaux de taille submillimétrique ne contenant que des nanocristaux mono- ou polycristallines, et pouvant être étudiés individuellement par diffraction de rayons X. Il a ainsi été possible de corrélérer l'ordre orientationnel et translationnel des nanocristaux dans le réseau supracristallin.

Mots-clefs

Nanocristaux d'or, défauts cristallins, supracristaux, auto-assemblage, ordre orientationnel, diffraction de rayons X aux petits angles, diffraction de rayons X aux grands angles

Gold Nano and Supracrystal: on the Influence of Nanocrystallinity

This thesis deals with the influence of crystal defects of gold nanocrystals, especially on the synthesis and self-assembly of gold nanocrystals whose crystal defects and size are controlled. During this work, a method have been developed to separate single and polycrystals with similar size using crystalline segregation. Then, these nanocrystals have been used as seeds for a second crystal growth in order to expand their size from 5 nm to 13 nm in diameter. The plasmonic and vibrational properties of these gold nanocrystals have also been studied. The obtained nanocrystals exhibit low size distribution that allows their self-assemblies into three dimensional ordered lattice, called supracrystals. Negative supracrystals and vicinal surfaces have been observed under specific self-assembly conditions. Moreover, it is possible to obtain supracrystals with submillimeter size containing only either single or polycrystals and study them in an individual way by X-ray diffraction. It has also been possible to correlate the translational and orientational order of gold nanocrystals within the supracrystalline lattice.

Keywords

gold nanocrystals, crystal defects, supracrystals, self-assembly, orientational order, small angle X-ray scattering, wide angle X-ray scattering