HAL
open science

Etude de cristaux photoniques et de polymères stimulables : réalisation d'un capteur de nanoparticules

Céline Bourdillon

▶ **To cite this version:**

Céline Bourdillon. Etude de cristaux photoniques et de polymères stimulables : réalisation d'un capteur de nanoparticules. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066659 . tel-01581856

HAL Id: tel-01581856

https://theses.hal.science/tel-01581856v1

Submitted on 5 Sep 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

La physique, de la particule à la matière condensée

Présentée par

Céline BOURDILLON

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l' UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Etude de cristaux photoniques et de polymères stimulables : Réalisation d'un capteur de nanoparticules

---

Thèse dirigée par Catherine SCHWOB

à l'Institut des NanoSciences de Paris

soutenance prévue le 07 octobre 2016

devant le jury composé de :

Emmanuelle DELEPORTE (Rapporteur)

Mohamed M. CHEHIMI (Rapporteur)

Corinne CHANEAC

Sylvain GIGAN

Claire MANGENEY

Bruno MORTAIGNE

Catherine SCHWOB (Directrice de thèse)

Table des matières

Introduction générale **7**

1 Synthèse et caractérisation des structures photoniques **13**

1.1 Introduction 13

1.2 **Synthèse des nanosphères de silice** 18

1.2.1 Principe de la synthèse des nano-billes de silice. 18

1.2.2 Rôle de la concentration du catalyseur dans la synthèse. 20

1.2.3 Rôle de la durée de l'étape d'hydrolyse. 27

1.3 **Synthèse des opales** 29

1.3.1 Introduction sur les méthodes de synthèse d'opales directes. 29

1.3.2 Caractérisation par mesures de réflectivité spéculaire. 32

1.3.3 Synthèse d'opales à partir de billes de 343 nm de diamètre. 39

1.3.4 Synthèse d'opales à partir de billes de 240 nm de diamètre. 44

1.4 **Réalisation de défauts planaires intégrés dans les opales** 45

1.4.1 Introduction 45

1.4.2 Simulations de l'intégration d'un mode de défaut en silice pulvérisée. 47

1.4.3 Réalisation et caractérisation d'opales avec défaut en silice pulvérisée. 49

1.5 **Synthèse d'opales inverses** 52

1.5.1 Introduction. 52

1.5.2 Etapes de synthèse des opales inverses. 53

1.5.3 Réduction du temps d'inversion. 55

1.5.4 Optimisation de l'homogénéité et des propriétés optiques des opales inverses. 57

1.6 Conclusion 62

2 Manipulation de la fluorescence de nano-émetteurs par des hétérostructures à base d'opales directes. 65

2.1 Introduction 65

2.2 **Spectroscopie de fluorescence résolue en angle** 68

2.2.1 Principe des mesures de fluorescence résolues en angle 68

2.2.2 Un exemple de mesures 69

2.3 **Modification du diagramme d'émission de nanocristaux par des opales directes de billes de silice.** 70

2.3.1 Nanocristaux infiltrés dans une opale directe de billes de silice : travaux de thèse de Céline Vion. 71

2.3.2 Nanocristaux déposés sous une opale directe de billes de silice. . . . 72

2.4 **Modification du diagramme d'émission de nanocristaux par des hétérostructures composées d'une couche de silice entre deux opales directes de billes de silice.** 74

2.4.1 Nanocristaux déposés dans une hétérostructure d'opale avec défaut planaire : travaux de thèse de Phan Ngoc Hong. 75

2.4.2 Diagramme d'émission de nanocristaux déposés sous l'hétérostructure 76

2.4.3 Elimination de l'effet de bande interdite de l'opale 78

2.5 **Application : caractérisation spectrale sans spectromètre d'une source inconnue.** 80

2.5.1 Largeur spectrale maximale de la source mesurable sur les diagrammes d'émission. 80

2.5.2 Différenciation de deux sources 82

2.6 Conclusion 83

3 Polymères à empreintes de nanocristaux 85

3.1 Introduction 85

3.2 **Nanoparticules cibles : Nanocristaux fluorescents avec fonctionnalisation carboxyle** 87

3.2.1 Propriétés de surface des nanocristaux 87

3.2.2 Propriétés optiques des nanocristaux 88

3.2.3 Principe des mesures d'intensité par spectroscopie de fluorescence . 89

3.3 **Réalisation du polymère à empreintes de nanocristaux carboxyle** 89
3.3.1 Synthèse du polymère à empreintes de nanocristaux carboxyle . . . 91
3.3.2 Efficacité de l'extraction des nanocristaux cibles 92
3.4 **Caractérisation du capteur** 94
3.4.1 Étude de la sensibilité du capteur 94
3.4.2 Étude de la spécificité du capteur 96
3.4.3 Étude de la sélectivité du capteur 97
3.4.4 Étude de la résistance du capteur 103
3.5 Conclusion 103

4 Opales inverses en polymère à empreintes pour la détection de nanoparticules. 107
4.1 Introduction 107
4.2 **Réalisation du capteur en opale inverse à empreintes de nanocristaux.** 110
4.2.1 Synthèse et caractérisation de l'opale inverse. 110
4.2.2 Caractérisation des empreintes. 113
4.3 **Conditions de mesures de réflectivité pour la détection des nanocristaux.** 115
4.3.1 Mesures sans déplacement de l'échantillon. 115
4.3.2 Mesures après 4 heures de séchage. 116
4.3.3 Gonflement du capteur en fonction du pH. 117
4.4 **Caractérisation du capteur de nanocristaux.** 120
4.4.1 Mesures à différentes concentrations en nanocristaux. 120
4.4.2 Étude de la spécificité du capteur. 122
4.4.3 Étude de la sélectivité du capteur. 124
4.4.4 Étude de la résistance du capteur. 127
4.5 Conclusion 128

Conclusion générale 131

Bibliographie 151

Introduction générale

En 1987, John et Yablonovitch mettent en évidence l'existence de bandes interdites photoniques, c'est-à-dire de bandes de fréquences pour lesquelles la lumière ne peut pas se propager, dans des matériaux diélectriques nanostructurés de façon périodique dans 1, 2 ou 3 dimensions [1]. Le terme de cristal photonique apparaît alors. Grâce à l'émergence de techniques permettant "d'usiner" (comme, par exemple, la lithographie électronique) et d'observer (comme, par exemple, la microscopie à balayage électronique ou à force atomique) la matière à l'échelle nanométrique, des structures photoniques permettant de guider la lumière [2] ou de la stocker dans des cavités optiques [3] ont pu être élaborées, ouvrant ainsi tout un champ de recherche axé sur l'ingénierie de la lumière. En particulier, au cours des années 2000, de nombreux travaux ont porté sur la manipulation et le contrôle des propriétés d'émission de nano-émetteurs (boîtes quantiques ou nanocristaux colloïdaux) par des cristaux photoniques, dans le but d'augmenter leur taux d'émission, d'exalter ou de rediriger leur fluorescence [4] [5] [6] [7].

Cependant, la fabrication de cristaux photoniques ne nécessite pas systématiquement le recours à des centrales technologiques : c'est le cas des structures auto-organisées. La plus connue d'entre-elles est l'opale qui existe à l'état naturel mais peut également être synthétisée en laboratoire. Une opale est une structure photonique à trois dimensions, composée de sphères diélectriques de quelques centaines de nanomètres de diamètre, auto-organisées selon une structure cristallographique et sa synthèse est basée sur des techniques de chimie douce. [8] Les techniques d'auto-organisation permettent également d'élaborer des structures photoniques plus complexes, par exemple en insérant une couche de défaut planaire, composée de sphères de diamètre ou d'indice différents, entre deux opales identiques. [9] Nous créons ainsi une rupture de la périodicité de la structure suivant une dimension permettant d'ouvrir une bande de fréquences passantes au sein de

la bande interdite.

Les possibilités offertes par les cristaux photoniques dépassent largement les frontières de la nanophotonique. En physico-chimie des matériaux, ils sont associés à des matériaux stimulables dans le cadre du développement de capteurs. Ces matériaux stimulables ont la particularité de subir des modifications de structure lorsqu'ils sont soumis à un stimulus tel qu'un changement de pH ou de température dans le cas des polymères pH-sensibles et thermosensibles par exemple. [10] [11] [12] Parmi ces matériaux stimulables, nous retrouvons les polymères à empreintes moléculaires qui peuvent réaliser une liaison réversible (hydrogène, covalente...) avec une molécule spécifique dont l'empreinte a été réalisée au cours de la formation du polymère et ainsi, capter cette molécule. La présence de la molécule à l'intérieur de l'empreinte provoque une modification de la morphologie du polymère qui se traduit par un gonflement. [13] De façon générale, l'association polymère stimulable/cristal photonique se traduit par une modification de la périodicité du cristal photonique sous l'effet du stimulus et donc par un décalage de la bande interdite. Ce décalage est mesurable par méthodes optiques, par exemple par spectroscopie de la lumière réfléchie par le cristal photonique en polymère stimulable. Dans le cas d'une opale inverse en polymère à empreintes moléculaires, c'est-à-dire d'une structure 3D-périodique de trous circulaires entourés d'une matrice de polymère, la présence de la molécule cible a pour effet d'augmenter de diamètre des trous ce qui provoque le décalage du spectre de la lumière réfléchie vers les grandes longueurs d'onde.

L'équipe "Nanostructures et Optique", dirigée par Agnès Maître, a débuté son activité sur la modification des propriétés d'émission de nanocristaux par des opales il y a 10 ans avec la thèse de Céline Vion. [14] Au cours de ses travaux, la redirection de l'émission de nanocristaux fluorescents infiltrés dans une opale, ainsi que l'augmentation de leur temps de vie, ont été observés. [6] Les échantillons étudiés étaient alors synthétisés par les équipes de Pham-Thu Nga (IMS Hanoï), d'Alexander Gruzintev (IMTHPM Moscou) et de Serge Ravaine (CRPP Bordeaux) dans le cadre de collaborations. Cette activité s'est poursuivie avec la thèse de Phan Ngoc Hong qui a apporté à l'équipe l'expertise de l'IMS sur la synthèse des opales et des sphères de silice les composant. [15] Une grande partie de son travail a été dédiée à la synthèse et à la caractérisation optique d'hétérostructures originales composées d'un défaut planaire en silice pulvérisée, intégré entre deux opales, permettant d'ouvrir une bande passante dans la bande interdite. La bande

passante ainsi créée a été mise en évidence par spectroscopie de fluorescence résolue en angle de nanocristaux positionnés dans la structure au niveau de la couche de silice : pour la longueur d'onde d'émission des nanocristaux, à l'angle correspondant au maximum de la bande passante, un pic de fluorescence a pu être observé. [15] Cependant, l'utilisation d'une couche de PMMA permettant de maintenir les nanocristaux au niveau de la couche de défaut avait pour effet d'introduire du désordre dans l'hétérostructure et de limiter l'amplitude de ce signal.

Parallèlement aux travaux réalisés sur le couplage de nanocristaux fluorescents et de cristaux photoniques, une collaboration s'est créée entre l'équipe de l'INSP et celle d'ITODYS dirigée par Claire Mangeney et Mohamed Chehimi sur la thématique de la détection optique de molécules cibles dans des opales inverses en polymère à empreintes moléculaires. Ces études, réalisées par Nébéwia Griffete pendant sa thèse, portaient sur la détection du perturbateur endocrinien qu'est le bisphénol A. [16] Il a été démontré qu'il était possible de détecter la présence de bisphénol A en solution, jusqu'à des concentrations de l'ordre de 10^{-13} mol/L, en mesurant le décalage vers les plus hautes longueurs d'onde de la bande de réflectivité de l'opale inverse. [17] Il s'est avéré que ce décalage était plus important dans le cas d'une hétérostructure en opale inverse où la couche de défaut est composée d'une couche de billes de plus grand diamètre. [18]

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans un projet ANR (CALYPSO, Appel à projets DGA / ASTRID 2012) visant à associer cristaux photoniques et polymères à empreintes pour détecter des molécules ou des nanoparticules à l'état de trace. Ce projet impliquait l'équipe de l'ITODYS et deux équipes de l'INSP, celle d'Agnès Maître et celle de Marie-Claude Fauré et Michel Goldmann. Il a bénéficié des compétences et de l'efficacité de Sarra Gam-Derouich, recrutée comme postdoctorante sur cette ANR.

Une première partie de cette thèse a été dédiée à la manipulation de la direction de l'émission de nanocristaux fluorescents à l'aide d'hétérostructures à base d'opales dans la continuité du travail de Phan Ngoc Hong. Nous avons ainsi pu mettre en évidence un filtrage très efficace de l'émission de nanocristaux placés sous l'hétérostructure, en étudiant les diagrammes angulaires obtenus à partir des spectres de fluorescence mesurés à différents angles de détection.

La seconde partie de ce travail est plus directement liée au projet ANR. Initialement, celui-ci visait à détecter des molécules cibles grâce à la fluorescence de nanocristaux in-

tégrés dans une opale inverse en polymère à empreintes moléculaires. Pour ce faire, une méthode élégante consiste à réaliser les empreintes de nanocristaux au même titre que celles des molécules cibles. Nous avons donc développé une technique permettant de réaliser de telles empreintes dans le polymère, qui peut alors être utilisé comme capteur de nanocristaux. En synthétisant une opale inverse en polymère à empreintes de nanocristaux, et en effectuant la détection optique par spectroscopie en réflexion, ce capteur peut être généralisé à tout type de nanoparticule, fluorescente ou non, présentant une fonctionnalisation de surface. C'est à notre connaissance, la première fois que cristaux photoniques et polymères à empreintes sont associés dans le cadre de la détection de nanoparticules.

Ce manuscrit se décompose en quatre chapitres.

Le chapitre 1 est dédié à la description des méthodes de synthèse utilisées pour la réalisation des différents échantillons étudiés dans les chapitres suivants : opales directes et inverses, hétérostructures. Après une introduction sur les différentes structures et sur les propriétés optiques des cristaux photoniques, ce chapitre détaille la synthèse des nanosphères de silice utilisées pour la réalisation des opales, l'objectif étant de fabriquer des sphères de diamètre contrôlé présentant une faible dispersion en taille. Puis, il présente la méthode de synthèse des opales et l'optimisation des différents paramètres permettant l'obtention d'un cristal photonique de bonne qualité cristallographique. Il traite ensuite de l'intégration d'un défaut planaire en silice pulvérisée adapté aux opales réalisées précédemment. Enfin, la dernière partie de ce chapitre présente les développements réalisés sur la synthèse d'une opale inverse en polymère à empreintes de bisphénol A.

Le chapitre 2 traite de la redirection de l'émission de nanocristaux fluorescents par une opale directe de nanobilles de silice et par une opale avec défaut planaire en silice pulvérisée en les plaçant sous l'opale afin que la fluorescence de tous les émetteurs soit filtrée par l'intégralité du cristal photonique. Dans le cas de l'hétérostructure, un traitement précis des diagrammes angulaires d'émission permet de faire ressortir un pic de fluorescence de faible largeur angulaire sur fond plat. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous montrons que ce signal peut être utilisé pour réaliser la caractérisation spectrale d'une source lumineuse sans spectromètre.

Le chapitre 3 présente la réalisation d'un film de polymère à empreintes de nanocris-

taux fluorescents. Les caractéristiques de ce capteur de nanocristaux (sensibilité, spécificité, sélectivité, résistance) sont ensuite déterminées par mesures d'intensité de fluorescence.

Finalement, le chapitre 4 décrit la réalisation d'une opale inverse en polymère à empreintes de nanocristaux pouvant être adaptée à la détection de n'importe quelle nanoparticule, fluorescente ou non, présentant une fonctionnalisation de surface, les nanocristaux étant ici utilisés comme nanoparticule cible modèle. La détection est alors réalisée par spectroscopie en réflexion et les performances du capteur (sensibilité, spécificité, sélectivité, résistance) sont mises en évidence et quantifiées.

Chapitre 1

Synthèse et caractérisation des structures photoniques

1.1 Introduction

Les cristaux photoniques sont des matériaux diélectriques nano-structurés dont l'indice de réfraction varie de façon périodique à l'échelle de la longueur d'onde de la lumière. Cette périodicité provoque l'apparition de bandes interdites à la propagation de la lumière à l'intérieur du cristal sur des plages de longueurs d'onde dépendantes des caractéristiques de celui-ci (dimension et indice du motif de répétition). La lumière ne se propageant pas, elle est réfléchie. Les cristaux photoniques peuvent être nano-structurés dans une, deux ou trois dimensions comme représenté sur la figure 1.1.

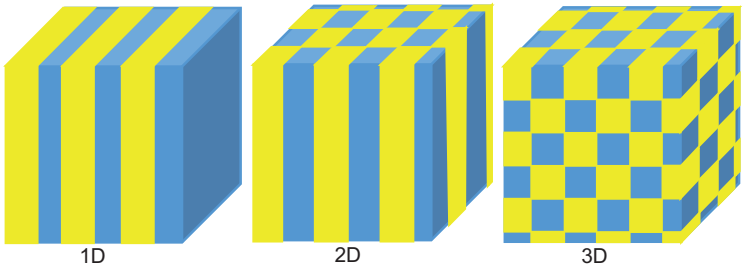

FIGURE 1.1 – Schémas représentant la nanostructuration des cristaux photoniques unidimensionnels (1D), bidimensionnels (2D) et tridimensionnels (3D).

Le concept de bande interdite photonique fût introduit en 1887 par Lord Rayleigh qui démontra que le miroir de Bragg (voir figure 1.2), exemple de cristal photonique

unidimensionnel encore très utilisé aujourd'hui, présentait une bande interdite photonique dépendante de l'orientation du miroir. [19]

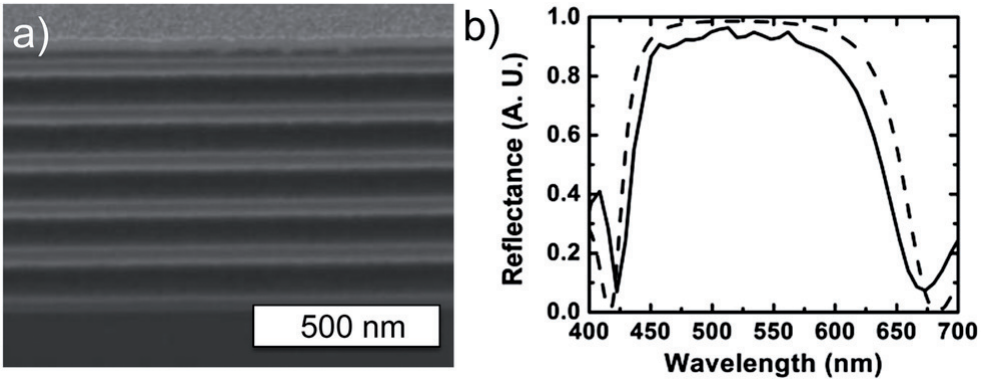

FIGURE 1.2 – a- Image MEB de la coupe d'un miroir de Bragg construit avec 12 couches alternant 80 nm d'épaisseur de silice ($n_{SiO_2} = 1,21$) et 50 nm d'épaisseur de dioxyde de titane ($n_{TiO_2} = 2,08$). b- Réflectivité simulée (pointillés) et expérimentale (trait plein) du miroir de Bragg à un angle d'incidence de 0°. [20]

En 1987, Eli Yablonovitch [21] et Sajeev John [22] mirent en évidence le fait qu'il était possible de réaliser des matériaux permettant l'apparition de bandes interdites sur plusieurs dimensions. C'est à ce moment-là que le terme de cristal photonique fit son apparition.

Certains de ces matériaux présentent une bande interdite photonique bidimensionnelle et sont appelés cristaux photoniques à deux dimensions. [23] Ils sont nanostructurés dans deux directions tel que les réseaux de plots nanométriques ou les réseaux de trous nanométriques comme ceux présentés sur la figure 1.3 [24] et ont diverses applications dont la plus connue est la fibre à cristal photonique. [25]

Il existe également de nombreux matériaux présentant une bande interdite photonique à 3 dimensions. Parmi ces matériaux certains sont purement imaginés et synthétisés par l'Homme, comme les woodpiles ou matériaux en piles de bois [26] [27] (figure 1.4) et d'autres sont calqués sur des matériaux naturels, comme les opales.

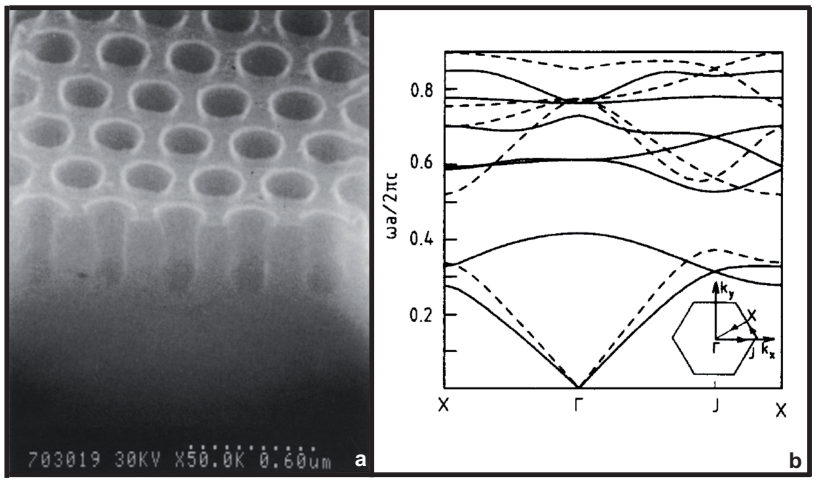

FIGURE 1.3 – a- Image MEB d'un réseau de trous d'air ($n_{air} = 1$) de diamètres compris entre 260 et 320 nm et de 600 nm de profondeur dans une couche d'arséniure de gallium ($n_{GaAs} = 13.6$). b- Diagrammes de bandes des champs électroniques (trait plein) et magnétiques (pointillés) calculés pour un réseau de trous ($n_{hole} = 1$) dans une couche de GaAs ($n_{GaAs} = 13.6$) dont le facteur de remplissage est de 0,78. [24]

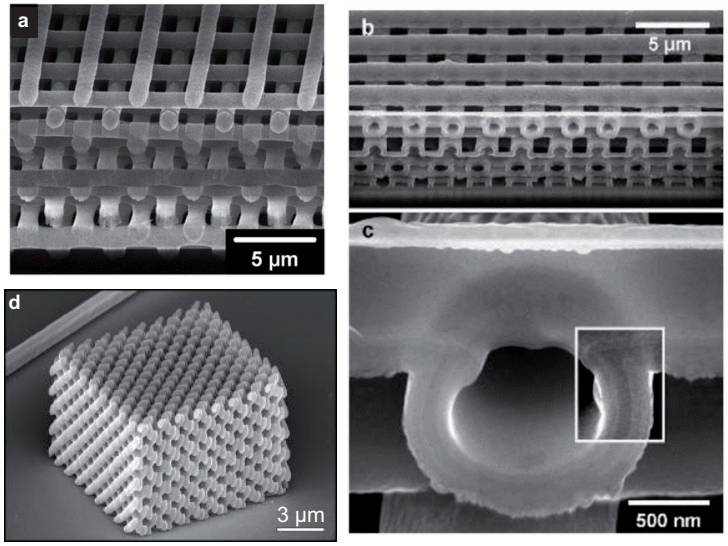

FIGURE 1.4 – a- Image FIB de la coupe d'un cristal photonique de structure woodpile composé de 16 couches de batonnets en polymère de 1 µm de diamètre espacés de 4 µm. b- Images MEB de la coupe d'un cristal photonique de structure hollow-woodpile composé de 8 couches de batonnets creux de silice recouverte de silicium de diamètre interne de 800 nm et espacés de 2,8 µm. c- Même image que b avec une plus grand grossissement. [28] d- Image MEB d'un cristal photonique de pores inclinés réalisés dans une résine photosensible par lithographie multiphotons. [29]

Les opales sont des cristaux photoniques à 3 dimensions pouvant être naturels ou artificiels. Il s'agit de cristaux colloïdaux composés d'empilements de billes nanométriques auto-organisées selon un réseau cristallin pouvant être hexagonal compact (hc) ou cubique faces centrées (cfc). [8] Les billes étant organisées de façon périodique dans les trois dimensions, les opales présentent une bande interdite photonique tridimensionnelle. Ces billes peuvent être en polymère organique [30] (PMMA ou polystyrène) mais se trouvent naturellement et sont le plus souvent synthétisées en silice. [31] L'inconvénient de ce type de matériau est que son indice optique est relativement proche de celui de l'air, le plus souvent utilisé comme matrice environnante. Comme la différence d'indice des deux matériaux est faible, la bande interdite photonique est incomplète et sa position est dépendante de l'angle d'observation du matériau, ce qui permet de caractériser les échantillons par spectroscopie en réflexion spéculaire (voir figure 1.5).

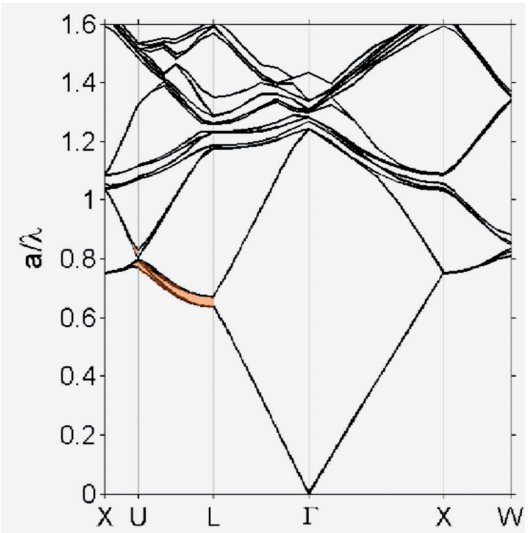

FIGURE 1.5 – 20 premières bandes de la structure de bandes d'une opale de billes de silice d'indice n=1,45 organisées en réseau cfc. La première bande interdite est indiquée en orange. [14]

Il existe deux types d'opales : les opales directes et les opales inverses. Les opales directes sont des agencements de billes d'un matériau d'indice optique supérieur à l'indice optique du matériau de la matrice les englobant (voir figure 1.6 a). Les opales inverses sont des agencements de billes d'indice inférieur à l'indice de la matrice environnante [32] (voir figure 1.6 b).

Pour la synthèse d'opale inverse, une opale directe est utilisée comme template. Un

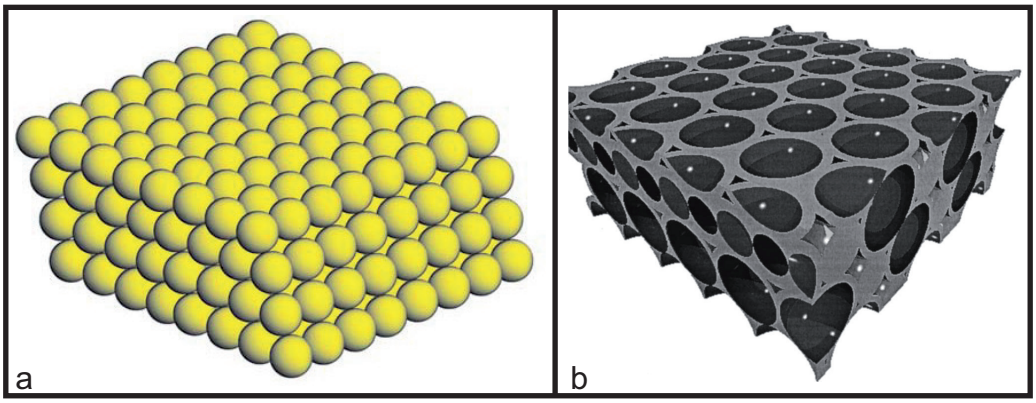

FIGURE 1.6 – Schémas représentatifs des structures des opales a-directes [33] et b-inverses [34] où le matériau d'indice inférieur est l'air.

matériau est ensuite infiltré dans cette opale de façon à bien englober toutes les billes. Ce matériau est, soit d'indice supérieur à celui des billes de l'opale directe, soit résistant au solvant qui viendra par la suite dissoudre les billes de l'opale directe. Une fois le matériau d'infiltration durcit et les billes dissoutes, lorsque cela est nécessaire, l'opale inverse est obtenue. L'opale inverse présente tout comme l'opale directe, un motif nanométrique périodique selon 3 dimensions, elle présente donc également une bande interdite photonique tridimensionnelle. L'avantage des opales inverses par rapport aux opales directes est qu'il est plus facile de manipuler les écarts d'indices de matériaux et donc il est en théorie possible de réaliser une opale inverse présentant une bande interdite photonique complète (voir figure 1.7). [35]

Ce chapitre est dédié à la synthèse et à la caractérisation de toutes les structures photoniques étudiées au cours de cette thèse.
Il débute par la synthèse des sphères de silice, utilisées pour la fabrication d'opales directes et, éventuellement, de défauts planaires. Il se poursuit par la synthèse des opales directes par la méthode dite "par convection" et détaille l'optimisation des différents paramètres de synthèse en vue d'obtenir des opales les plus homogènes et les plus réfléchissantes possible à partir de sphères de différents diamètres. Une méthode efficace, pour intégrer un défaut planaire entre deux opales et ainsi ouvrir une bande de fréquences permises dans la bande interdite, est ensuite décrite. Finalement, la mise au point d'un protocole de synthèse, pour la réalisation d'opales inverses en polymère à empreintes moléculaires à partir des opales directes de silice, est détaillée.

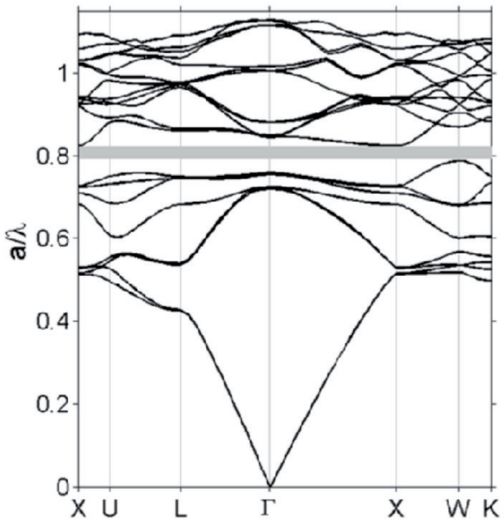

FIGURE 1.7 – 20 premières bandes de la structure de bandes d'une opale de billes d'air dans une matrice de silicium d'indice n=3,45 organisées en réseau cfc. La bande interdite ouverte entre les bandes 8 et 9 est indiquée en gris. [14]

1.2 Synthèse des nanosphères de silice

Les nanosphères de silice constituent la brique élémentaire des toutes les structures photoniques synthétisées et étudiées au cours de cette thèse (opales directes, opales inverses, éventuellement opales avec défaut planaire). Leur synthèse a été développée dans l'équipe au cours de la thèse de Phan Ngoc Hong, grâce à une collaboration avec l'Institute of Materials Science de Hanoi. Cette première étape de la synthèse des échantillons est critique : en effet, la faible dispersion en taille des sphères conditionne directement la qualité cristallographique des opales. Il faut donc être capable de synthétiser des sphères du diamètre requis pour obtenir une bande interdite dans le domaine de longueurs d'onde souhaité et présentant une dispersion de diamètre la plus faible possible. Pour cela, la méthode de synthèse, développée par Phan Ngoc Hong au cours de sa thèse [15], a été reprise et l'influence de nouveaux paramètres, tels que la concentration du catalyseur et le temps de réaction, a été étudiée.

1.2.1 Principe de la synthèse des nano-billes de silice.

Dans les années 50, afin de développer les aérosols en plein boom industriel, de nombreuses recherches se sont appuyées sur la synthèse de particules solides et sphériques de

différentes natures et de différentes tailles. Ainsi, en 1956, Kolbe réalisa au cours de sa thèse la première synthèse chimique de nanosphères de silice basée sur la réaction d'un silicate de tétraéthyle en solution alcoolique en milieu basique. [36] Quelques années plus tard, suivant la théorie selon laquelle la qualité d'une suspension aérosol dépendrait de la faible dispersion en taille de ses particules [37], les chercheurs Stöber, Fink et Bohn s'appuyèrent sur la découverte de Kolbe pour développer une synthèse de billes monodisperses de diamètres compris entre 50 nm et 2 μm. [38] Cette synthèse, aujourd'hui appelée synthèse de Stöber, peut être réalisée à température ambiante et présente deux principales étapes. La première étape est la nucléation des particules réalisée par hydrolyse d'un silicate d'alkyles en milieu alcoolique et basique (1.8(1)). La seconde est la croissance des particules qui consiste en la condensation de l'acide silicique des germes. Cette réaction est catalysée par les ions hydroxydes produits par l'ionisation de l'ammoniaque en milieu aqueux (1.8(2)) ajouté à la solution, favorisant ainsi l'ionisation des acides siliciques (1.8(1) et (2)) et produisant par condensation des particules sphériques de silice ainsi que de l'eau et de l'éthanol (1.8(3) et (4)). [39]

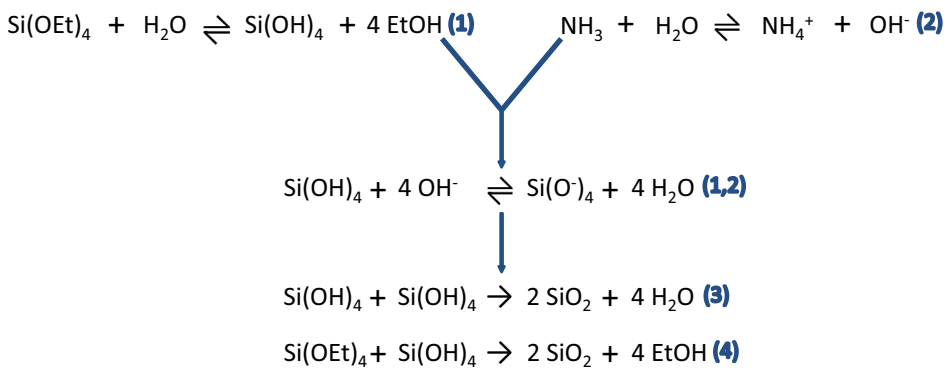

FIGURE 1.8 – Equations des réactions de synthèse des nanoparticules de silice.

En 1988, Bogush et al. ont montré qu'il était possible de prolonger l'étape de croissance en ajoutant progressivement le réactif silicate, le TEOS (orthosilicate de tétraéthyle) dans leur cas, dans une solution contenant des nanobilles de silice déjà formées. [40] Cette nouvelle méthode permet l'obtention de particules de faible dispersion en taille et une augmentation progressive de la taille des sphères. Ce protocole fût suivi par Phan Ngoc Hong lors de sa thèse pendant laquelle il a principalement étudié l'effet de la concentration en TEOS et obtenu des billes de diamètre maximum de l'ordre de 500 nm. [15] Pour maîtriser la taille des billes, nous avons choisi dans cette thèse de contrôler chacune des

deux réactions principales de la synthèse en favorisant l'une ou l'autre en agissant sur le catalyseur. Dans un premier temps, nous allons voir comment une forte concentration de catalyseur, en favorisant la réaction de condensation, permet d'augmenter le diamètre des sphères. Dans un second temps, nous mettrons en évidence que l'ajout tardif du catalyseur à la solution, en favorisant la réaction d'hydrolyse, a pour effet, au contraire, de réduire ce diamètre.

Les produits utilisés pour la synthèse de ces particules de silice sont les suivants : un mélange d'alcools utilisé comme solvant et composé d'éthanol absolu (AnalaR NORMAPUR, VWR Chemicals) et de butan-2-ol (99% Acros organics), le réactif principal, l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS, 99% Alfa Aesar), et le catalyseur de la réaction de condensation l'ammoniaque, (25% AnalaR NORMAPUR, VWR Chemicals).

1.2.2 Rôle de la concentration du catalyseur dans la synthèse.

La première étude porte sur la concentration en catalyseur ajouté au début et à différents instants de la synthèse. Le but est d'ajouter de l'ammoniaque en forte concentration pour avantager la condensation, c'est-à-dire la croissance, et ainsi arrêter instantanément ou empêcher l'hydrolyse formant les noyaux. Chacune des différentes synthèses a été répétée 3 fois pour que les résultats soient confirmés.

Billes de 343 nm de diamètre avec ajout du catalyseur en une seule fois au début de la synthèse.

Dans un premier temps, nous avons donc cherché à synthétiser des billes de diamètre proche de 350 nm en reprenant une synthèse de la thèse de Phan Ngoc Hong en diminuant le volume de TEOS et en augmentant la concentration en ammoniaque. En effet, la synthèse initiale consistait à réaliser 4 ajouts de 3 mL de TEOS espacés de 2 heures dans 80 mL d'éthanol, 20 mL de butan-2-ol, 8 mL d'eau désionisée et seulement 7 mL d'ammoniaque alors que notre synthèse ne comporte qu'un seul ajout de 3 mL de TEOS et 14 mL d'ammoniaque. Cette synthèse nous a permis de trouver une méthode simple, comportant une seule étape pour réaliser des billes de 343 nm (voir figure 1.10), diamètre que nous devons utiliser pour la réalisation de nos opales. Nous avons donc réalisé toutes

les billes de silice de 343 nm de diamètre utilisées au cours de cette thèse de la façon suivante : dans 100 mL de solvant alcoolique (80 mL d'éthanol et 20 mL de butan-2-ol), 3 mL de TEOS sont ajoutés rapidement puis mélangés fortement pendant 10 minutes. Après ces 10 minutes, un mélange de 14 mL d'ammoniaque à 25% et 8 mL d'eau désionisée est ajouté tout aussi rapidement. Le tout est agité pendant 2 h avant que la réaction soit fortement ralentie (presque arrêtée) avec 200 mL d'éthanol absolu. Toutes ces étapes sont décrites sur la figure 1.9.

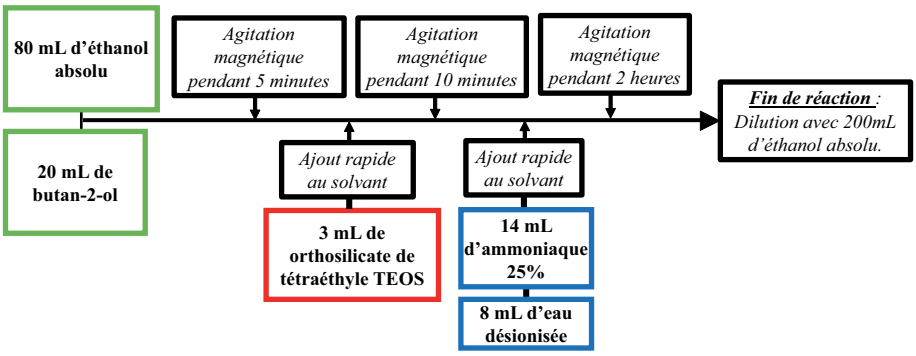

FIGURE 1.9 – Protocole de synthèse des billes de silice de 343 nm de diamètre moyen.

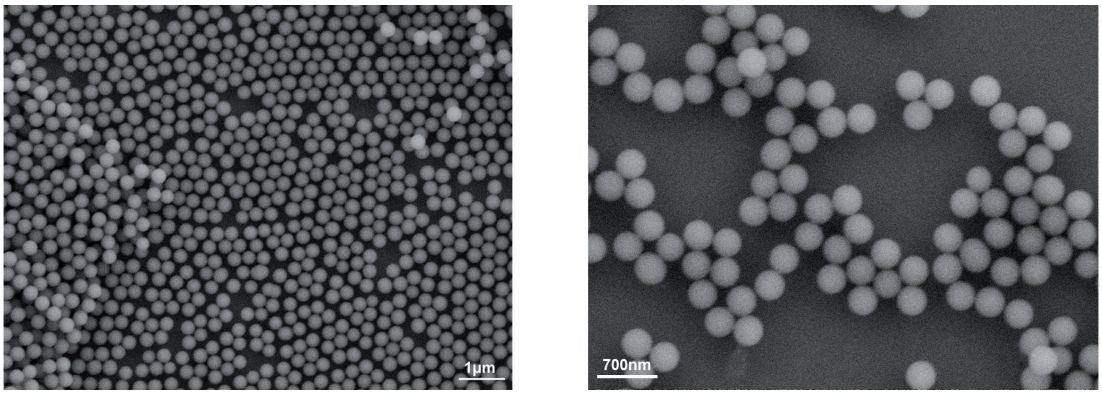

FIGURE 1.10 – Images MEB des billes de 343 nm de 2% de dispersion en diamètre synthétisées en une étape.

Les images MEB de la synthèse présentées dans la figure 1.10 montrent l'obtention de billes de l'ordre de 340 nm de diamètre et surtout très peu de billes de forme ou taille différente. La dispersion en taille, estimée à partir des images MEB, est de 2%. Cette synthèse ne nécessite donc pas de tri important des billes.

Billes de 600 nm de diamètre avec ajout du catalyseur en une seule fois au début de la synthèse.

Afin de poursuivre la croissance des billes jusqu'à des diamètres de l'ordre de 600 nm, nous avons réalisé cette synthèse en plusieurs étapes suivant la méthode de Bogush et al. en ajoutant du réactif toutes les deux heures au goutte à goutte pour qu'aucun nouveau noyau se forme par hydrolyse. Ainsi à partir des paramètres utilisés pour la synthèse de billes de 343 nm, nous avons réalisé une synthèse en plusieurs ajouts de réactif pour obtenir des billes de grand diamètre. Pour cela, dans 100 mL de solvant alcoolique (80 mL d'éthanol et 20 mL de butan-2-ol), 3 mL de TEOS sont ajoutés rapidement puis mélangés fortement pendant 10 minutes. Après ces 10 minutes, un mélange de 14 mL d'ammoniaque à 25% et 8 mL d'eau désionisée est ajouté tout aussi rapidement. Le tout est agité pendant 2 h puis, après un prélèvement de 50μL de cette solution de billes (qui permettra de contrôler la taille des billes à cette étape de la synthèse par l'intermédiaire d'images MEB), 3 mL de TEOS sont ajoutés au goutte à goutte (10 mL/h) avant que la solution soit agitée à nouveau pendant 2 h. Ces dernières étapes de prélèvement, d'ajout de TEOS et d'agitation pendant 2 h sont répétés 3 fois au total avant que la réaction soit fortement ralentie (presque arrêtée) avec 200 mL d'éthanol absolu. Toutes ces étapes sont décrites sur la figure 1.11.

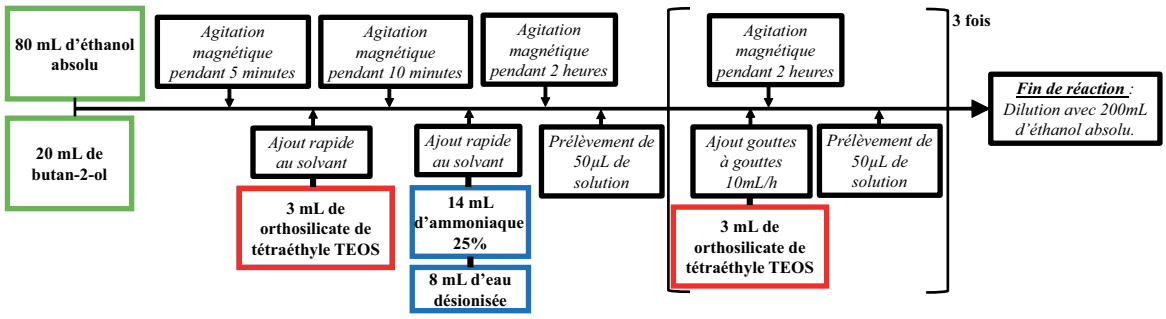

FIGURE 1.11 – Protocole de synthèse de billes de diamètre 600 nm : Ajout progressif de réactif TEOS après la synthèse des billes de 343 nm.

Cette synthèse est une synthèse sol-gel qui implique la réalisation de gel ou de particules solides dépendamment du pH de la solution. Ainsi un pH basique favorisera la formation de particules solides alors qu'un pH acide favorisera la formation d'un gel. Pour contrôler la croissance de nos sphères nous avons mesuré le pH de la solution et prélevé 50 μL de solution 2 h après chaque ajout de TEOS afin de mesurer le diamètre des billes

à partir d'images MEB. Les mesures de pH et de diamètres obtenus sont indiquées dans le tableau de la figure 1.12.

Volume de TEOS global (mL)	pH au bout de 2h de réaction	Diamètre moyen des billes (nm)
3	11,5-11,8	340
6	11,3-11,5	420
9	11,3-11,5	520
12	11,2	600

FIGURE 1.12 – Résultats de l'ajout progressif de TEOS en milieu très concentré en ammoniaque.

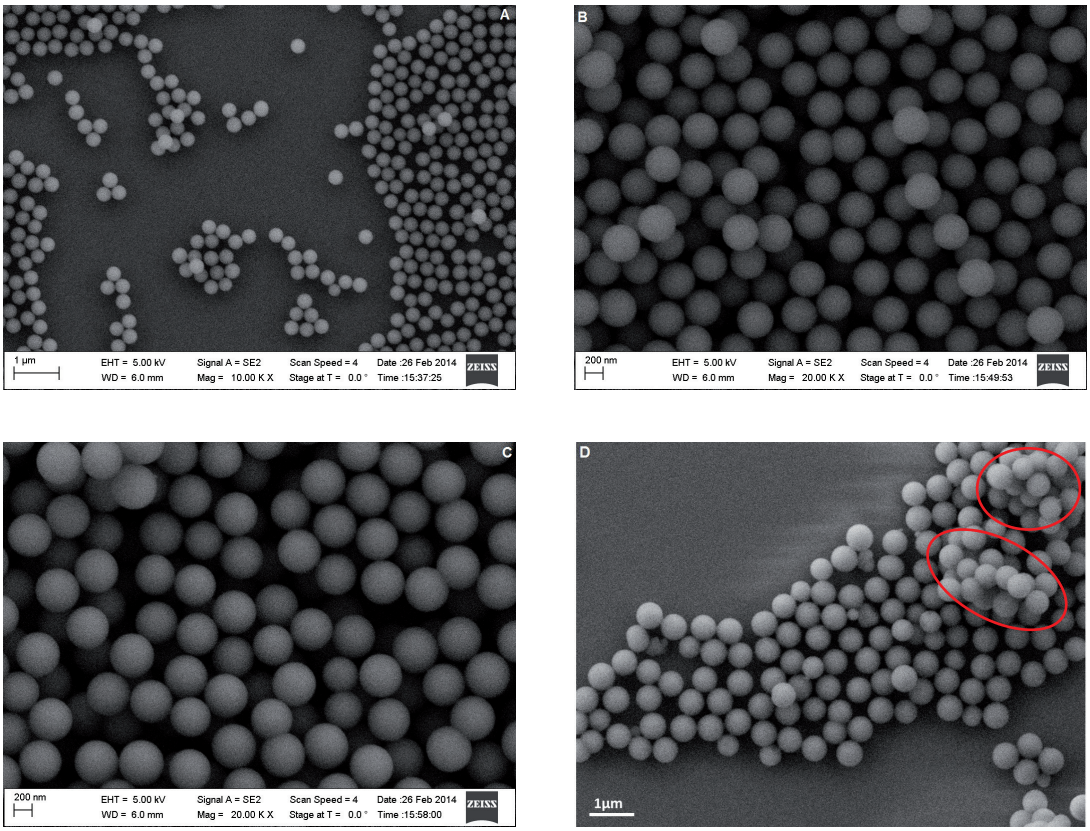

FIGURE 1.13 – Images MEB des billes 2 heures après chaque ajout de TEOS : A- 1er ajout -> V_{tot} = 3 mL : D =340 nm, B- 2eme ajout -> V_{tot} =6 mL : D = 420 nm, C- 3eme ajout -> V_{tot} = 9 mL : D = 520 nm et D- 4eme ajout -> V_{tot} = 12 mL : D = 600 nm.

Nous déterminons le diamètre et donc la dispersion en taille des billes en mesurant la distance séparant deux billes disposées dans un réseau parfaitement organisé (il n'y a donc aucun espace entre les billes qui les séparent) puis nous divisons cette valeur par le nombre

de billes qui les sépare plus 1 (bille composée des deux moitiés des billes servant de base à la mesure). Ainsi nos mesures ne prennent pas en compte les billes ne faisant partie d'aucun réseau. La dispersion en taille de nos solution sera par conséquent surestimée dans certains cas. Les mesures réalisées sur les images MEB de la figure 1.13, présentent donc, pour chacune de ces étapes, une dispersion en taille estimée de 1 à 2% sauf pour la dernière où, 2 heures après le quatrième ajout de TEOS, quelques agrégats (voir figure 1.13 D en rouge) commencent à se former. Cela est probablement dû à la diminution du pH (voir tableau 1.12), même si celle ci est relativement faible et que le pH reste basique.

Billes de 600 nm de diamètre avec ajout du catalyseur en plusieurs étapes, après chaque ajout de réactif.

Le pH pouvant être une raison de la formation locale de gel, une solution pour l'éviter consiste à ajouter un volume moindre (6 mL au lieu de 14 mL) d'ammoniaque 5 minutes avant chaque ajout de TEOS afin d'assurer un pH homogène en solution et surtout pour que le TEOS ajouté par la suite serve bien à la croissance (favorisée par une forte concentration en catalyseur) et non à la formation de nouveaux noyaux par hydrolyse. La synthèse se fait de la façon suivante : 3 mL de TEOS sont ajoutés au goutte à goutte (19 mL/h), pour ne former que des noyaux par hydrolyse et ne pas réaliser de condensation qui augmenterait la dispersion en taille, à un mélange de solvants alcooliques (120 mL d'éthanol et 40 mL butan-2-ol) puis mis sous agitation pendant 5 minutes. Après 5 minutes d'agitation, un mélange de 6 mL d'ammoniaque 25% et de 12 mL d'eau désionisée est ajouté à la solution. Après 2 heures sous agitation, nous réalisons un prélèvement de 50 μL de la solution puis un nouveau mélange d'ammoniaque 25% (6mL) et d'eau désionisée (12 mL) est ajouté à la solution qui est ensuite agitée pendant 5 minutes. Après les 5 minutes d'agitation, un nouveau prélèvement de 50 μL de la solution est réalisé. Puis, 3 mL de TEOS sont ajoutés goutte à goutte (19 mL/h) avant que la solution soit agitée pendant 2 h à nouveau. Suite à ces 2 h d'agitation, un prélèvement de 50 μL est à nouveau effectué. Ces dernières étapes d'ajout d'ammoniaque, de prélèvement, d'ajout de TEOS et de prélèvement à nouveau sont répétées 3 fois au total avant que la solution finale soit diluée par 200 mL d'éthanol absolu pour stopper la réaction. Le protocole de cette synthèse est décrit par la figure 1.14.

Nous avons prélevé 50 μL de solution avant chacun des ajouts d'ammoniaque et de

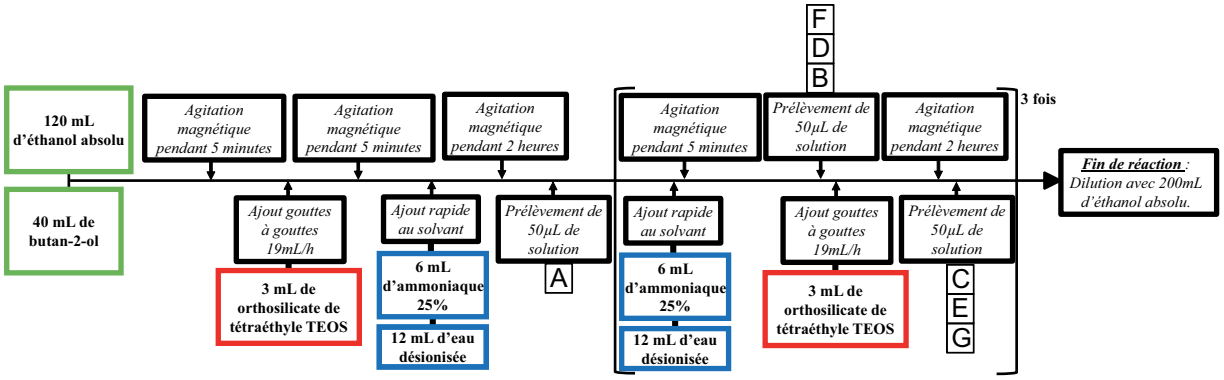

FIGURE 1.14 – Protocole de synthèse de billes de diamètre 600 nm : Ajout de catalyseur avant chaque ajout de réactif.

TEOS afin de contrôler la croissance des billes par mesures MEB. Les images MEB obtenues sont présentées sur la figure 1.15.

Les prélèvements effectués après chaque ajout d'ammoniaque précédant l'ajout de TEOS montrent que le diamètre des billes n'évolue pas entre ces deux instants mais qu'un halo moléculaire se forme tout autour des billes (voir figure 1.15-B). Ces halos montrent que l'ajout d'ammoniaque favorise la condensation des molécules de TEOS restantes favorisant ainsi la croissance des billes et ce également après ajout de TEOS.

Les mesures des diamètres des billes sont résumées dans le tableau 1.16 et elles montrent que cette synthèse nous a permis la réalisation de nanoparticules présentant une dispersion en taille estimée de 1 à 1,5% et de diamètre maximum avoisinant 650 nm (voir figure 1.15). Cependant, la plupart des particules de 650 nm de diamètre sont de forme légèrement allongée (diamètre de 620 nm dans une direction et de 650 nm dans l'autre). Ces formes allongées peuvent apporter du désordre dans les monocouches et donc dans les opales. Ne pouvant être séparées par centrifugation des billes parfaitement sphériques de par leurs tailles et leurs poids très similaires, les billes de 650 nm n'ont pas pu être utilisées dans le cadre de la réalisation de mode de défaut. Le diamètre maximal des billes de silice pouvant être utilisé dans la réalisation d'opales ou de défaut est donc de 560 nm.

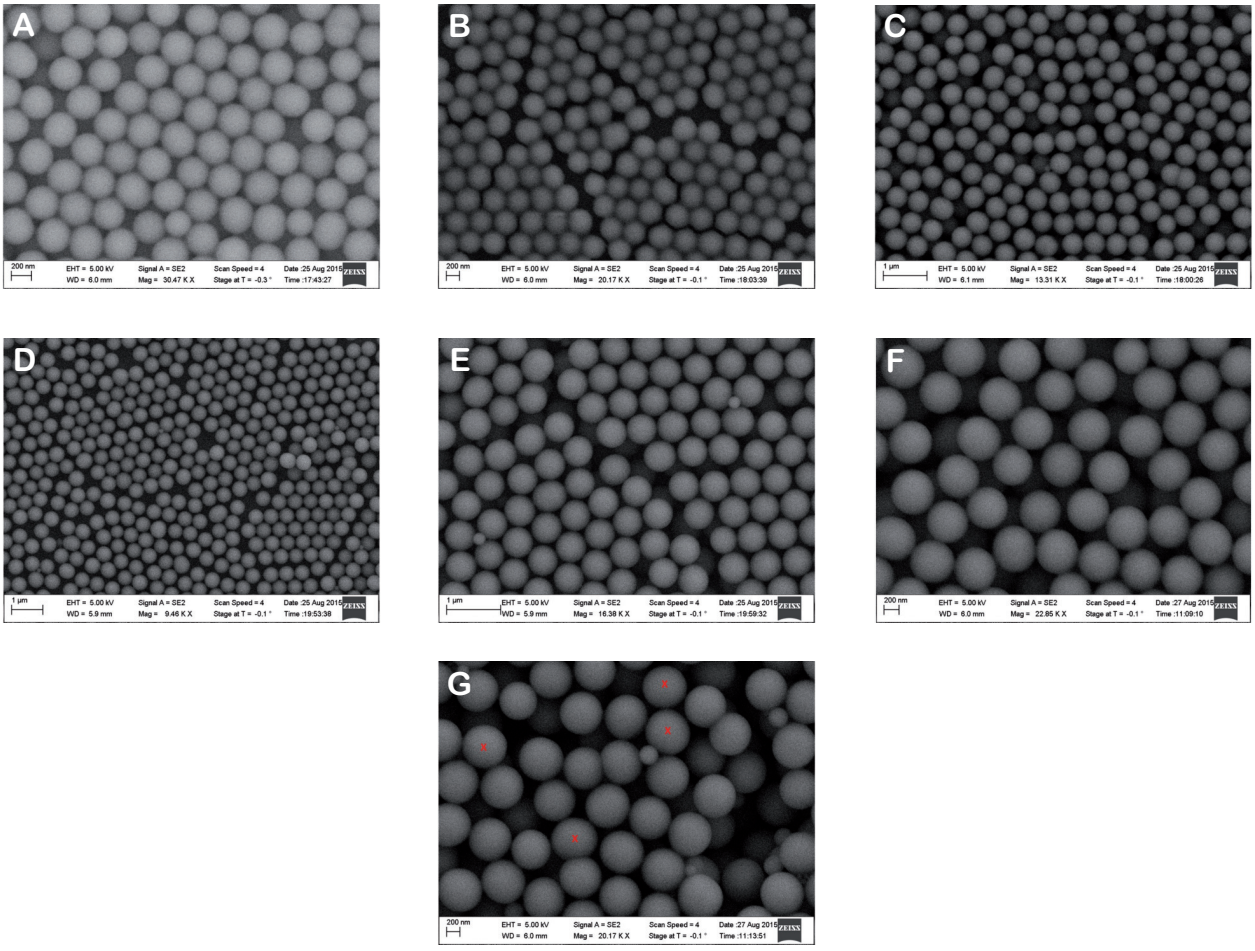

FIGURE 1.15 – Images MEB des billes synthétisées après chaque ajout d'ammoniaque et de TEOS : A- Synthèse initiale : mélange de solvants alcooliques (120 mL d'éthanol et 40 mL de butan-2-ol) à 3 mL de réactif TEOS ajoutés au goutte à goutte (19 mL/h) agité pendant 5 minutes avant catalyse de la réaction de condensation par ajout d'ammoniaque (6 mL d'ammoniaque 25% et 12 mL d'eau désionisée) avant agitation de la solution pendant 2 heures : $D = 350$ nm, B- 5 minutes après 1er ajout d'ammoniaque : $D = 350$ nm, C- 2 heures après 1er ajout de TEOS : $D = 470$ nm, D- 5 minutes après 2me ajout d'ammoniaque : $D = 470$ nm, E- 2 heures après 2me ajout de TEOS : $D = 560$ nm, F- 5 minutes après 3me ajout d'ammoniaque : $D = 560$ nm et G- 2 heures après 3me ajout de TEOS : $D = 650$ nm.

Volume de TEOS total (mL)	Volume d'ammoniac total (mL)	Diamètre moyen des billes (nm)
3	6	350
3	12	350
6	12	470
6	18	470
9	18	560
9	24	560
12	24	650

FIGURE 1.16 – Résultats de l'ajout d'ammoniaque avant chaque ajout de TEOS.

1.2.3 Rôle de la durée de l'étape d'hydrolyse.

Dans un second temps, nous avons étudié l'influence de la durée de la réaction d'hydrolyse sur le diamètre des billes. Pour la même quantité de réactifs et catalyseur, si la formation de noyaux est favorisée plus longtemps, c'est-à-dire si le temps entre l'introduction du TEOS et celle de l'ammoniaque est plus long (hydrolyse plus longue), il reste moins de TEOS pour l'étape de croissance et les billes formées sont plus petites. Nous avons donc fait varier le temps entre l'ajout de TEOS et l'ajout d'ammoniaque. La synthèse suit le protocole suivant : 3 mL de TEOS sont ajoutés au goutte à goutte (19 mL/h) à un mélange de 120 mL d'éthanol et 40mL de butan-2-ol. Cette solution est agitée pendant un temps donné t avant que la réaction de condensation soit catalysée par un mélange de 6 mL d'ammoniaque et de 12 mL d'eau désionisée. L'ensemble est mélangé pendant 2 h avant qu'un prélèvement de 50 μL soit réalisé afin de déterminer, par imagerie MEB, le diamètre des billes obtenues et que la réaction soit stoppée avec 200 mL d'éthanol. Ce protocole est décrit dans la figure 1.17.

Les images MEB réalisées à partir des dépôts sur lames de verre des prélèvements réalisés en fin de synthèse et présentées en figure 1.18 nous montrent que plus la durée d'hydrolyse avant l'ajout de catalyseur est grand, plus le diamètre des billes est petit. Ainsi, à partir de cette synthèse avec différentes durées d'hydrolyse, nous avons réalisé des billes de différentes tailles comprises entre 160 et 400 nm et présentant une dispersion en taille comprise entre 1 et 3% (voir tableau 1.19).

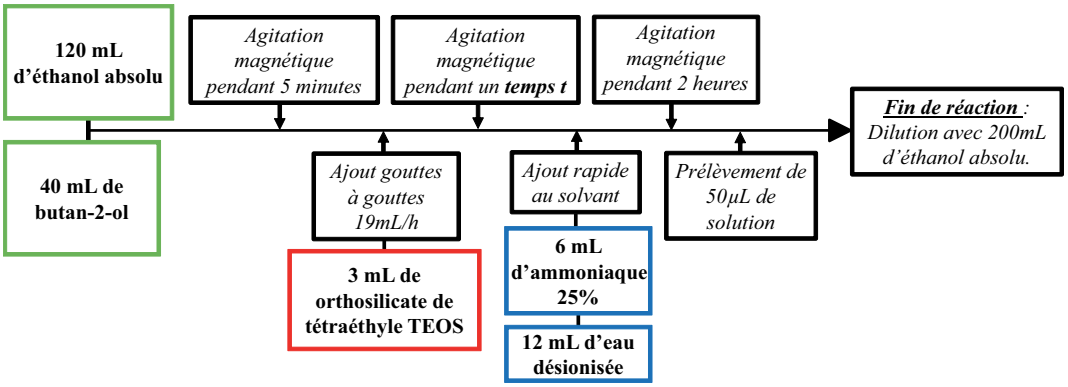

FIGURE 1.17 – Protocole de l'étude de l'influence de la durée de réaction d'hydrolyse avant ajout de catalyseur sur le diamètre des billes.

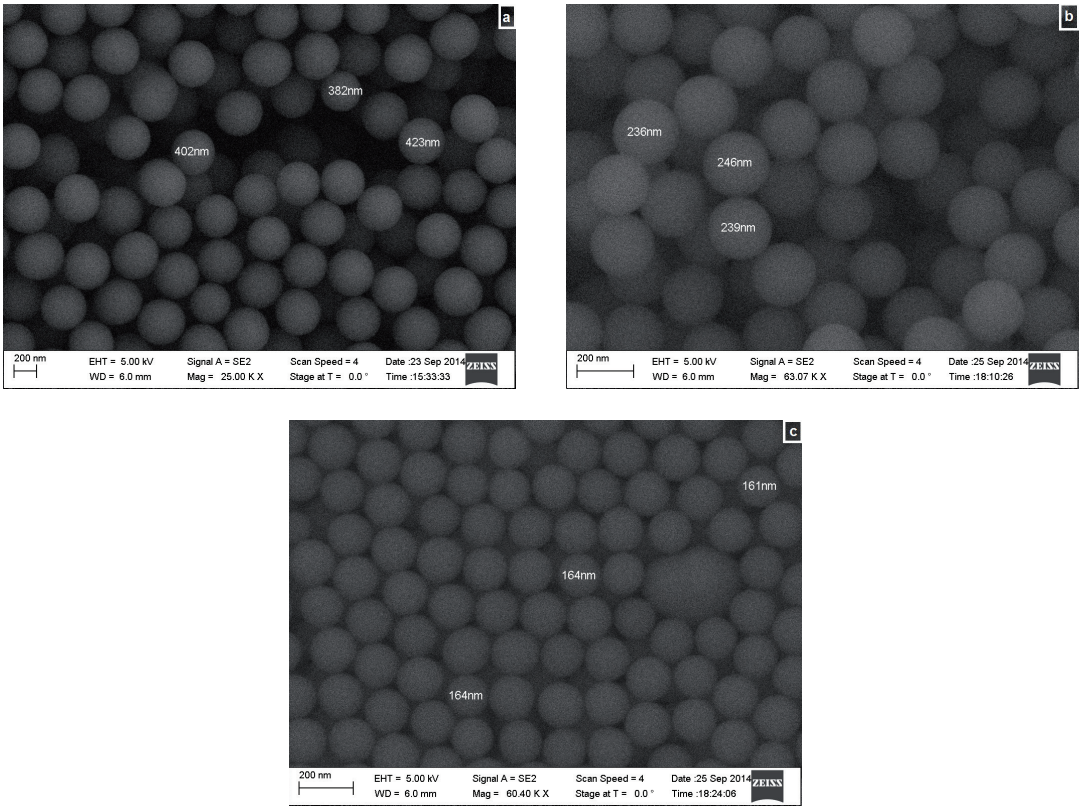

FIGURE 1.18 – Images MEB des billes synthétisées avec différentes durées d'hydrolyse : a- 3 minutes : $D = 400$ nm, b- 10 minutes : $D = 240$ nm et c- 15 minutes : $D = 160$ nm.

Temps d'attente avant ajout d'ammoniaque (min)	Diamètre moyen des billes (nm)
3	400
10	240
15	160

FIGURE 1.19 – Diamètres des billes en fonction du temps de réaction d'hydrolyse.

Pour conclure cette partie, nous n'avons pas réussi à synthétiser des billes monodisperses de diamètre égal ou supérieur à 600 nm. Les particules formées avec un diamètre supérieur à 560 nm sont, soit agrégées par un début de formation de gel, soit de formes allongées non sphériques ce qui perturberait l'organisation de tout cristal photonique composé de ces particules. Cependant nous avons réussi à synthétiser des billes de silice de différents diamètres allant de 160 nm à 560 nm avec une dispersion en taille maximale de 3%. Les opales sur lesquelles nous avons travaillé dans cette thèse sont associées à des nanocristaux émettant à 705 nm, il faut donc que la bande de réflectivité spéculaire des opales présente un maximum de réflectivité à 705 nm pour un angle d'observation compris entre 15 et 80° (c'est-à-dire sur la plage angulaire accessible avec le montage goniométrique utilisé). Les billes majoritairement utilisées pour la réalisation des opales dans cette thèse sont donc de diamètre égal à 343 nm.

1.3 Synthèse des opales

1.3.1 Introduction sur les méthodes de synthèse d'opales directes.

Comme expliqué dans l'introduction de ce chapitre, les opales sont composées de billes nanométriques organisées en un réseau cristallin pouvant être cubique faces centrées, hexagonal compact ou un mélange des deux. Il existe diverses méthodes de synthèse par auto-organisation pour les réaliser, les trois principales étant brièvement décrites au début de ce paragraphe. [8]

La première méthode employée en laboratoire s'appuie sur un phénomène naturel : la gravité. Cette synthèse par sédimentation consiste en l'immobilisation d'une solution colloïdale de nanosphères permettant ainsi progressivement le dépôt par gravité et l'auto-organisation des billes au fond du récipient (voir figure 1.20 a). [41] [42] Cette méthode permet l'obtention d'opales d'organisation cristallographique majoritairement cubique faces centrées [43] [8] pouvant être très épaisses mais elle ne permet pas le contrôle du nombre de couches de billes déposées. L'opale obtenue est alors composée de nombreux monodomaines [43] [8] et présente de nombreuses craquelures (voir figure 1.20 b).

La deuxième méthode développée en laboratoire est la synthèse par dépôt de mono-

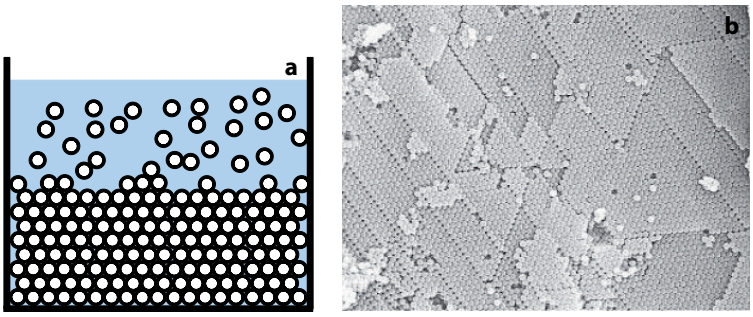

FIGURE 1.20 – a- Schéma de principe de synthèse d'opale par sédimentation. b- Image MEB d'une opale synthétisée par sédimentation. [43]

couches utilisant la technique de Langmuir-Blodgett. [44] [45] Cette méthode consiste à déposer sur un substrat de verre des nanoparticules de silice auto-organisées en monocouche à l'interface eau/air d'une cuve remplie d'eau. Pour cela, il faut dans un premier temps fonctionnaliser les billes pour augmenter leur tension de surface et ainsi les rendre suffisamment hydrophobes pour qu'elles se placent à l'interface air/eau. Les billes sont ensuite comprimées à l'aide de barrières jusqu'à ce qu'une pression de surface limite soit atteinte afin qu'elles s'auto-organisent en une monocouche. Un substrat plan vient ensuite transpercer verticalement la monocouche de façon à ce que cette dernière se dépose progressivement sur le substrat (voir figure 1.21 a) puis cette opération est répétée pour chaque couche de l'opale jusqu'à l'obtention du nombre de couches souhaité. [46] Cette technique présente l'avantage de contrôler parfaitement le nombre de couches composant l'opale, celle-ci étant déposées une par une, mais présente le plus souvent un mélange des deux organisations cristallographiques. [47]

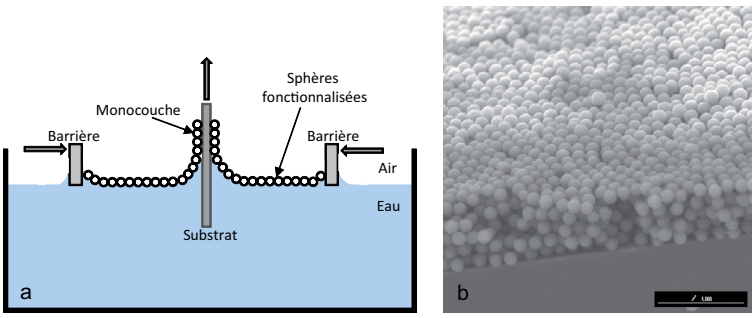

FIGURE 1.21 – a- Schéma de principe de synthèse d'opale par dépôt Langmuir-Blodgett. b- Image MEB d'une opale synthétisée avec 5 monocouches de billes de silice de 1,1 μm de diamètre déposées par Langmuir-Blodgett. [48]

Cette méthode peut également être utilisée pour la réalisation de défaut planaire en déposant une couche de billes différentes entre deux opales réalisées par convection. Notre équipe collabore d'ailleurs avec celle de Michel Goldmann et Marie-Claude Fauré de l'INSP, spécialistes des dépôts par Langmuir-Blodgett.

La méthode employée tout au long de cette thèse est la méthode dite par convection. Cette méthode fût développée par Dimitrov et Nagayama en 1996 dans le cas de particules de polystyrène. [49] Elle fût ensuite adaptée à la synthèse de cristaux à 3 dimensions de billes de silice par Jiang et al. en 1999. [50] Pour cette synthèse, un substrat de verre plan est placé, avec un angle d'inclinaison θ par rapport à la verticale, dans une solution colloïdale de billes de silice de concentration donnée. La solution est placée sur une plaque chauffante à une température T, légèrement supérieure à la température ambiante, permettant ainsi un gradient de température le long du récipient et donc un flux constant du solvant par convection. [51] Le solvant de la solution colloïdale forme un ménisque sur la surface du substrat et les billes forment progressivement une opale sur le substrat, emportées par la convection du solvant et déposées par capillarité le long du ménisque (voir figure 1.22). Le solvant s'évapore progressivement ce qui permet le dépôt d'un cristal photonique sur tout le substrat. Cette méthode permet la réalisation d'opales d'organisation cristallographique cubique faces centrées, composées de monodomaines hexagonaux de plusieurs centaines de μm et d'épaisseurs graduelles avec une augmentation du nombre de couches en descendant sur le substrat. De la qualité cristallographique supérieure de ces opales découle d'excellentes propriétés optiques comme ont pu le démontrer Galisteo-Lopez et al. [52]

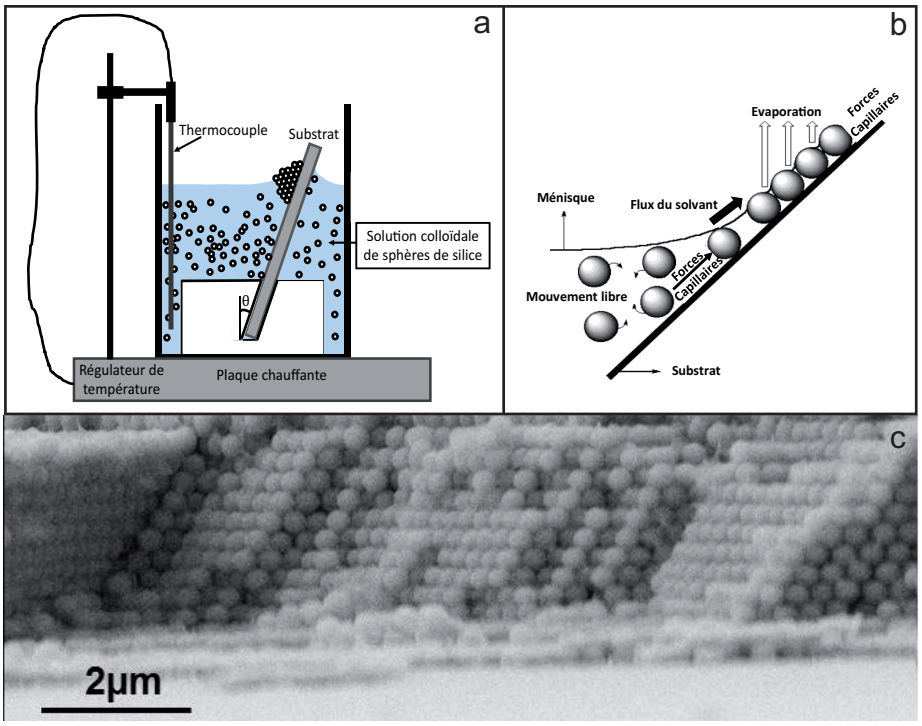

FIGURE 1.22 – a- Schéma de principe de synthèse d'opale par convection. b- Détail du ménisque lors du dépôt d'une opale par convection. c- Image MEB d'une opale réalisée par convection à partir de billes de silice de 343 nm de diamètre.

Les paragraphes suivants décrivent les synthèses d'opales par convection, réalisées au cours de cette thèse. Notre objectif est de fabriquer des échantillons suffisament épais et bien organisés pour présenter des coefficients de réflexion élevés (quelques dizaines de %) aux longueurs d'onde incluses dans le visible, et ce, sur des surfaces centimétriques. Après avoir présenté le montage expérimental de spectroscopie en réflexion résolue en angle permettant de caractériser optiquement les opales, nous détaillerons l'optimisation des paramètres, en l'occurence l'angle avec lequel le substrat est immergé dans la solution colloïdale et la concentration de la solution, permettant de remplir ces objectifs pour des opales synthétisées à partir de billes de 343 nm et de 240 nm de diamètre.

1.3.2 Caractérisation par mesures de réflectivité spéculaire.

Les opales présentent une bande interdite photonique incomplète qui dépend de l'angle avec lequel l'échantillon est éclairé ou la lumière réfléchie collectée. Nous pouvons donc mettre en évidence les propriétés de cristal photonique des opales par spectroscopie en réflexion spéculaire en faisant varier l'angle entre le faisceau incident et l'échantillon (alors

égal à l'angle de collection).

Dispositif expérimental.

Pour caractériser les propriétés optiques des opales, nous réalisons donc des mesures de réflectivité à l'aide d'un goniomètre en géométrie spéculaire dont le dispositif expérimental peut être schématisé de la façon suivante (figure 1.23) :

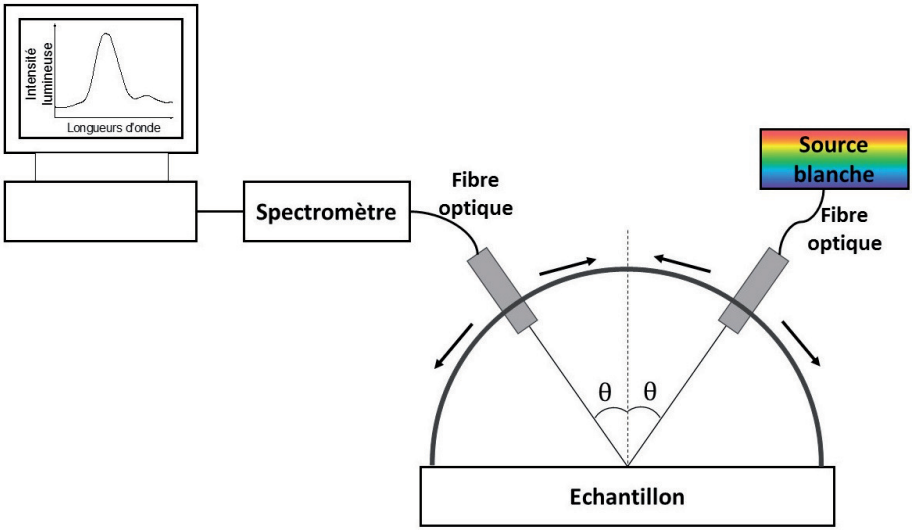

FIGURE 1.23 – Schéma de principe du goniomètre monté en géométrie spéculaire.

Il est composé d'un faisceau incident et d'un système de détection pouvant être placés au même angle d'inclinaison par rapport à la direction normale à l'échantillon. Ces deux éléments présentent les caractéristiques suivantes :

- Faisceau incident sur l'échantillon : il résulte d'une source laser blanche produite par un laser Nd :YAG nanoseconde, centré à 1086 nm et couplé à une fibre photonique. Ce faisceau est couplé à une fibre optique de diamètre de coeur 600 μm et d'ouverture numérique de 0,22. Cette fibre optique est placée sur un support rotatif permettant de sélectionner manuellement l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la normale à l'échantillon. Le faisceau sortant de cette fibre est collimaté par une lentille de focale 2 mm. Le faisceau collimaté présente un diamètre de 1,5 mm pouvant être réduit à 1 mm par un diaphragme positionné après le collimateur. Le faisceau incident n'étant pas polarisé, la lumière réfléchie contient les composantes de polarisation s et p.

-Collection du faisceau réfléchi : il est collecté par une fibre optique symétrique à la

première (également avec collimateur) et couplée à un spectromètre à capteur CCD de résolution $\Delta\lambda = 1{,}5$ nm. Cette fibre est placée sur un support rotatif et motorisé permettant un déplacement précis de l'angle de collection par rapport à la normale de l'échantillon. La résolution angulaire du dispositif est de l'ordre de 1°.

L'échantillon est placé sur un support réglable en hauteur et en angle de façon à se placer en conditions de mesure spéculaire. Le diamètre du faisceau lumineux sur l'échantillon est d'environ 1 mm ce qui permet de réaliser des mesures de la réflectivité sur une zone homogène. Toutes nos mesures sont normalisées par une mesure directe du spectre du laser réalisée en disposant les deux bras (faisceau incident et collection) face à face. Ceci permet de s'affranchir du spectre de la source, de la bande passante de toutes les optiques et de la réponse spectrale du détecteur pour n'obtenir que le coefficient de réflexion relatif de l'opale. Nos mesures sont réalisées en balayant différents angles allant de 15° (à cause de l'encombrement des deux bras nous ne pouvons mesurer à des angles plus petits) à 80°.

Loi de Bragg et interférences constructives : détermination de l'indice effectif et du diamètre des billes.

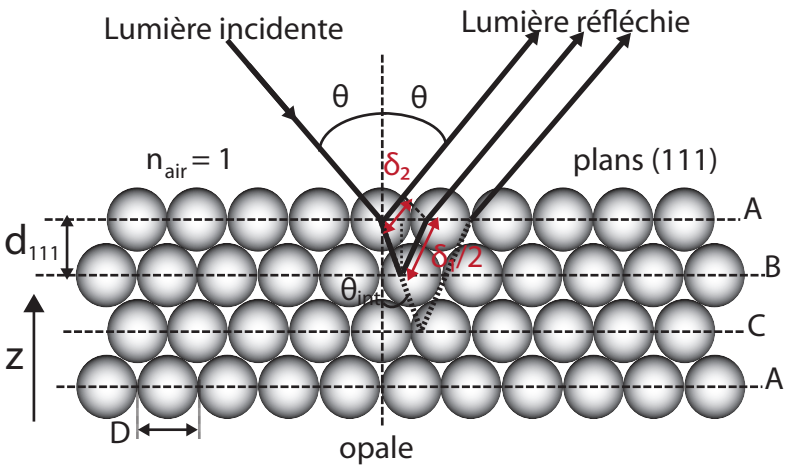

FIGURE 1.24 – Schéma représentatif de la diffraction de Bragg dans l'opale. [15]

La théorie de Bragg décrit la diffraction de la lumière (voir figure 1.24). En s'appuyant sur cette théorie, nous pouvons modéliser nos opales comme un agencement périodique dans la direction z (soit dans la direction ABCABC du cristal cfc) de couches infinies dans le plan (xy). Dans ce modèle, l'opale est considérée comme un milieu homogène

d'indice effectif $n_{eff} = \sqrt{f \times n_{bille}^2 + (1-f) \times n_{air}^2}$ où f est le facteur de remplissage de l'opale, égal à 0.74 dans le cas d'une structure compacte, n_{bille}, l'indice optique des billes de silice et n_{air}, l'indice de l'air ($n_{air} = 1$). La distance entre les différentes couches et donc entre les différents plans de diffraction de l'opale est définie par $d_{111} = \sqrt{\frac{2}{3}}D$ où D correspond au diamètre des billes de l'opale. Chacune des couches de billes agit comme un miroir partiellement réfléchissant, c'est-à-dire qu'une partie de la lumière incidente est réfléchie par la première couche et le reste est réfracté en direction de la seconde couche selon l'angle θ_{int} donné par la loi de Snell-Descartes : $n_{air} sin\theta = n_{eff} sin\theta_{int}$. Les faisceaux réfléchis par chacune des couches interfèrent constructivement ce qui produit l'apparition d'un pic de réflexion dont la position spectrale du maximum (λ_{max}) est dépendante de θ. Ainsi, il est possible d'écrire la loi de Bragg de notre système de la façon suivante :

$$\lambda_{max} = 2\sqrt{\tfrac{2}{3}}D\sqrt{n_{eff}^2 - sin^2\theta}$$

Ce modèle nous permet de déterminer, à partir des spectres de réflectivité spéculaire de l'opale, certains paramètres importants de cette dernière. En effet, la position du pic de réflectivité de l'opale étant liée à l'angle d'incidence (voir figure 1.25 a), lorsque la position du maximum du pic λ_{max} est tracée en fonction de l'angle d'incidence θ, son ajustement par la loi de Bragg (voir figure 1.25 b) permet de déduire le diamètre moyen des billes (D) et l'indice effectif de l'opale (n_{eff}). [14]

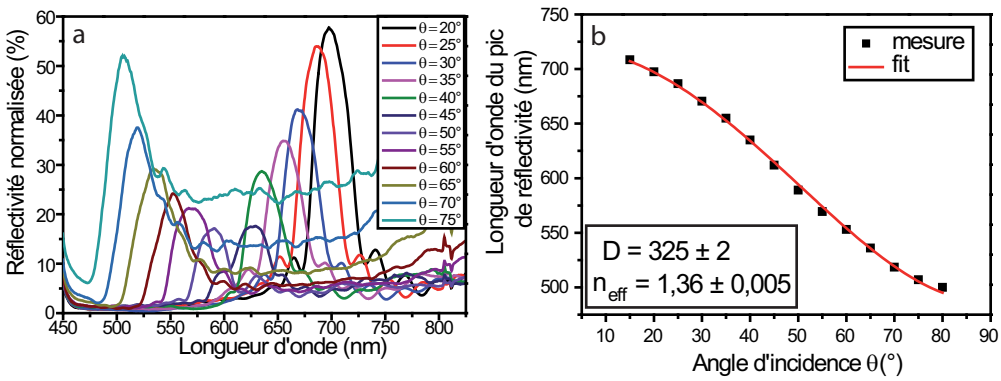

FIGURE 1.25 – a- Spectres de réflexion spéculaire d'une opale de billes de silice de 343 nm de diamètre réalisée par convection à différents angles. b- Position du maximum des pics de réflexion en fonction de l'angle (carrés noirs) et fit par l'équation de Bragg avec $D = 325\ nm$ et $n_{eff} = 1,36$ (courbe rouge).

Cet ajustement se basant sur un modèle unidimensionnel, il ne prend pas en compte les effets provenant des autres plans de la structure cfc et ne permet pas la détermination d'une valeur exacte du diamètre des billes et de l'indice effectif des opales, mais seulement leur estimation. [53]

Valeur du coefficient de réflexion : épaisseur de l'opale et qualité de l'empilement.

L'amplitude (valeur du coefficient de réflexion au maximum du pic) et la largeur du pic de réflectivité sont directement liées au phénomène d'interférences entre les ondes réfléchies par les différents plans de l'opale. Ces deux grandeurs fournissent donc des informations sur le nombre de plans (donc de couches de billes de l'opale) contribuant aux interférences constructives ainsi que sur la régularité de l'empilement des plans, et donc sur la présence d'éventuels défauts. Plus précisement, pour nos opales (composées de billes de silice d'environ 300 nm de diamètre), l'amplitude du pic augmente (et donc sa largeur diminue) avec le nombre de couches jusqu'à environ 17 couches, valeur pour laquelle l'opale peut être considérée comme étant d'épaisseur infinie. Ceci est illustré par les simulations réalisées avec le logiciel MEEP par Phan Ngoc Hong pendant sa thèse (voir figures 1.26 et 1.27). [15]. En pratique, nos échantillons présentent typiquement un coefficient de réflexion de 50% à 20°, pouvant atteindre 70% pour les meilleurs.

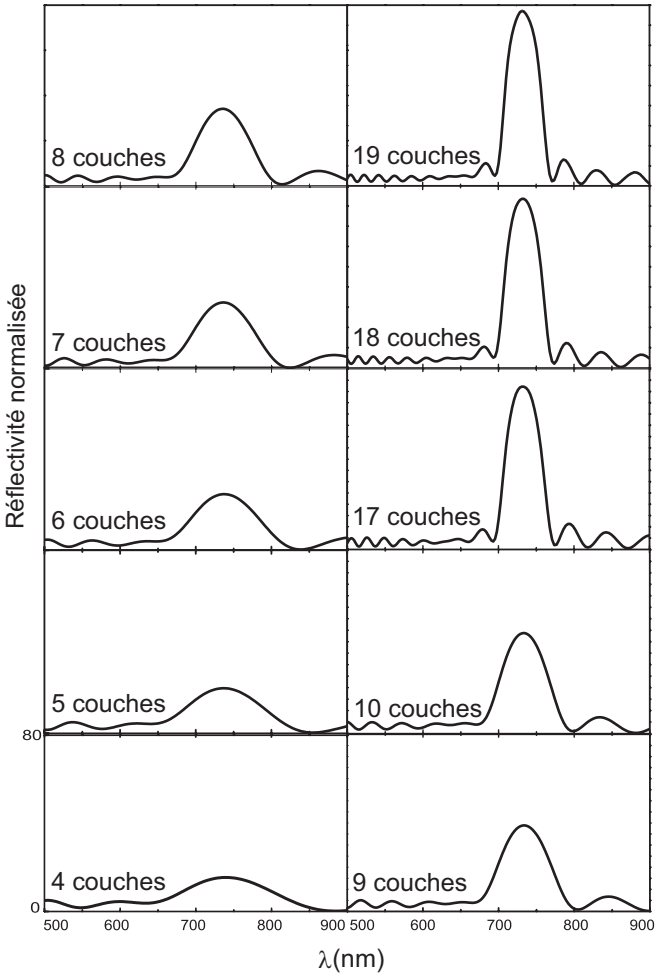

FIGURE 1.26 – Spectres simulés de la réflectivité spéculaire à 0° d'une opale pour différents nombres de couches de billes. L'opale est composée de billes de silice de 363 nm et d'indice 1,32 déposées sur un substrat de verre. [15]

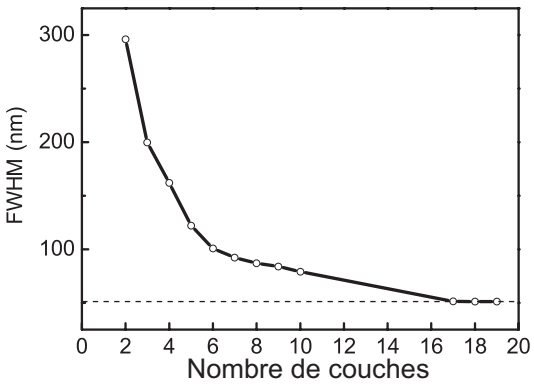

FIGURE 1.27 – Largeurs à mi-hauteur des pics de réflectivité spéculaire simulés (à 0°) d'une opale de billes de silice de 363 nm et d'indice 1,32 pour différents nombres de couches de billes.

Franges de Fabry-Perot : détermination optique de l'épaisseur de l'opale.

Pour déterminer optiquement l'épaisseur d'une opale, il est possible d'utiliser les franges de Fabry-Perot. Elles correspondent aux oscillations présentes de par et d'autre des pics de Bragg sur les spectres de réflectivité spéculaire. Elles résultent des interférences constructives des ondes réfléchies par les deux interfaces de l'opale, c'est-à-dire par l'interface air/opale et l'interface opale/verre. La figure 1.28-a présente le mécanisme de formation de ces franges. Dans ce schéma, l'opale est modélisée par un milieu homogène d'épaisseur e et d'indice optique n_{eff}. Le faisceau incident est dirigé sur cette opale avec un angle θ par rapport à la normale au plan de l'opale. θ_{int} est l'angle du faisceau réfracté par rapport à la normale à l'intérieur de l'opale. La différence de marche δ entre les ondes réfléchies aux deux interfaces s'écrit :

$$\delta = \delta_1 - \delta_2$$

avec

$$\delta_1 = 2\frac{e \times n_{eff}}{cos(\theta_{int})}$$
$$\delta_2 = 2 \times e \times n_{eff} \times tan(\theta_{int}) sin(\theta_{int})$$

soit

$$\delta = 2 \times e \times n_{eff} \times cos(\theta_{int})$$

La condition d'interférences constructives $\delta = m\lambda_m$ où m est l'ordre d'interférence (voir figure 1.28-b) s'écrit donc ($sin\theta = n_{eff} \times sin\theta_{int}$) :

$$m\lambda_m = 2 \times e \times n_{eff} cos(\theta_{int}) = 2 \times e\sqrt{n_{eff}^2 - sin^2(\theta)}$$

λ_m^{-1} varie donc linéairement en fonction de l'ordre d'interférence m et le calcul du coefficient directeur de cette droite permet de déterminer l'épaisseur e de l'opale. Par exemple, la figure 1.28-c représente les valeurs de λ_m^{-1} en fonction de m pour différents angles : $\theta = 20°$ (losanges), $\theta = 30°$ (carrés) et $\theta = 55°$ (disques). Le calcul du coefficient directeur a des droites passant par ces points permet de déduire avec la relation $e = (2 \times a\sqrt{n_{eff}^2 - sin^2(\theta)})^{-1}$ la valeur de l'épaisseur de l'opale. [54]

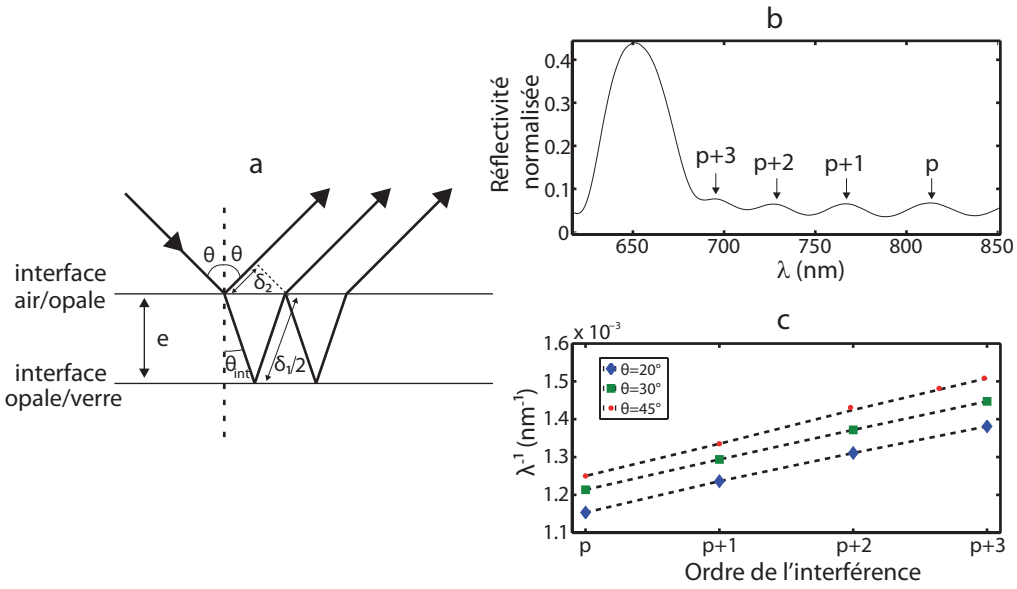

FIGURE 1.28 – a- Schéma illustrant le mécanisme de formation des franges de Fabry-Pérot dans les spectres spéculaires mesurés sur une opale. La mesure de l'interfrange permet de déterminer l'épaisseur e de l'opale. b- Spectre de réflexion mesuré à $\theta = 20°$. Les flèches indiquent la position des franges brillantes et leur associent un ordre d'interférence m. (Nous attribuons à la première frange à droite du pic principal l'ordre d'interférence $m = p$ où p est un entier.) c- Courbes représentant la position des franges brillantes en nombre d'onde en fonction de l'ordre d'interférence m, pour les angles $\theta = 20°$ (losanges), 30° (carrés) et 55° (disques). Le calcul de la pente de ces droites permet de déterminer l'épaisseur de l'opale. [54]

Si nous connaissons l'épaisseur de l'opale et le diamètre des billes, il est alors possible de déterminer le nombre de couches de billes composant cette opale.

1.3.3 Synthèse d'opales à partir de billes de 343 nm de diamètre.

Ce paragraphe est dédié à la réalisation des opales et à l'optimisation des différents paramètres permettant de synthétiser des échantillons homogènes et bien organisés. Il débute par des considérations générales sur les conditions de synthèse. Il décrit ensuite comment, partant des paramètres utilisés par Phan Ngoc Hong pendant sa thèse, nous avons adapté la méthode de synthèse pour améliorer la qualité des opales.

Préparation des solutions de billes de silice pour la synthèse d'opales

Afin de contrôler la synthèse des opales par convection, et notamment leur épaisseur, il est important de connaître la concentration en billes de silice de la solution utilisée. Après leur synthèse, les billes sont dans un premier temps rincées à l'éthanol puis, après sédimentation (les billes sont plus facilement manipulables lorsqu'elles sont regroupées), elles sont séchées à l'air libre. Une fois sèches, elles sont pesées puis mises en solution dans un volume calculé d'éthanol absolu de façon à connaître exactement la concentration massique de la solution. Celle-ci esr placée sous ultrasons pendant au moins 48 heures pour que les nanobilles se redispersent.

Environnement de dépôt des opales

Pour que l'évaporation et la convection du solvant soient reproductibles et ainsi que les synthèses le soient également, il est important que l'hydrométrie environnante et la température soient contrôlées. De même, les vibrations environnantes doivent être soit prohibées soit contrôlées et identiques pour chaque synthèse afin d'éviter les dépôts de billes inhomogènes et désordonnés.

Synthèse d'opales basée sur la thèse de P.N. Hong.

Comme nos synthèses de billes de silice sont différentes de celles de la thèse de Phan Ngoc Hong [15], les billes obtenues sont de taille et de porosité différentes. Les synthèses d'opales demandent donc des ajustements des différents paramètres (la température, l'angle d'inclinaison du substrat et la concentration des solutions colloïdales de billes). Nous sommes partis des valeurs des paramètres établies par Phan Ngoc Hong pendant sa thèse [15] que nous avons ensuite optimisées pour augmenter la réflectivité et l'homogénéité des échantillons. Les conditions expérimentales de départ sont : un substrat de verre d'une épaisseur de 1 mm nettoyé dans une solution piranha déposé avec un angle d'inclinaison de 10° par rapport à la verticale dans une solution de billes de concentration 1,5 % W/V pendant 24 h sur une plaque chauffante réglée à 25°C. Les opales obtenues présentent 3 parties distinctes (voir figures 1.29-1 et 1.29-3) : le haut de l'opale, correspondant de la partie du substrat située en haut du bécher, est relativement transparent et présente une réflectivité de l'ordre de 60% pour un angle d'observation de 20° et corres-

pond à 19 couches de billes, le milieu de l'opale est inhomogène et présente une réflectivité comprise entre 10 et 30% pour un angle d'observation de 20° et le bas de l'opale est très diffusant, sans doute dû à l'effet de sédimentation (partie de l'opale synthétisée en dernier) et présente une réflectivité maximale de 10% pour un angle d'observation de 20° (voir figure 1.29-2).

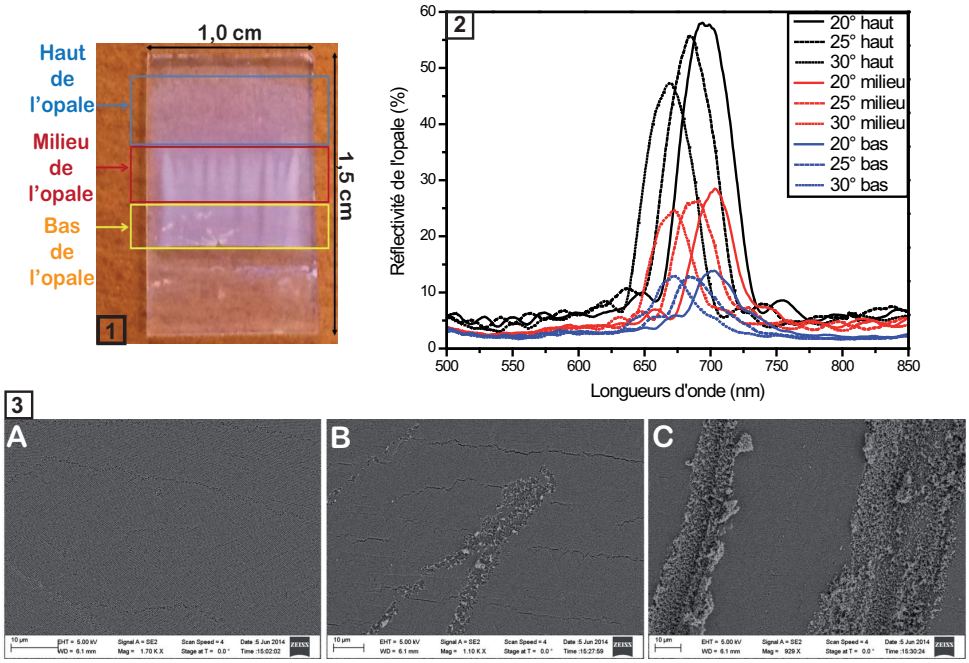

FIGURE 1.29 – 1- Photographie et représentation des 3 parties d'une opale réalisée sur un substrat de verre de 1 mm d'épaisseur déposé avec un angle d'inclinaison de 10° par rapport à la verticale dans une solution à une concentration de 1,5% W/V de billes de silice de 343 nm de diamètre à une température de 25°C. 2- Spectres de réflectivité de cette opale à différents angles dans les trois zones. 3- Images MEB de l'opale de chacune des 3 zones : A-haut (19 couches), B-milieu, C-bas de l'opale.

Optimisation de l'angle d'inclinaison du substrat.

De par l'inhomogénéité de l'échantillon, les zones sur lesquelles nous pouvons travailler sont relativement réduites. Cette inhomogénéité est en particulier rédibitoire pour synthétiser des opales inverses à partir de ces échantillons. Nous nous sommes donc concentrés dans un premier temps sur l'optimisation de l'angle d'inclinaison du substrat de verre. Nous avons réalisé des opales avec les paramètres initiaux (T=25°C, t=24 h, D=343 nm, C=1,5% W/V) et un angle d'inclinaison θ=30°. Les opales obtenues présentent 2 zones

(voir figures 1.30-1 et 1.30-3) : le haut de l'opale, qui contient 22 couches de billes, moins transparent que précédemment, présente une réflectivité de l'ordre de 30% à un angle d'observation de 20° et le bas de l'opale toujours très diffusant et peu réfléchissant présente une réflectivité inférieure à 5% pour un angle d'observation de 20° (voir figure 1.30-2).

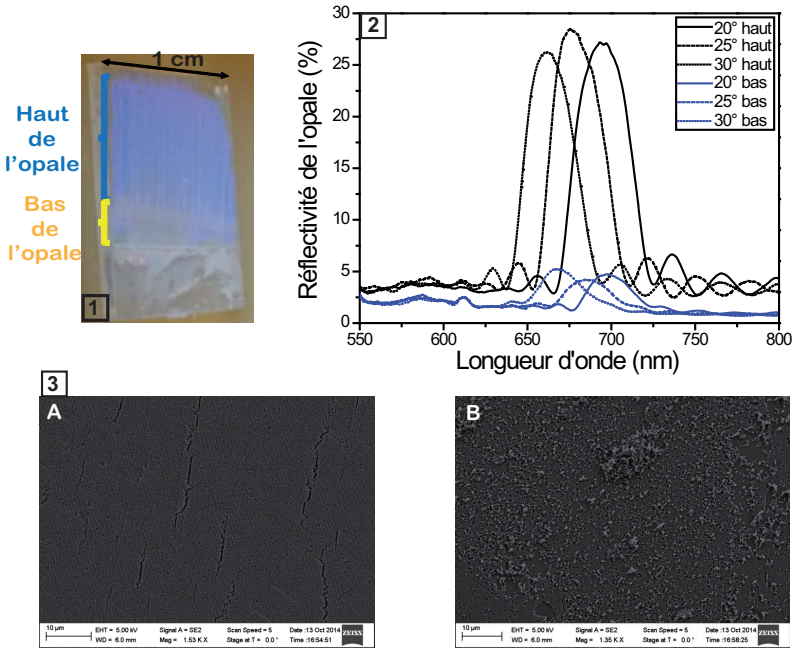

FIGURE 1.30 – 1- Photographie des 2 parties d'une opale réalisée sur un substrat de verre de 1 mm d'épaisseur déposé avec un angle d'inclinaison de 30° par rapport à la verticale dans une solution à une concentration de 1,5% W/V de billes de silice de 343 nm de diamètre à une température de 25°C. 2- Spectres de réflectivité de cette opale à différents angles dans les deux zones. 3- Images MEB de chacune des 2 zones : A-haut (22 couches) et B-bas de l'opale.

Nous avons donc réussi à augmenter l'homogénéité de l'opale mais, au détriment de la réflectivité.

Optimisation de la concentration de la solution de billes de silice.

Une autre alternative pour augmenter la réflectivité consiste à augmenter la concentration en billes de silice de la solution de départ. Nous avons donc réalisé des opales à partir d'une solution de billes concentrée à 2% W/V en conservant les autres paramètres, soit : θ= 30° , T=25°C, t=24h et D=343 nm. Les opales obtenues alors sont composées de 2 zones distinctes (voir figure 1.31-1) avec une réflectivité de l'ordre de 70% à un angle d'observation de 20° et un nombre de couches de billes de 26 en haut de l'opale alors que le bas présente une réflexion de 10% à un angle d'observation de 20° comme le montrent les spectres de réflectivité spéculaire présentés sur la figure 1.31-2.

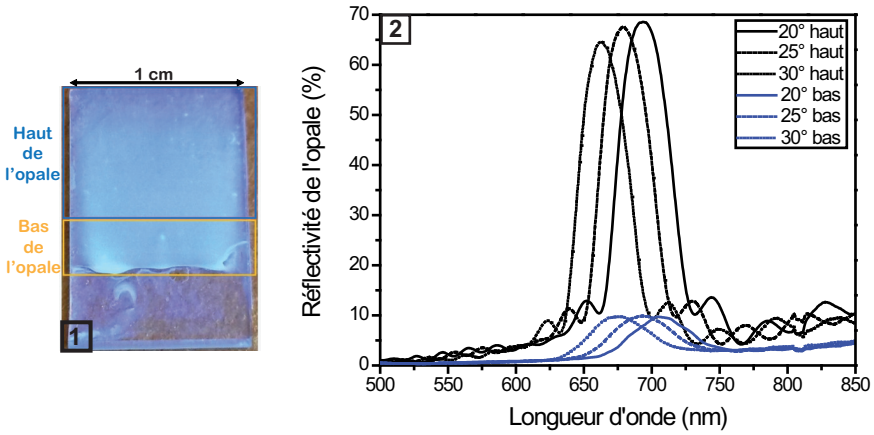

FIGURE 1.31 – 1- Photographie et représentation des 2 parties d'une opale réalisée sur un substrat de verre de 1 mm d'épaisseur déposé avec un angle d'inclinaison de 30° par rapport à la verticale dans une solution à une concentration de 2% W/V de billes de silice de 343 nm de diamètre à une température de 25°C. 2- Spectres de réflectivité de cette opale à différents angles sur les deux zones.

Nous avons donc réussi à agrandir la zone utile de l'opale tout en augmentant la réflectivité et ainsi obtenir des opales de billes de 343 nm de diamètre de grande réflectivité et homogènes sur des surfaces centimétriques. Ces opales seront utilisées dans la suite, d'une part, pour manipuler l'émission de nanocristaux fluorescents, d'autre part, pour réaliser des opales inverses.

1.3.4 Synthèse d'opales à partir de billes de 240 nm de diamètre.

Dans le but de réaliser des opales inverses présentant une bande interdite dans le visible en solution, nous nous sommes également intéressés à la synthèse d'opales de billes de 240 nm. De la même façon que pour les billes de 343 nm, nous avons commencé notre étude avec les paramètres suivants : C = 1,5% W/V de concentration en billes de silice de 240 nm de diamètre, T=25°C, θ=10° sur un substrat de verre de 1 mm d'épaisseur.

Les opales obtenues sont composées de 2 zones dont la zone du haut (voir figure 1.32-1) présente une réflectivité d'environ 50% pour un angle de 20° et à une longueur d'onde de 550 nm (voir figure 1.32-2). Ces opales présentent une grande homogénéité et une réflectivité proche de 50%, elles peuvent donc tout à fait être utilisées pour la réalisation d'opales inverses en polymère à empreintes moléculaires.

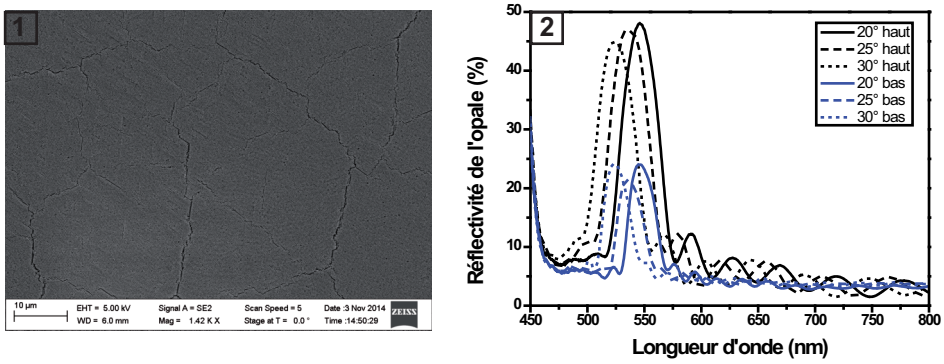

FIGURE 1.32 – 1- Image MEB du haut d'une opale réalisée sur un substrat de verre de 1 mm d'épaisseur déposé avec un angle d'inclinaison de 10° par rapport à la verticale dans une solution à une concentration de 1,5% W/V de billes de silice de 240 nm de diamètre à une température de 25°C. 2- Spectres de réflectivité de cette opale à différents angles sur les deux zones.

Nous avons donc démontré dans cette partie qu'il était possible de synthétiser des opales de billes de silice de 343 nm de diamètre homogènes (2 zones différentes dont une majoritaire) présentant une réflectivité pouvant aller jusqu'à 70% pour un angle de 20°. Ces opales présentent des bandes de réflectivité dont les maxima se trouvent entre 705 nm et 500 nm pour des angles allant de 15 à 80°. Elles couvrent donc une grande gamme de longueurs d'onde du visible, ce qui permet de les coupler avec de nombreux nanocristaux semiconducteurs fluorescents. Nous avons également synthétisé des opales de 240 nm

présentant une réflectivité de 50% qui pourront être utilisées, comme les précédentes, dans la réalisation d'opales inverses.

Les opales, directes ou inverses, permettent de manipuler les propriétés de la lumière de par l'existence de bandes interdites à la propagation des photons. Leur effet sur des fluorophores va donc être d'inhiber l'émission pour certaines longueurs d'onde et à certains angles. Afin, au contraire, de favoriser l'émission, il peut être intéressant de créer une bande passante à l'intérieur de la bande interdite en faisant apparaître une rupture de périodicité du cristal photonique. Un autre effet de cette bande passante est de fournir un signal (en réflexion ou en émission) plus fin spectralement ou angulairement que celui dû à la bande interdite, ce qui présente un intérêt notable pour résoudre angulairement l'émission de deux sources proches spectralement, par exemple. Une façon de réaliser cette rupture de périodicité est d'introduire un défaut planaire contrôlé entre deux opales, comme présenté dans le paragraphe suivant.

1.4 Réalisation de défauts planaires intégrés dans les opales

1.4.1 Introduction

La manipulation des propriétés optiques des cristaux photoniques, notamment par l'intégration de défauts contrôlés [55], est un sujet très étudié pour différentes applications. [56] Ces modifications du cristal permettent de créer une bande de fréquences permises à la propagation de la lumière aux longueurs d'onde normalement incluses dans la bande interdite photonique. [57]

Lorsque nous intègrons un défaut planaire dans un cristal photonique à trois dimensions en rompant la périodicité du cristal dans la direction perpendiculaire à ce plan, nous introduisons une bande passante à l'intérieur de la bande interdite sur toute la surface de l'échantillon. [58] [59] [60] Contrairement aux défauts ponctuels, ce genre de défaut présente l'avantage de ne pas exiger de connaissance précise de la zone où il est localisé puisqu'il est présent sur l'ensemble du cristal.

Le type de défaut que nous avons principalement étudié lors de cette thèse consiste à déposer une certaine épaisseur de silice entre deux opales (voir figure 1.33). Plus précisément, une première opale de billes de silice est recouverte de silice pulvérisée puis une deuxième opale est synthétisée dans les mêmes conditions et avec les mêmes paramètres que la première sur la couche de silice.

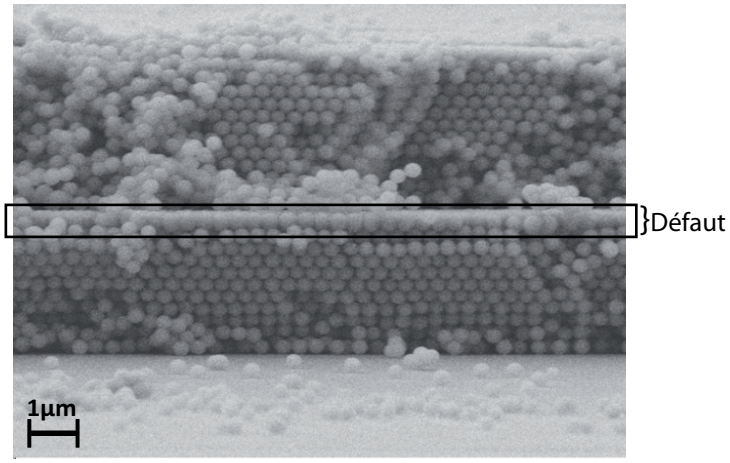

FIGURE 1.33 – Image MEB de la coupe d'une opale présentant un défaut planaire intégré en silice pulvérisée.

Ce type de défaut fût développé lors de la thèse de Phan Ngoc Hong et comme présenté dans l'article de Hong et al. [61], il modifie à la fois la taille du motif de répétition du cristal en allongeant les billes et l'indice optique du matériau, la silice déposée étant d'indice supérieur à celui des billes ($n_{billes} = 1,32$ et $n_{SiO_2} = 1,49$). Un choix judicieux des conditions de pulvérisation (détaillées dans la suite) fait que la silice se dépose préférentiellement aux sommets des billes de l'opale, transformant la couche supérieure de celle-ci en une couche d'ovoïdes (ou sphères "allongées"), permettant la conservation du réseau hexagonal dans le plan. Ce défaut présente l'avantage de permettre une bonne organisation de la seconde opale en conservant la structure dans le plan de la première, les billes de la première couche de la seconde opale se déposant dans les interstices de la première opale, qui sont conservés si l'épaisseur de silice déposée n'est pas trop importante.

La maîtrise de l'épaisseur de silice déposée permet de contrôler la position de la bande passante dans la bande interdite. Cette bande passante est caractérisée en même temps que la bande interdite par mesures de réflectivité. Sa signature est une diminution de la réflectivité centrée sur une certaine longueur d'onde incluse dans le pic de Bragg (voir

figure 1.34). Nous appelons cette diminution, mode de défaut. Pour que le mode de défaut ait le plus d'effet possible sur la propagation de la lumière, il doit être centré sur une longueur d'onde pour laquelle le coefficient de réflexion, sans mode de défaut, est élevé, c'est-à-dire au maximum du pic de Bragg.

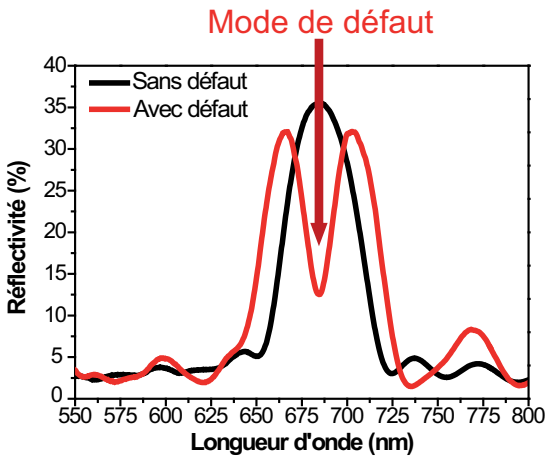

FIGURE 1.34 – Spectres de réflectivité mesurés à 20° sur des opales de 22 couches de billes de silice de 343 nm de diamètre sans défaut (noir) et avec un défaut en silice pulvérisée de 110 nm d'épaisseur déposé sur la 11ème couche (rouge).

1.4.2 Simulations de l'intégration d'un mode de défaut en silice pulvérisée.

Pour déterminer la valeur de l'épaisseur e de silice à déposer par pulvérisation sur nos opales, nous avons réalisé des simulations de la transmission de la lumière à travers une structure avec défaut en silice pulvérisée pour différentes épaisseurs de défaut. L'épaisseur e est définie comme la longueur du grand axe de la bille "allongée" à laquelle nous sous-trayons le diamètre D des billes de l'opale et est déterminée expérimentalement à partir des images MEB (voir figure 1.35). La transmission de la lumière blanche à travers ces structures peut être simulée en modélisant la structure avec la méthode Finite Difference Time Domain (FDTD) en utilisant le logiciel MEEP développée au MIT et disponible en libre accès. [62] Les programmes correspondants ont été développés par Phan Ngoc Hong durant sa thèse.

Expérimentalement, la couche de défaut est formée de billes allongées de deux indices différents. Or celles-ci ne peuvent pas être définies ainsi dans le programme. Pour repro-

duire le plus fidèlement possible le défaut, une monocouche de billes de même diamètre que les billes des opales D_1 mais d'indice égal à celui de la silice pulvérisée n_2 est insérée entre les deux opales (voir figure 1.36). Elle est positionnée de façon à ce que la distance entre le haut des billes de la couche supérieure de la première opale et le haut des billes de la couche d'indice n_2 soit égale à l'épaisseur de silice pulvérisée e. De plus, pour remplir les interstices entre les deux types de billes, comme c'est le cas expérimentalement (voir figure 1.35), un rectangle d'épaisseur e et d'indice n_2 est positionné entre les centres des deux couches de billes d'indices n_1 (en bas) et n_2 (haut) comme l'indique la figure 1.36. [61] [15]

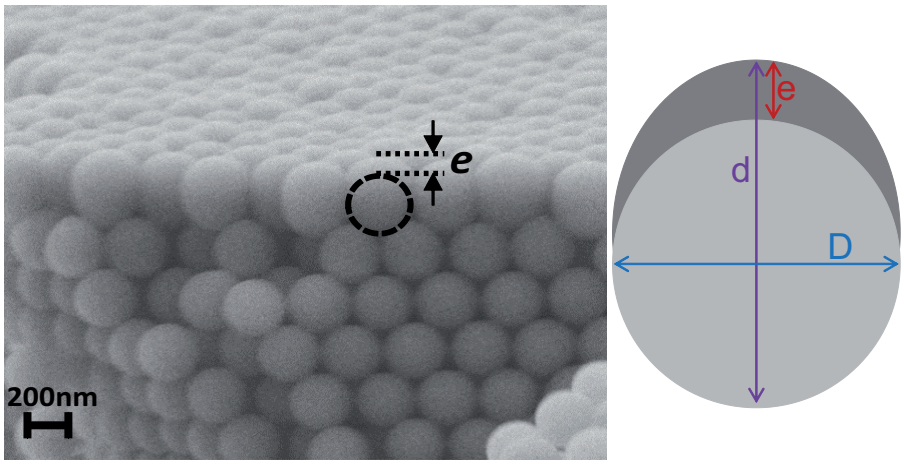

FIGURE 1.35 – Image MEB de la coupe d'une opale avec une couche de silice pulvérisée sur le dessus. L'épaisseur de cette couche de silice déposée (e) est calculée par la mesure du grand axe de la bille allongée (d) à laquelle nous soustrayons le diamètre des billes de l'opale (D).

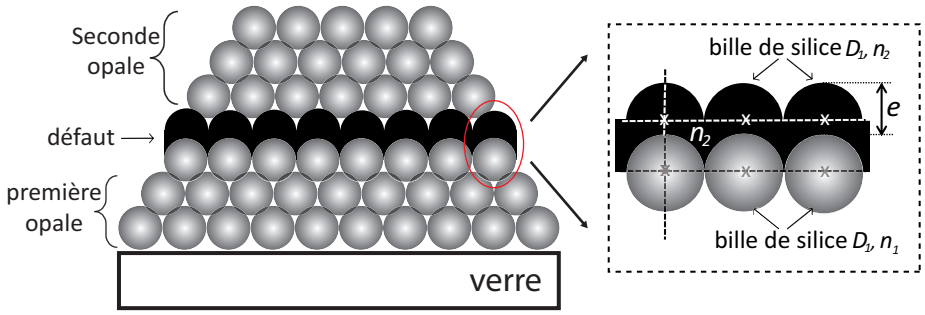

FIGURE 1.36 – Schéma de structure de l'opale avec défaut en silice pulvérisée telle qu'elle est définie dans les simulations FDTD.

Finalement, la structure implémentée dans le programme est composée de deux opales formées chacune de 18 couches de billes de silice de diamètre D_1 égal à 343 nm et d'indice n_1 égal à 1,32. L'indice n_2 est égal à 1,49. Les spectres de transmission à 0° obtenus sont présentés sur la figure 1.37 et montrent que le mode de défaut se déplace spectralement dans la bande interdite selon l'épaisseur déposée. Il est centré lorsque la couche de silice pulvérisée déposée est de 110 nm d'épaisseur.

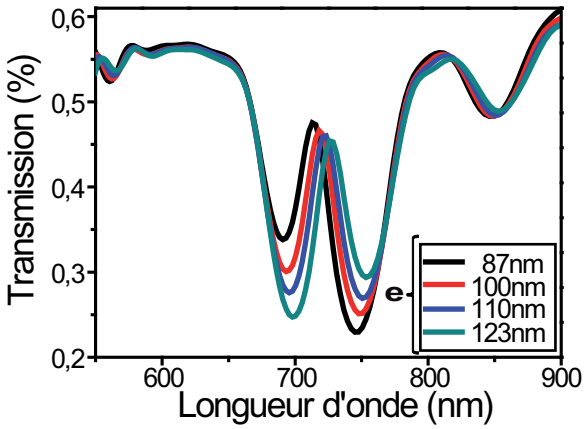

FIGURE 1.37 – Spectres de transmission simulés à 0° d'une opale de 36 couches de billes de silice de 343 nm de diamètre constituant un milieu infini d'indice n_1=1,32 avec défaut en silice pulvérisée déposé sur la 18ème couche et modélisé par une demi-couche de billes de 343 nm sur un rectangle d'épaisseur e d'indice n_2=1,49 pour différentes valeurs de e.

1.4.3 Réalisation et caractérisation d'opales avec défaut en silice pulvérisée.

Nous avons donc réalisé plusieurs structures avec des épaisseurs de silice pulvérisée de l'ordre de 110 nm. Les opales utilisées pour la construction de ces structures sont synthétisées par convection sur un substrat de verre de 1 mm d'épaisseur, incliné à 30° par rapport à la verticale pendant le dépôt et avec une solution de billes de silice de 343 nm de diamètre, de concentration égale à 2%.

La technique utilisée pour la pulvérisation de la silice est représentée sur la figure 1.38. Une différence de potentiel, appliquée entre la cible de silice et le substrat (opale), placés dans une enceinte sous atmosphère d'argon, provoque la création d'un plasma. Sous l'effet du champ électrique, les particules positives du plasma (Ar^+) sont attirées par la cathode

(cible) et lui communiquent leur quantité de mouvement ce qui provoque la pulvérisation d'atomes de silice qui se condensent sur le substrat. Les surfaces de l'opale et de la cible sont placées parallèllement l'une par rapport à l'autre afin que la silice déposée fasse croître les billes perpendiculairement à la surface de l'échantillon et ainsi permette de conserver l'organisation des couches de billes (plans cristallographiques (111)). Les paramètres critiques pour contrôler l'épaisseur de silice pulvérisée et l'organisation cristalline de la couche sont la pression de la chambre de dépôt résultant de la nature du gaz, la température du substrat, la distance entre la cible de silice et le substrat, la nature et l'épaisseur du substrat ainsi que la durée du processus. Les paramètres que nous avons utilisés sont les suivants : un flux d'argon de 12 mL/s induisant une pression de la chambre de dépôt de 10^{-3} mbar, une température de substrat de 100°C, une distance cible/substrat de 6 cm et une durée de processus variable pour contrôler l'épaisseur déposée. Ces paramètres permettent un dépôt de silice sous forme de colonnes et donc le maintien de l'organisation cristalline de la couche supérieure de l'opale.

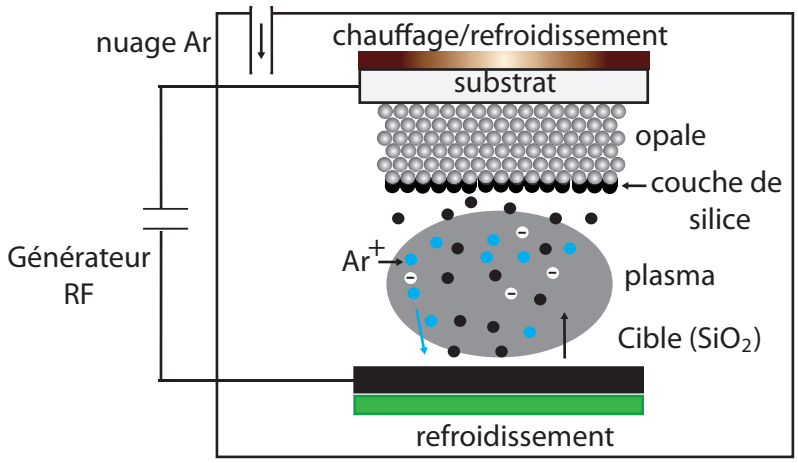

FIGURE 1.38 – Schéma de la cellule de pulvérisation de silice par radio fréquence (RF).

Nous avons réalisé 2 dépôts de silice différents sur 2 opales : un de 110 nm et un de 125 nm. Chacun de ces dépôts est caractérisé par microscopie électronique à balayage (voir figure 1.40 a). Une seconde opale est ensuite synthétisée sur ces couches de silice en utilisant les mêmes paramètres de synthèse que pour la première. Ces structures sont finalement caractérisées par mesures de réflectivité spéculaire (voir figure 1.39). Comme prédit par les simulations FDTD réalisés en transmission, ces spectres de réflectivité montrent que le mode de défaut se déplace dans la bande de réflectivité lorsque l'épaisseur de silice

pulvérisée est modifiée et qu'il est centré sur cette bande pour une épaisseur de silice déposée de 110 nm.

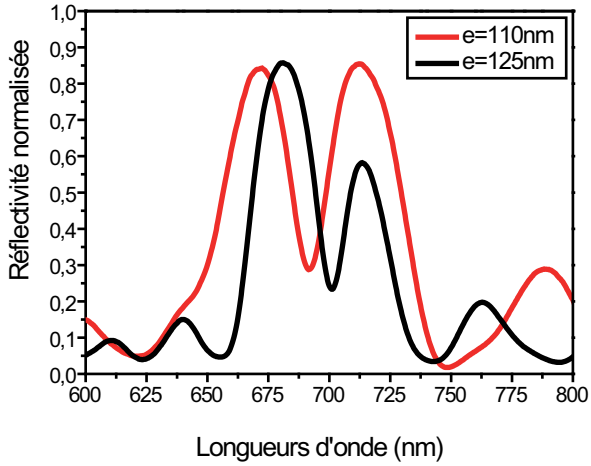

FIGURE 1.39 – Spectres de réflectivité spéculaire mesurés à 20° d'opales 36 couches de billes de silice de 343 nm de diamètre présentant un défaut en silice pulvérisée de différentes épaisseurs déposé sur la couche centrale de l'opale.

Pour quantifier l'effet du mode de défaut sur la réflectivité de l'hétérostructure, nous définissons une figure de mérite F par $F = \dfrac{R_{max} - R_{min}}{R_{max} + R_{min}}$ où R_{max} correspond au maximum de réflectivité et R_{min} correspond au coefficient de réflexion à la longueur d'onde centrale du mode de défaut. Ainsi dans notre cas, F vaut 45% (voir figure 1.40).

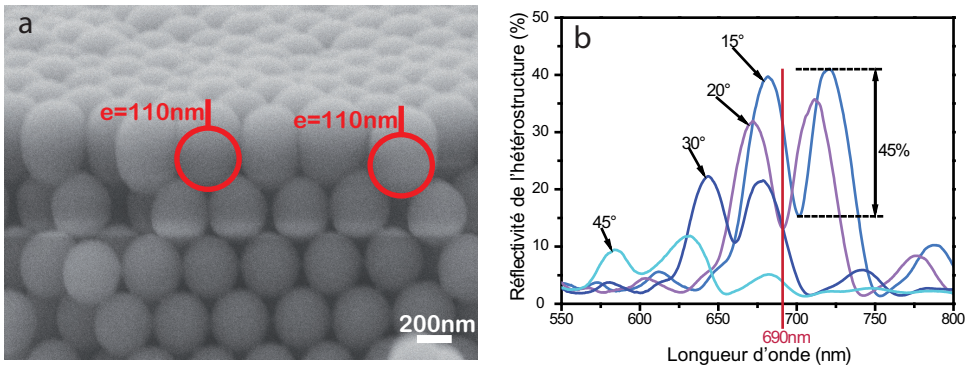

FIGURE 1.40 – a- Image MEB d'une opale de billes de silice de 343 nm de diamètre avec 110 nm de silice pulvérisée sur le dessus. b- Spectres de réflectivité spéculaire de cette même opale après couverture par une deuxième opale identique à différents angles.

Ces structures avec mode de défaut centré sur la bande de réflectivité sont utilisées dans le chapitre 2 dans le cadre de la manipulation de l'émission de nanocristaux semi-conducteurs fluorescents.

1.5 Synthèse d'opales inverses

1.5.1 Introduction.

Si les opales directes présentent de nombreux avantages en termes de facilité de réalisation, les opales inverses sont également très étudiées et notamment pour leur capacité à présenter une grande différence d'indice entre les deux matériaux qui les constituent. [63] Comme leur nom l'indique il s'agit de l'inverse d'opales et donc de nanobilles de matériau d'indice optique faible dans une matrice de matériau d'indice optique supérieur. Les opales inverses présentent des bandes photoniques interdites pouvant être complètes [35], grâce à une grande différence d'indices possible entre la matrice environnante et les nanoparticules sphériques, ou incomplètes [64]. Celles que nous utilisons dans cette thèse sont composées de billes d'air dans une matrice de polymère et présentent des bandes interdites incomplètes. Ce polymère est composé d'un monomère réticulant permettant le maintien de la structure opalique et d'un monomère stimulable qui a la particularité de changer de configuration lors d'un changement de milieu. La modification peut être due à un changement de température, à un changement de pH ou à la présence d'une molécule particulière. Le polymère composant nos opales inverses est un polymère à empreintes moléculaires, il a donc la possibilité de détecter la présence de molécules bien précises dont nous avons initialement réalisé l'empreinte. En effet, ce polymère stimulable a la particularité de former des interactions avec la molécule cible, telles que des liaisons électrostatiques, des liaisons ioniques et des liaisons hydrogènes, et de se mouler tout autour de cette molécule formant grâce à sa réticulation une empreinte de celle-ci. Dans le but de détecter la présence d'une molécule [16] ou d'une nanoparticule (chapitre 4) dans une solution de faible concentration, le capteur proposé associe les propriétés de reconnaissance de ce polymère aux propriétés optiques des opales. Lorsque le polymère sera en présence de la particule cible, il gonflera et lorsque les interactions qui les lient seront rompues, il s'affaissera modifiant ainsi la périodicité du cristal photonique et donc sa réponse optique,

mesurée par exemple par des spectres de réflectivité. Le couple de monomères que nous utilisons présente également la capacité de détecter un changement de pH du milieu. Il est composé d'acide méthacrylique (monomère fonctionnel) et de l'éthylène glycole diméthacrylate (monomère réticulant). Il fût associé pour la première fois aux propriétés optiques d'une opale par l'équipe de Li en 2008. [65] [13] Nebewia Griffete a développé ces opales inverses particulières dans le but de détecter le Bisphénol A, un polluant très présent dans les plastiques alimentaires, pendant sa thèse. [16] Nous nous sommes donc appuyés sur ses travaux pour optimiser la synthèse d'opales inverses réalisées à partir de nos opales directes et en utilisant le Bisphénol A comme cible dans ce chapitre puis des nanocristaux dans le chapitre 4. L'étude des performances du capteur en opale inverse en polymère à empreintes est détaillée dans le chapitre 4 dans le cas de la détection de nanoparticules. La suite du présent chapitre est dédiée à la synthèse de ces opales inverses uniquement.

1.5.2 Etapes de synthèse des opales inverses.

Un mélange des monomères fonctionnel et réticulant en présence de la molécule cible et du photoamorceur est d'abord réalisé dans l'éthanol, solvant porogène permettant la dissolution de tous nos éléments (molécules cibles, amorceur...). Ce mélange est ensuite mis sous atmosphère inerte avant d'être déposé sur une opale directe de billes de silice (déposée sur un substrat de verre) afin d'en infiltrer tous les interstices. Le cristal photonique est entièrement infiltré lorsqu'il devient transparent et que nous n'observons plus d'iridescence. Un substrat de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est ensuite déposé sur l'opale infiltrée, ce substrat servira de support à l'opale inverse. Le sandwich est ensuite retourné (substrat de verre sur le dessus) et irradié sous rayons UV à 365 nm pendant 2 h toujours sous atmosphère inerte. Après polymérisation et évaporation totale du solvant, le sandwich est plongé dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) à 4% suffisamment longtemps pour qu'il ne reste plus une trace du substrat de verre sur la surface du film de polymère (détachement ou dissolution totale du substrat de verre), afin de laisser la possibilité au polymère de gonfler, et que les billes de silice soient entièrement dissoutes. Cette étape est essentielle pour obtenir des propriétés de cristal photonique, l'indice des billes (compris entre 1,32 et 1,39) étant trop proche de celui du polymère imbibé ($n_{polymere} = 1,5$ donc $n_{polymereimbibe} = \sqrt{n_{polymere}^2 \times 0,26 + n_{eau}^2 \times 0,74} = 1,38$).

Le film de polymère présente alors des propriétés d'iridescence. L'échantillon est enfin rincé abondamment à l'eau ultra-pure à pH neutre avant de pouvoir être utilisé comme capteur.

Nos premières opales inverses ont été réalisées selon le protocole représenté par la figure 1.41 avec un mélange de 400 μL d'acide méthacrylique (MAA 99%, monomère fonctionnel) et de 20 μL d'éthylène glycole diméthacrylate (EGDMA 98%, monomère réticulant) soit un rapport molaire EGDMA/MAA de 1/45 en présence de 40 mg de bisphénol A (97%), utilisé ici comme cible des empreintes, et 4 mg d'AIBN (98%), pour amorcer la polymérisation, dans 400 μL d'éthanol comme indiqué dans l'article de Griffete et al. [17] Après infiltration de ce mélange dans une opale de billes de silice de 343 nm déposée sur un substrat de verre de 1 mm d'épaisseur, dépôt d'un substrat de PMMA propre dessus et 2 h de photopolymérisation, cet empilement est plongé dans une solution de HF à 4% pendant 3 h avant que des iridescences soient observées. Cependant, après ces 3 h, le substrat de verre ne s'est pas détaché et n'est pas encore complètement dissous. Il aura fallu plus de 5 jours dans le HF à 4% avant que le substrat soit complètement dissous. Un temps aussi long dans le HF a pour conséquence la détérioration du polymère et par conséquent du cristal photonique comme le présente la figure 1.42.

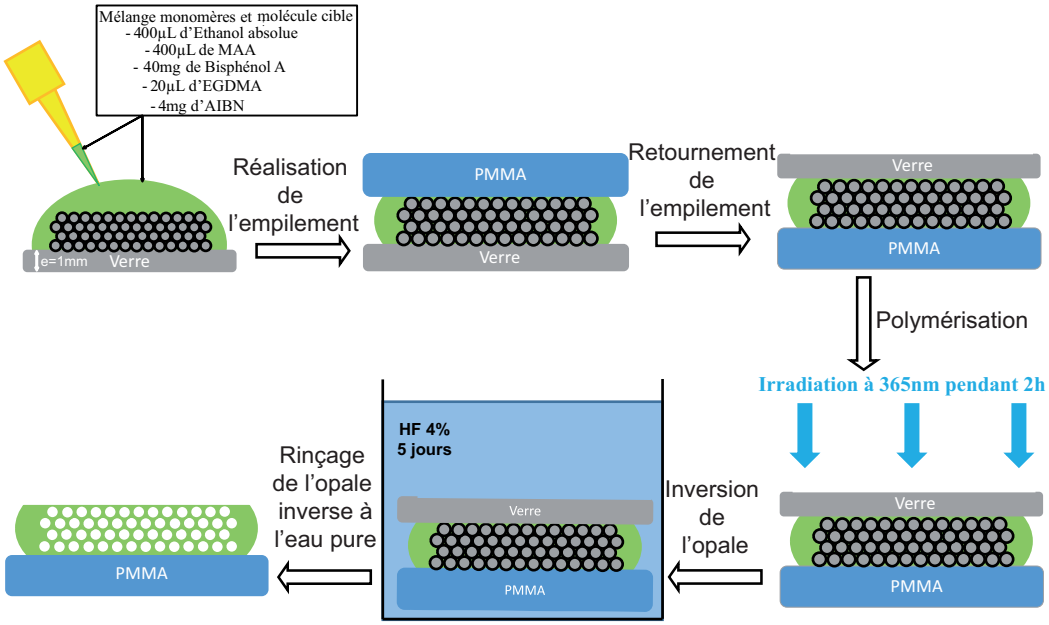

FIGURE 1.41 – Schéma de principe de la synthèse de la première opale inverse.

FIGURE 1.42 – Photo d'une opale inverse après plus de 5 jours dans une solution de HF à 4%.

Nous avons donc travaillé à réduire le temps nécessaire à la dissolution de la silice et au détachement du substrat de verre.

1.5.3 Réduction du temps d'inversion.

Réduction de l'épaisseur du substrat de l'opale.

Nous avons d'abord réalisé dans les mêmes conditions une opale inverse à partir d'une opale directe déposée par convection sur une lamelle de verre de 0,15 mm d'épaisseur à la place du substrat de 1 mm d'épaisseur initialement utilisé. Après 5 h dans le HF à 4% le substrat n'est pas totalement dissous et il reste quelques parties fines de verre à la surface de l'opale inverse comme le montrent la photo et les images AFM de la figure 1.43.

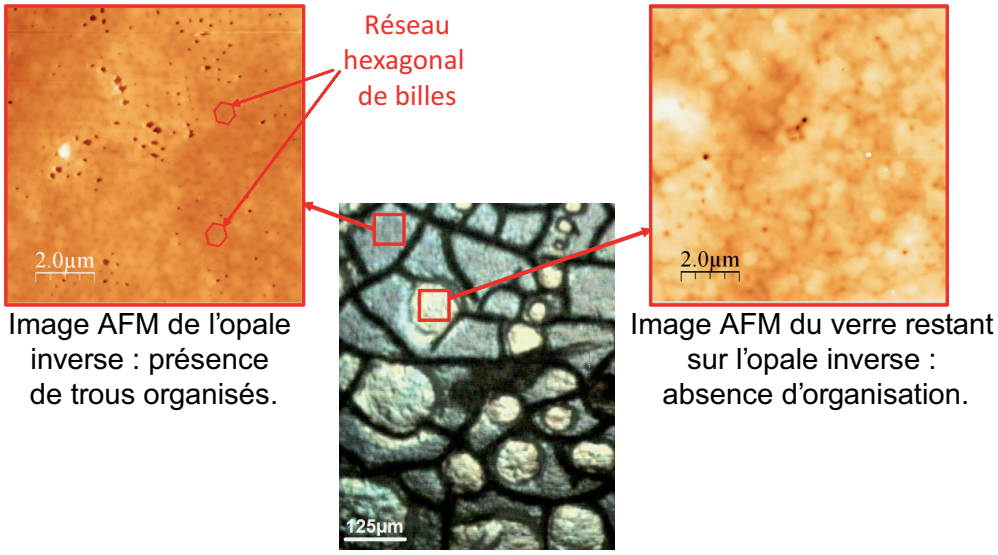

FIGURE 1.43 – Photo et images AFM d'une opale inverse sur lamelle de verre de 0,15 mm d'épaisseur après 5 h dans une solution de HF à 4%.

Ces parties n'étant pas visibles à l'oeil nu, nous ne pouvons donc pas distinguer facilement les zones pour lesquelles le verre est complètement dissout des autres. Nous avons donc développé un protocole permettant le détachement du substrat de verre et non sa dissolution.

Modification des proportions en monomères de la formulation.

Pour cela il est nécessaire de diminuer l'adhésion du polymère à la surface de verre. Un moyen simple de diminuer l'adhésion d'un matériau "mou" à un matériau "dur" est de modifier les propriétés mécaniques et en particulier la dureté du matériau mou. Pour cela, nous avons augmenté la réticulation du réseau 3D de polymère en augmentant le taux de monomère réticulant. Une opale inverse avec un rapport molaire EGDMA/MAA de 1/9, soit 400 μL de MAA (99%), 100 μL d'EGDMA (98%), 40 mg de bisphénol A (97%) et 4 mg d'AIBN (98%) dans 400 μL d'éthanol absolu, a donc été réalisée à partir d'une opale directe de 343 nm déposée sur un substrat de verre de 1 mm d'épaisseur. Après couverture par un substrat propre de PMMA, retournement de l'empilement pour le placer face verre sur le dessus et photopolymérisation sous UV à 365 nm pendant 2 h, le sandwich est placé dans une solution de HF à 4%. Au bout de 3 h le substrat de verre s'est détaché et le polymère présente des couleurs indiquant la dissolution des billes de silice. Après rinçage et séchage, l'opale inverse obtenue présente une surface très inhomogène comme le montre la photo de l'échantillon (figure 1.44).

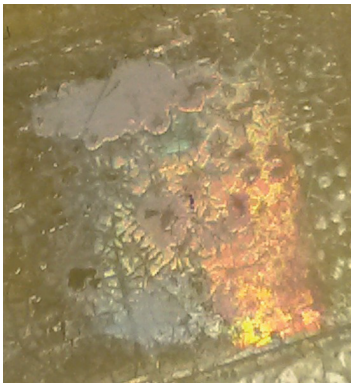

FIGURE 1.44 – Photo d'une opale inverse avec un rapport molaire EGDMA/MAA=1/9, réalisée à partir d'une opale de billes de silice de 343 nm de diamètre et d'un mélange de 400 μL de MAA (99%), 100 μL d'EGDMA (98%), 40 mg de bisphénol A (97%) et 4 mg d'AIBN (98%) dans 400 μL d'éthanol absolu.

Ce problème d'inhomogénéité provient probablement d'un déplacement des billes de silice au cours de l'inversion.

1.5.4 Optimisation de l'homogénéité et des propriétés optiques des opales inverses.

Opale directe de billes de silice synthétisée sur substrat de PMMA.

Pour éviter les frottements qui pourraient avoir lieu lors du retournement du sandwich, une opale inverse basée sur une opale directe synthétisée sur un substrat de PMMA est réalisée avec un mélange de monomères au rapport molaire EGDMA/MAA=1/9 (voir schéma de principe de la figure 1.45). Comme précédemment, après polymérisation et inversion pendant 3 h dans le HF à 4%, l'opale obtenue n'adhère pas au substrat de PMMA et de petits morceaux se détachent (figure 1.46).

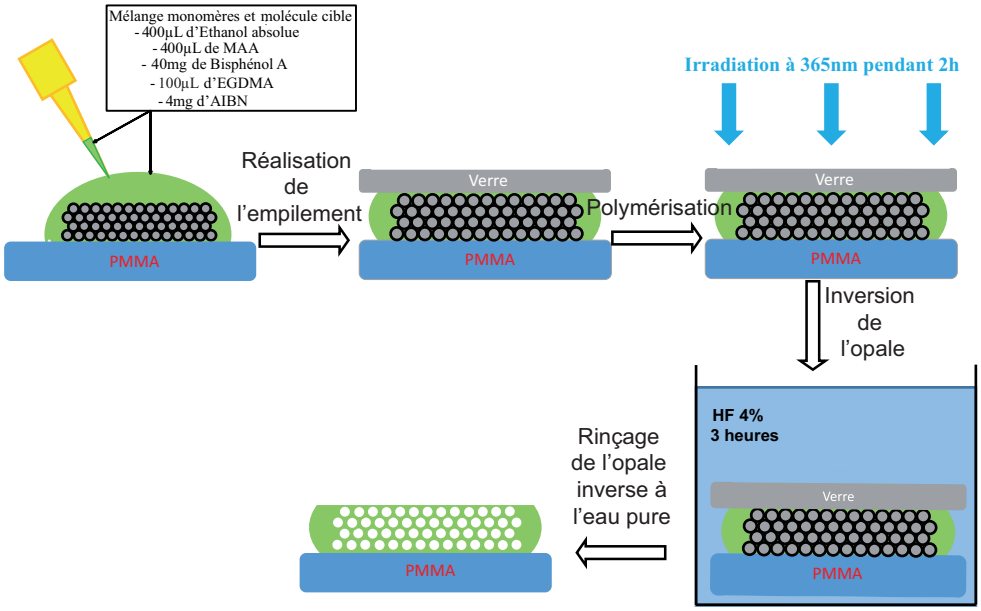

FIGURE 1.45 – Schéma de principe de la synthèse de la quatrième opale inverse : rapport molaire de monomères réticulant/fonctionnel de 1/9 et réalisation de l'opale directe de billes de silice de 343 nm de diamètre sur un substrat de PMMA.

Afin d'améliorer l'adhésion du polymère au substrat de PMMA, une solution consiste à fonctionnaliser la surface de ce dernier.

FIGURE 1.46 – Photo d'une opale inverse avec un rapport molaire EGDMA/MAA=1/9, réalisée à partir d'une opale de billes de silice de 343 nm de diamètre synthétisée initialement sur un substrat de PMMA et d'un mélange de 400 μL de MAA (99%), 100 μL d'EGDMA (98%), 40 mg de bisphénol A (97%) et 4 mg d'AIBN (98%) dans 400 μL d'éthanol absolu.

Activation de la surface du substrat de PMMA.

Ainsi nous avons modifié la surface du substrat de PMMA en réalisant un greffage spontané de sel de diazonium en milieu acide comme l'ont décrit Chehimi et al. dans leur article [66]. Le sel de diazonium que nous avons choisi de greffer présente une terminaison carboxyle qui réalise des liaisons hydrogène avec le polymère et facilite donc l'adhésion de l'opale inverse sur le substrat. Le protocole de la fonctionnalisation est le suivant : le sel de diazonium (le 1-carboxy-4-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate dans notre cas) est d'abord synthétisé à partir de l'amine commerciale correspondante, l'acide 4-aminobenzoïque, plongée dans de l'acide tétrafluiroborique à 25% en présence d'un équivalent 1,1 molaire de nitrite de sodium (voir équation 1.47). Une fois le sel de diazonium synthétisé, filtré, rincé et séché, il est ajouté progressivement, sous agitation magnétique, à une solution contenant de l'acide chloridrique à 0,5 M et de l'acide hypophosphoreux (50/50 v/v), qui sert d'agent de réduction pour le greffage, en présence du substrat de PMMA jusqu'à ce que la concentration finale en sel de diazonium soit équivalente à 20 mM (figure 1.48). Une fois cette concentration atteinte, la solution est maintenue sous agitation pendant 30 minutes puis le substrat est retiré du mélange et lavé à l'éthanol et à l'eau ultra pure sous ultrasons.

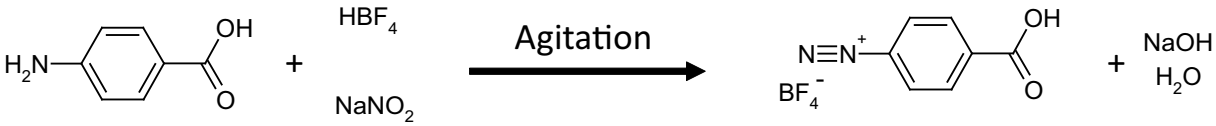

FIGURE 1.47 – Equation de la synthèse du sel de diazonium.

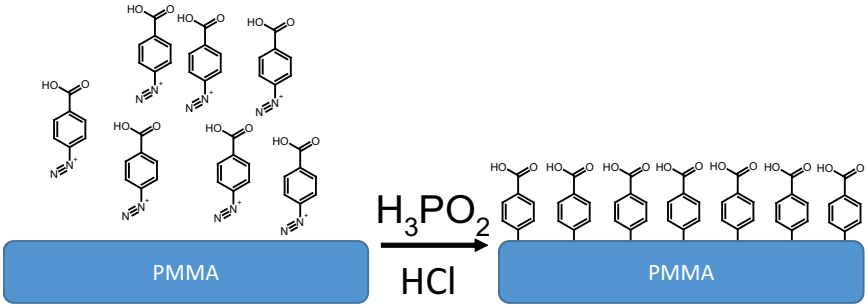

FIGURE 1.48 – Schéma simplifié du greffage du sel de diazonium sur un substrat de PMMA.

A partir de ce substrat fonctionnalisé, nous avons réalisé une opale inverse avec un mélange identique au précédent (soit un rapport molaire EGDMA/MAA=1/9) en réalisant la polymérisation dans un bain de glace afin de la ralentir en abaissant l'énergie d'amorçage de l'AIBN (voir figure 1.49). Ce ralentissement de la polymérisation devrait accroître l'homogénéité de l'opale. Nous obtenons l'opale inverse photographiée sur la figure 1.50.

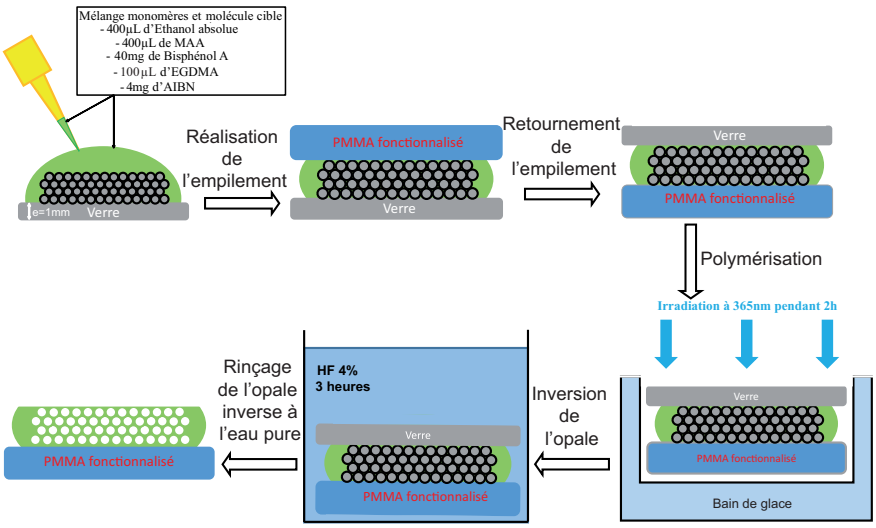

FIGURE 1.49 – Schéma de principe de la synthèse de la cinquième opale inverse : rapport molaire de monomères réticulant/fonctionnel de 1/9, inversion sur un substrat de PMMA activé et polymérisation dans un bain de glace.

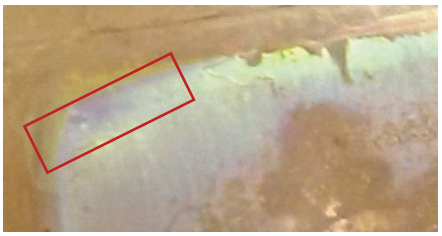

FIGURE 1.50 – Photo d'une opale inverse dont la polymérisation a été réalisée dans un bain de glace à partir d'une opale de billes de silice de 343 m de diamètre déposée sur un substrat de verre de 1 mm d'épaisseur et d'une solution de monomère comportant 400 μL de MAA (99%), 100 μL d'EGDMA (98%), 40 mg de bisphénol A (97%) et 4 mg d'AIBN (98%) dans 400 μL d'éthanol absolu. L'inversion a été faite sur un substrat de PMMA activé.

Cette opale présente une zone iridescente homogène (une seule couleur) d'environ 3 mm de long indiquée en rouge sur la figure 1.50. Une explication possible de la faible surface de cette zone serait un déplacement des billes de silice lors de l'infiltration du mélange de monomères ou lors de la réalisation de l'empilement ou de son retournement.

Infiltration du mélange de monomères par capillarité.

Pour augmenter la surface des zones iridescentes et homogènes, nous avons utilisé une nouvelle technique d'inflitration du mélange de monomères développée par les équipes de Meng [67] et de Yin [12]. Cette technique consiste à recouvrir une opale de billes de silice sur substrat de verre d'un substrat de PMMA puis à fixer et serrer ce sandwich à l'aide de pinces afin qu'il ne reste plus d'espace entre le substrat de PMMA et les billes de l'opale directe. Une fois le sandwich réalisé, nous le déposons dans la solution de monomères pour que le mélange infiltre l'opale par capillarité le long des deux substrats (voir figure 1.51). L'opale est entièrement infiltrée lorsqu'elle est entièrement incolore et translucide. Le sandwich est ensuite irradié, substrat de verre sur le dessus, par des rayons UV à 365 m sous atmosphère inerte pendant 2 heures dans un bain de glace afin de ralentir la polymérisation. Il est ensuite plongé dans une solution de HF à 4% pendant 3 heures.

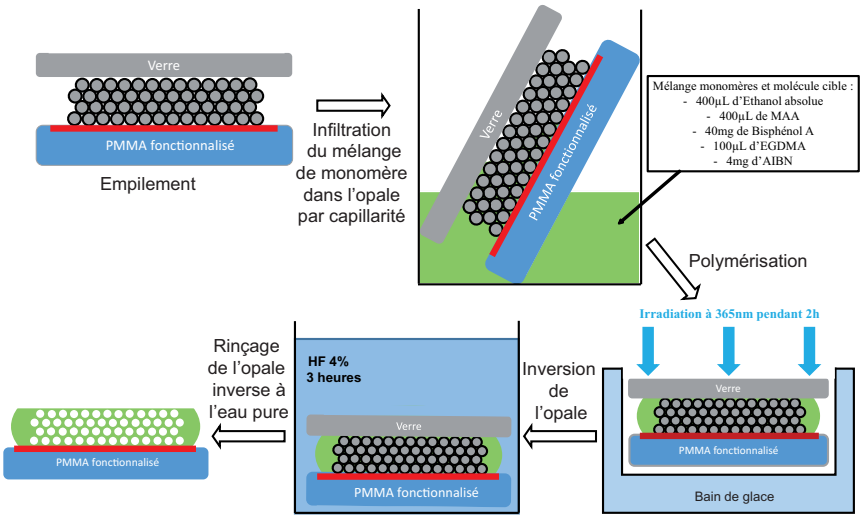

FIGURE 1.51 – Schéma de principe de la synthèse de la sixième opale inverse : rapport molaire de monomères réticulant/fonctionnel de 1/9, inversion sur un substrat de PMMA activé, polymérisation dans un bain de glace et infiltration de la solution de monomères par capillarité.

L'opale inverse obtenue est iridescente et homogène sur des zones centimétriques (voir figure 1.52). Elle présente une réflectivité après séchage de l'échantillon d'environ 6% pour un angle de 20° et le maximum de cette bande de réflectivité est situé à 515 nm (voir figure 1.53 A). Lorsque cette opale inverse est plongée dans une solution tampon à pH=7, le polymère gonfle, le diamètre des pores augmente et la bande de réflectivité de l'opale est déplacée vers les hautes longueurs d'onde pour un même angle par rapport à l'opale inverse à sec, comme le montre les spectres de la figure 1.53 B.

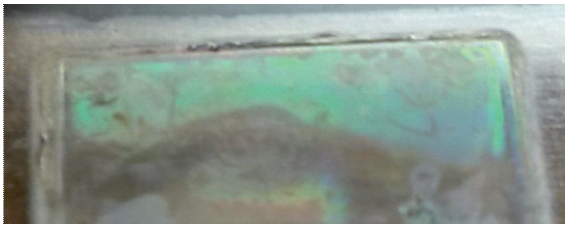

FIGURE 1.52 – Photo d'une opale inverse réalisée à partir d'une opale de billes de silice de 343 nm dont l'infiltration du polymère (rapport molaire MAA/EDGMA : 1/9) a été réalisée par capillarité entre un susbstrat de verre (1 mm d'épaisseur) et un substrat de PMMA fonctionnalisé par un carboxyle. La photopolymérisation a été réalisée dans un bain de glace et l'inversion dans une solution d'acide fluoridrique (4%) pendant 3 heures.

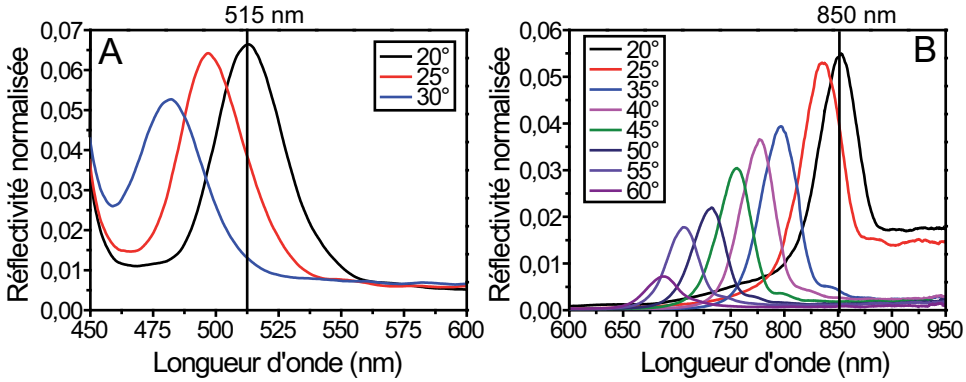

FIGURE 1.53 – Spectres de réflectivité spéculaire de l'opale inverse de la figure 1.52 et dont le protocole est décrit par la figure 1.51, à différents angles : A- à sec et B- dans une solution tampon à pH=7.

Nous avons donc démontré dans cette partie qu'il était possible de réaliser des opales inverses homogènes sur des zones millimétriques et dont la réflectivité est significative (5 à 10% à 20°, voire plus pour les meilleurs échantillons). L'évolution des spectres de réflectivité vers les grandes longueurs d'onde entre l'échantillon sec et l'échantillon en solution démontre les capacités de gonflement de ces opales inverses en polymère à empreintes moléculaires. Ces opales inverses seront utilisées dans le chapitre 4 dans le cadre de la réalisation d'un capteur sensible et spécifique de nanoparticules.

1.6 Conclusion

Pour conclure, nous avons réussi à synthétiser des billes de silice de différents diamètres allant de 160 nm à 560 nm avec une dispersion en taille maximale de 3 %. Ces billes ont été utilisées dans la réalisation d'opales et tout particulièrement les billes de 343 nm car elles permettent la réalisation d'opales dont le maximum de réflectivité à 15° se trouve à 705 nm ce qui correspond à la longueur d'onde centrale d'émission des nanocristaux utilisés dans le chapitre 2.

Nous avons démontré qu'il était possible de synthétiser des opales de billes de silice de diamètre 343 nm homogènes (2 zones différentes dont une majoritaire) présentant une réflectivité pouvant aller jusqu'à 70% pour un angle de 20°. Ces opales présentent des bandes de réflectivité dont les maxima se trouvent entre 705 nm et 500 nm pour des angles allant de 15 à 80°. Ces opales couvrent donc une grande gamme de longueurs d'onde

du visible, ce qui permet de les coupler avec de nombreux nanocristaux semiconducteurs fluorescents. Nous avons également synthétisé des opales homogènes de 240 nm présentant une réflectivité de 50% qui peuvent être utilisées pour la réalisation d'opales inverses.

Nous avons pu obtenir un mode de défaut centré sur la bande de réflectivité de nos opales avec une couche de silice pulvérisée d'une épaisseur de 110 nm, entraînant une diminution de la réflectivité de 45% au centre de la bande interdite. Ces structures avec mode de défaut centré sur la bande de réflectivité seront utilisées dans le chapitre 2 dans le cadre de la manipulation de l'émission de nanocristaux semi-conducteurs fluorescents.

Enfin, nous avons réalisé des opales inverses à la surface homogène et dont la réflectivité mesurée à 20° peut atteindre 10%, voire plus. Ces opales inverses seront utilisées dans le chapitre 4 dans le cadre de la réalisation d'un capteur sensible et spécifique de nanoparticules.

Chapitre 2

Manipulation de la fluorescence de nano-émetteurs par des hétérostructures à base d'opales directes.

2.1 Introduction

Les nano-émetteurs utilisés au cours de cette thèse sont les nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux. Ils sont stabilisés en solution en présence de tensio-actifs ou par fonctionnalisation de surface ce qui leur permet d'avoir de nombreuses applications notamment en biologie [68] [69] [70] et en électronique (diode électro-luminescente). [71]

Ces nano-émetteurs, dont la structure cristalline est composée de plusieurs centaines d'atomes, sont des sources de photons brillantes et stables à température ambiante. Leur émission est dominée par des effets de confinement quantique dépendants de la composition et du diamètre du cristal [72]. En effet, la largeur du gap énergétique, qui définit la longueur d'onde d'émission, est directement liée au diamètre des nanocristaux (voir figure 2.1). Ainsi, plus le diamètre du nanocristal est petit, plus la longueur d'onde d'émission est petite. Pour qu'un nanocristal sphérique se comporte comme un puits de potentiel et confine les électrons, son diamètre doit être de l'ordre de la longueur d'onde des électrons (longueur d'onde de De Broglie), soit inférieure à 10 nm dans le cas des nanocristaux

semi-conduteurs. [73]

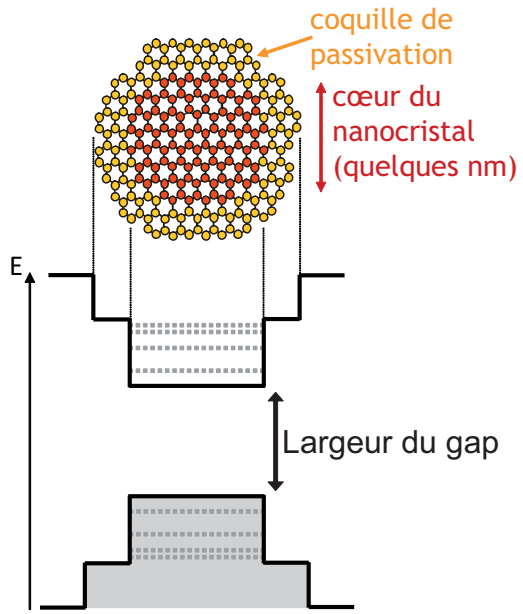

FIGURE 2.1 – Schéma représentant le lien entre la largeur du gap et le diamètre du nanocristal, définissant la longueur d'onde d'émission.

Les nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux sont synthétisés chimiquement et peuvent être présents sous différentes formes [74] dont la plus courante est la sphère de quelques nanomètres de diamètre. Leur synthèse peut être réalisée par deux méthodes différentes qui influeront sur leur dimension mais aussi sur leur stabilité.

La première méthode de synthèse s'appuie sur un procédé datant du Moyen-Age et qui servait et sert encore à réaliser des verres colorés. [72] La croissance des nanocristaux est alors réalisée par diffusion d'ions dissous, à haute température, dans une matrice vitreuse. C'est en 1980 que les premiers effets de confinements quantiques furent observés par études d'absorption sur des nanocristaux CuCl réalisés de cette façon en matrice inorganique. [75] [76] Cependant, à cause de la coalescence des noyaux formés, cette synthèse présente une forte dispersion en taille.

La deuxième méthode fût découverte par accident par l'équipe de Louis Brus en 1983. [77] C'est en observant les modifications des spectres Raman et électroniques de leurs particules de CdS au fil du temps qu'ils comprirent que celles-ci s'agrégeaient en nanocristaux plus gros, permettant des effets de confinement quantique. Cette synthèse consiste à décomposer, en solution, des précurseurs organo-métalliques qui en présence de tensio-actifs et avec un contrôle précis de la nature des réactifs, de la température

et du temps de réaction formeront des nanocristaux semi-conducteurs fluorescents. Cette synthèse fût par la suite très étudiée et améliorée par les travaux des équipes de Moungi G. Bawendi, Paul Alivisatos et Philippe Guyot-Sionnest. [78] [79] Parce que leur photophysique est la mieux comprise de nos jours, les nanocristaux de CdSe sont actuellement les plus étudiés. De plus, ils ont l'avantage de présenter les meilleures propriétés de luminescence.

Pour augmenter la passivation de la surface permettant de limiter le déclin non-radiatif et ainsi d'améliorer les propriétés de luminescence des nanocristaux colloïdaux, il est possible de faire croître tout autour du nanocristal une coquille de plus grande bande interdite que le coeur, le plus souvent en ZnS. [80] [81] Lorsque des nanocristaux de CdSe sont entourés d'une coquille de ZnS, en plus d'être très stables dans le temps, ils sont très brillants (sans photoblanchiment) et ce même à température ambiante. [81] De plus, la présence d'une telle coquille permet de réduire le phénomène de scintillement de l'émission (basculement du nanocristal de façon aléatoire d'un état allumé à un état éteint). [82] [83]

Il est possible de maîtriser les propriétés de luminescence des nanocristaux, telles que la longueur d'onde et le temps de vie de l'émission, en contrôlant les matériaux les composant et leurs dimensions lors de la synthèse. [72] Les nanocristaux, et en particulier les semi-conducteurs, sont de dimensions nanométriques et sont par conséquent très sensibles à leur environnement. Ainsi, il est possible de modifier leur émission en modifiant leur environnement électronique. Le premier changement d'environnement permettant une modification de l'émission fût observé lorsque, pour des applications biologiques, le greffage de molécules aux propriétés électroniques particulières (riches en électrons) fût réalisé en surface de nanocristaux. [84]
Lorsque des nanocristaux fluorescents sont couplés à un cristal photonique, en étant par exemple placés à l'intérieur de celui-ci [4] [85] [5], leur émission peut être fortement modifiée par la bande interdite du cristal photonique. En effet, si nous nous réfèrons à la règle d'or de Fermi qui dit que le taux d'émission spontanée est proportionnel à la densité locale d'états photoniques décrivant l'interaction entre l'émetteur et le champ local, nous pouvons nous attendre à une inhibition de l'émission spontanée d'émetteurs de longueur d'onde d'émission située dans la bande interdite. [6] [7] [86] [87]

De plus, si le cristal photonique possède une bande interdite incomplète, c'est-à-dire dépendante de la direction de la lumière, il est possible d'observer une diminution de l'in-

tensité de fluorescence pour une direction de détection et une longueur d'onde données. C'est le cas pour les opales. [7] [6]

Dans ce chapitre, nous manipulons la direction de l'émission de nanocristaux en la filtrant avec des opales directes de billes de silice présentant ou non un mode de défaut en silice pulvérisée. Ces expériences étaient initialement envisagées comme une étude préliminaire au cas des opales inverses en polymère à empreintes moléculaires dans le but de détecter des polluants. En raison du manque d'homogénéité des échantillons d'opales inverses, les expériences correspondantes, basées sur la manipulation de la fluorescence, n'ont pas été concluantes et ne sont pas présentées dans ce manuscrit. Cependant, cette étude sur les opales directes a été mise à profit pour proposer une méthode de spectroscopie originale, basée sur le traitement des diagrammes d'émission et décrite à la fin de ce chapitre.
Dans un premier temps, nous présenterons le principe des mesures de fluorescence résolues en angle puis les mesures réalisées à travers une opale directe de billes de silice suivies des mesures réalisées à travers une hétérostructure composée d'une couche de silice introduite entre deux opales directes. Finalement, ces mesures seront appliquées à la caractérisation spectrale sans spectromètre d'une source inconnue.

2.2 Spectroscopie de fluorescence résolue en angle

2.2.1 Principe des mesures de fluorescence résolues en angle

Tout au long de ce chapitre, l'émission des nanocristaux est caractérisée par mesures de spectres de luminescence à différents angles de collection par rapport à la normale à l'échantillon. Ces mesures permettent de déterminer l'émission angulaire de nos échantillons à une longueur d'onde donnée.

Les nanocristaux sont excités avec une diode laser de 473 nm (100 mW) à incidence fixe et rasante, afin d'assurer une excitation homogène sur tout l'échantillon (voir figure 2.2). Leur spectre d'émission est mesuré à différents angles θ par rapport à la normale à l'échantillon. Pour cela une fibre optique est placée sur un bras mécanique motorisé se déplaçant en angle par rapport à la normale (de 90° à -90° par pas de 1°) à 10 cm de

la plateforme. L'autre extrémité de cette fibre optique est reliée à un spectromètre Jobin Yvon HR460, de résolution spectrale 1 nm, lui même relié à une caméra Si-CCD refroidie à l'azote (voir figure 2.2) permettant de caractériser spectralement l'émission des nanocristaux à différents angles.

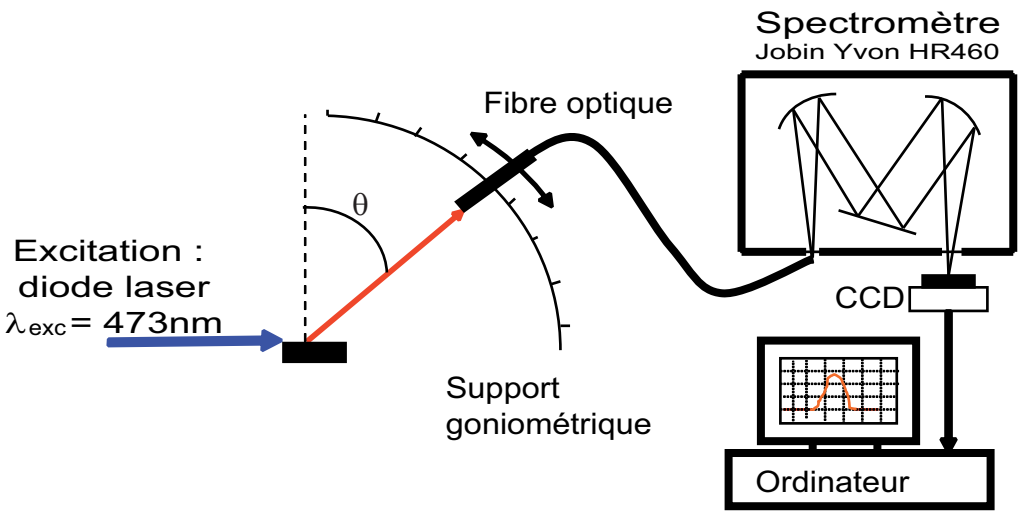

FIGURE 2.2 – Schéma de principe des mesures spectrales de fluorescence de nanocristaux à différents angles de collection.

2.2.2 Un exemple de mesures

Les nanocristaux semi-conducteurs fluorescents utilisés dans ce chapitre sont des nanocristaux CdSeTe/ZnS. Ce sont des nanocristaux CdSe/ZnS auquels des atomes de Tellure ont été ajoutés lors de la synthèse de façon à grossir le coeur du nanocristal et ainsi obtenir des longueurs d'onde d'émission proches de l'infrarouge. Les nanocristaux étudiés ici ont une longueur d'onde centrale d'émission de 705 nm. [88] [89] Ils nous ont été vendus par la société Invitrogen et sont stabilisés dans le décane par des tensioactifs TOPO (voir chapitre 3) avec une concentration de 1 µM. Un volume de 3 µL de cette solution est déposé sur un substrat de verre propre et plan formant ainsi un dépôt circulaire d'environ 25 mm^2. Le substrat est ensuite placé sur la plateforme du support goniométrique soit à 10 cm de la fibre optique (de diamètre 2 mm) et du bras motorisé. La résolution angulaire du montage est d'environ 1°.

Afin d'obtenir le diagramme d'émission angulaire d'un tel dépôt de nanocristaux, nous avons mesuré son spectre d'émission tous les 2°, puis tracé l'intensité en fonction de l'angle de collection à une longueur d'onde donnée. Le spectre à incidence normale (θ=0°) (voir figure 2.3-a) présente une longueur d'onde centrale d'émission de 712 nm et une largeur à mi-hauteur de 60 nm. Cette valeur de 712 nm, légèrement supérieure à celle annoncée par Invitrogen (705 nm), peut peut être s'expliquer par le fait que les conditions de mesures du fabriquant, non précisées par ce dernier, sont différentes des notres (mesures en solution pour Invitrogen, par dépôt sur lame de verre dans notre cas). Le diagramme d'émission angulaire, tracé pour une longueur d'onde de 705 nm, présente une forme lambertienne dont l'intensité maximale est située à un angle de collection de 0° (voir figure 2.3-b). La légère disymmétrie de ce diagramme vient du fait que le support sur lequel est placé l'échantillon n'est pas strictement horizontal.

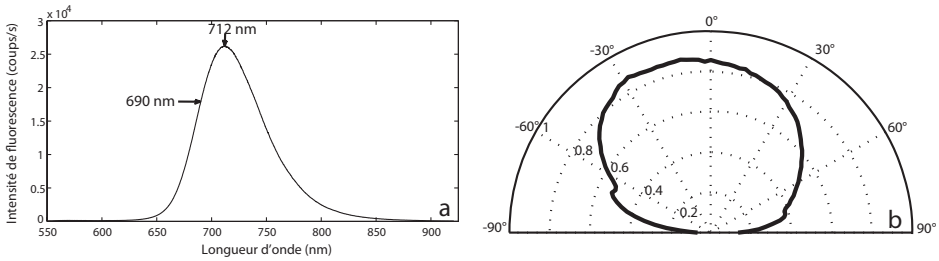

FIGURE 2.3 – a- Spectre de fluorescence à θ=0° de nanocristaux CdTeSe/ZnS commerciaux déposés sur un substrat de verre. b- Diagramme d'émission angulaire des mêmes nanocristaux tracé à 705 nm.

2.3 Modification du diagramme d'émission de nanocristaux par des opales directes de billes de silice.

Dans un premier temps, nous allons étudier l'influence d'une opale directe de billes de silice sur la direction de l'émission des nanocristaux. Céline Vion avait déjà réalisé une étude directionnelle de l'émission en infiltrant des nanocristaux à l'intérieur d'une opale. [6] Les nanocristaux étant alors localisés autour des billes de silice au niveau des différentes couches de l'opale, leur émission était filtrée par des épaisseurs variables du

cristal photonique. Ici, nous avons placé les nanocristaux sous l'opale afin de bénéficier pleinement de l'effet de la bande interdite, tous les nanocristaux étant alors sensibles à toute l'épaisseur du cristal photonique.

Dans cette partie, nous présentons tout d'abord un rappel des résultats obtenus par Céline Vion au cours de sa thèse [14], puis les résultats que nous avons obtenus en les comparant aux résultats précédents.

2.3.1 Nanocristaux infiltrés dans une opale directe de billes de silice : travaux de thèse de Céline Vion.

Dans la thèse de Céline Vion [14], des mesures d'émission résolue en angle avaient été réalisées sur des opales synthétisées par sédimentation de billes de silice de 391 nm de diamètre. Les nanocristaux étaient alors infiltrés dans l'opale, après imbibition de l'échantillon par une goutte de la solution de nanocristaux et évaporation du solvant.

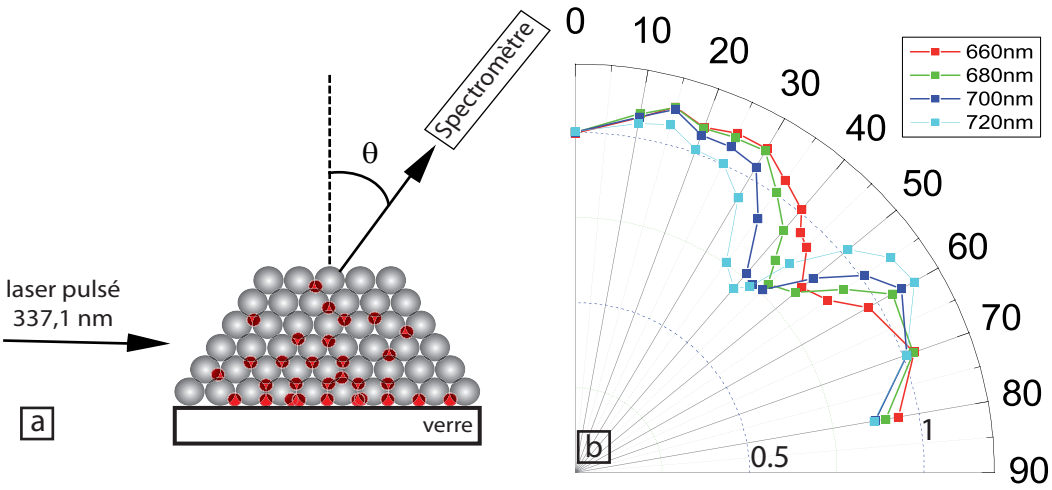

FIGURE 2.4 – a- Schéma de principe des mesures d'émission résolue en angle de nanocristaux fluorescents de λ_{em} = 685 nm infiltrés dans une opale directe de billes de silice de 391 nm de diamètre. b- Diagrammes d'émission angulaire tracés à différentes longueurs d'onde : 660 nm, 680 nm, 700 nm, 720 nm. [14] [6]

Un minimum de fluorescence, signature de la bande interdite de l'opale, était alors

observable à un angle différent pour chacune des longueurs d'onde. Ce minimum correspondait à une réduction de l'intensité maximale du diagramme d'environ 30%.

2.3.2 Nanocristaux déposés sous une opale directe de billes de silice.

L'opale que nous avons utilisée est synthétisée par convection selon le protocole développé dans le Chapitre 1 et est composée de billes de silice de diamètre égal à 343 nm. Sa caractérisation optique est réalisée par mesures de réflectivité spéculaire (voir figure 2.5). [53] Elle présente une réflectivité proche de 50% à une longueur d'onde d'environ 690 nm pour un angle de 20°.

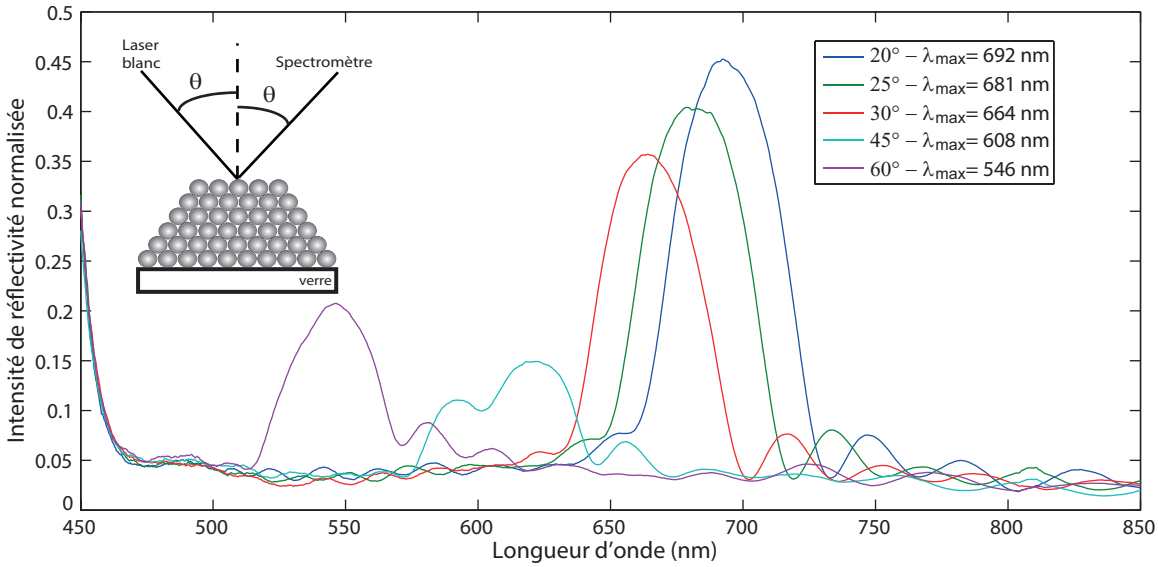

FIGURE 2.5 – Schéma de principe et mesures de réflectivité spéculaire de l'opale à différents angles.

Nous avons placé l'opale directement sur un dépôt de nanocristaux réalisé à partir d'une goutte de 3 µL d'une solution commerciale de nanocristaux à 705 nm à 1 µM sur un substrat de verre. Nous avons mesuré le spectre de la lumière transmise, collectée tous les degrés. L'intensité, normalisée par la valeur à 0° pour chaque longueur d'onde, est ensuite tracée en fonction de l'angle à une longueur d'onde donnée pour obtenir le diagramme d'émission à cette longueur d'onde comme présenté sur la figure 2.6. [90]

Comme précédemment, un minimum de fluorescence, correspondant à la bande inter-

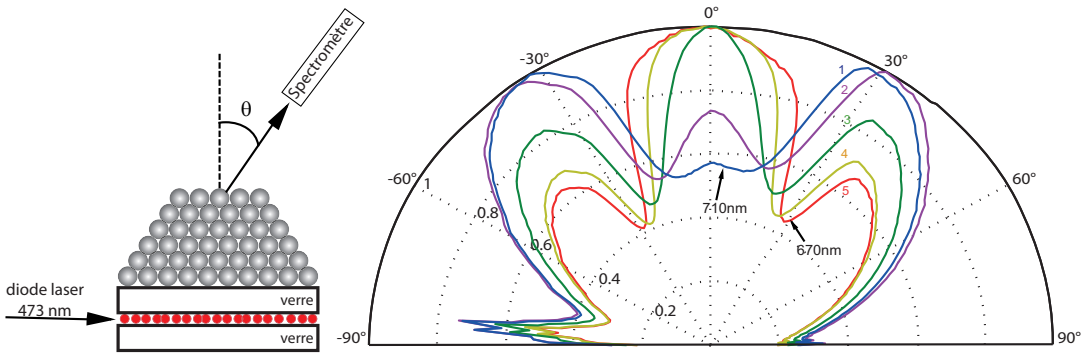

FIGURE 2.6 – a- Schéma de principe des mesures d'émission résolue en angle de nanocristaux fluorescents commerciaux placés sous une opale directe de billes de silice de 343 nm de diamètre. b- Diagrammes d'émission angulaire tracés à différentes longueurs d'onde : 670 nm, 680 nm, 690 nm, 700 nm, 710 nm. [90]

dite de l'opale, est observé à un angle différent pour chacune des longueurs d'onde. En effet, l'angle d'observation du minimum de fluorescence tracée à une longueur d'onde donnée correspond à l'angle pour lequel nous observons un maximum de réflectivité de l'opale à cette longueur d'onde. Plus la longueur d'onde augmente et plus l'angle correspondant au minimum de fluorescence est petit de la même façon que plus l'angle spéculaire est petit plus la longueur d'onde de réflectivité maximale est grande. Ainsi pour une réflectivité maximale à 690 nm pour un angle de 20°, nous observons une diminution de fluorescence, tracée à 690 nm, à un angle de 20°. [90] Cette corrélation entre positions spectrale et angulaire est décrite par la figure 2.7.

Le minimum de fluorescence correspond à une réduction du signal maximal, donné par l'intensité à 0°, d'environ 50%. Nous avons donc réussi à augmenter l'effet de opale sur le diagramme d'émission angulaire. Cela est dû à la fois à l'utilisation d'opales de meilleure qualité cristallographique mais également et surtout au fait que l'émission de tous les nanocristaux est filtrée par l'intégralité de l'opale. Les nanocristaux se trouvant sur un support indépendant de l'opale, notre méthode permet également de changer aisément les nanocristaux sans avoir à rincer l'échantillon.

Si la diminution de l'intensité est plus grande que pendant la thèse de Céline Vion, elle n'en est pas moins large, sa largeur étant liée à celle de la bande interdite de l'opale.

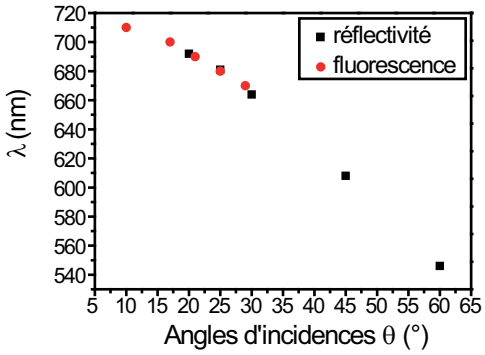

FIGURE 2.7 – Graphique représentant les longueurs d'onde centrales en fonction des angles spéculaire ou de collection des maxima de réflectivité de l'opale (carrés noirs) et des minima de fluorescence à travers l'opale (points rouges).

Pour utiliser ces mesures pour caractériser spectralement des sources inconnues, comme mentionné dans l'introduction, il est nécessaire de pointer précisément le signal et donc de disposer d'un signal fin angulairement. Pour cela nous avons intégré un mode de défaut à la bande interdite photonique de l'opale. Dans ce cas, le signal d'intérêt n'est plus un minimun, mais un maximum de fluorescence.

2.4 Modification du diagramme d'émission de nanocristaux par des hétérostructures composées d'une couche de silice entre deux opales directes de billes de silice.

La réalisation d'un défaut planaire dans une opale permet l'introduction d'une bande passante dans la bande interdite [91]. Cela a pour effet d'introduire une diminution de la réflectivité à l'intérieur de la bande de réflectivité, que nous appelerons mode de défaut. Pour que l'amplitude du mode de défaut soit la plus grande possible, celui-ci doit être centré spectralement sur la bande de réflectivité, là où celle-ci est maximale. Nos hétérostructures, réalisées à partir d'une opale recouverte d'une couche de silice pulvérisée d'épaisseur contrôlée, elle-même recouverte d'une opale identique à la première, permettent de contrôler l'emplacement spectral du mode de défaut en jouant sur l'épaisseur

de silice. [61] Phan Ngoc Hong a déjà utilisé ce genre de structure dans le but de modifier la direction de l'émission de nanocristaux en les infiltrant dans l'hétérostructure lors de sa thèse. [15] Là encore nous avons essayé d'améliorer l'efficacité du filtrage de l'émission en déposant les nanocristaux sous l'hétérostructure.

Dans cette partie, nous présentons tout d'abord un rappel des résultats obtenus par Phan Ngoc Hong au cours de sa thèse [15], puis les résultats que nous avons obtenus en les comparant aux résultats précédents.

2.4.1 Nanocristaux déposés dans une hétérostructure d'opale avec défaut planaire : travaux de thèse de Phan Ngoc Hong.

Dans la thèse de Phan Ngoc Hong [15], des mesures d'émission résolue en angle avaient été réalisées sur des nanocristaux placés dans une hétérostructure synthétisée par convection de billes de silice de 363 nm et dépôt d'une couche de silice pulvérisée de 123 nm d'épaisseur. Les nanocristaux avaient alors été déposés sur la couche de défaut en silice et protégés d'une fine couche de PMMA pour qu'ils restent en place lors de la synthèse de la deuxième opale. Les diagrammes d'émission angulaire obtenus sont représentés sur la figure 2.8. Des pics de fluorescence, signature de la bande passante créée par le mode de défaut, de faible intensité étaient alors observables.

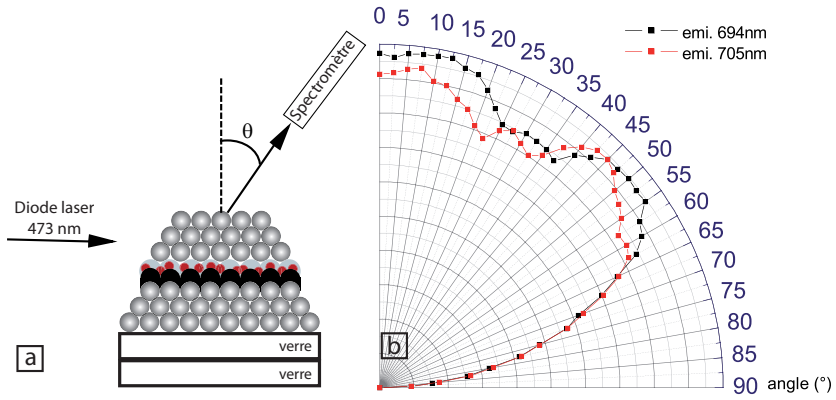

FIGURE 2.8 – a- Schéma de principe des mesures d'émission résolue en angle de nanocristaux de $\lambda_{em} = 705$ nm déposés sur la couche de défaut de silice d'une hétérostructure puis recouverts d'une couche de PMMA et de la deuxième opale de l'hétérostructure. b- Diagrammes d'émission angulaire tracés à différentes longueurs d'onde : 694 nm, 705 nm. [15]

2.4.2 Diagramme d'émission de nanocristaux déposés sous l'hétérostructure

Dans cette thèse, nous avons utilisé une hétérostructure composée de billes de silice de diamètre 343 nm et d'une couche de silice d'épaisseur 110 nm dont la synthèse a été expliquée dans le Chapitre 1. Sa caractérisation optique par mesures de réflectivité spéculaire à différents angles donne les spectres de la figure 2.9. Un mode de défaut bien centré sur la bande de réflectivité est observable : il est centré à 690 nm pour un angle de 20° et sa largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 20 nm.

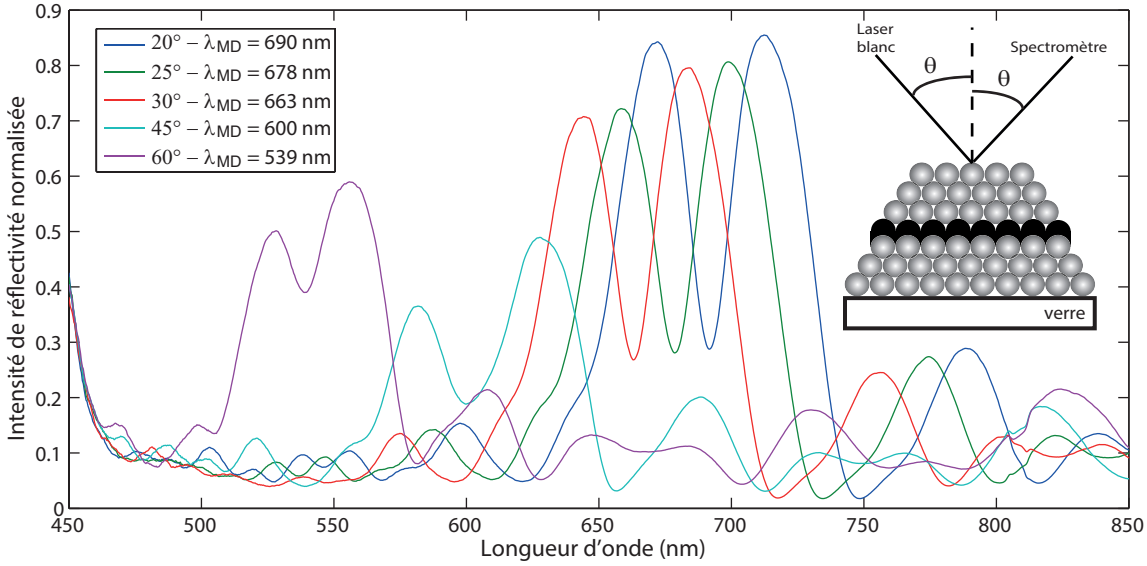

FIGURE 2.9 – Schéma de principe et mesures de réflectivité spéculaire de l'hétérostructure à différents angles.

Nous avons placé l'hétérostructure directement sur le dépôt de nanocristaux et mesuré le spectre de la lumière transmise, collecté tous les degrés. L'intensité, normalisée par la valeur à 0° pour chaque longueur d'onde, a ensuite été tracée en fonction de l'angle à une longueur d'onde donnée pour obtenir le diagramme d'émission à cette longueur d'onde comme présenté sur la figure 2.10. [90]

Un minimum d'émission, correspondant à la bande de réflectivité de l'opale et d'une intensité inférieure d'environ 30% au maximum d'intensité du diagramme, apparait à un angle différent pour chacune des longueurs d'onde. Ces minima d'émission sont moins marqués que dans le cas de l'opale directe sans défaut planaire (50% de différence entre

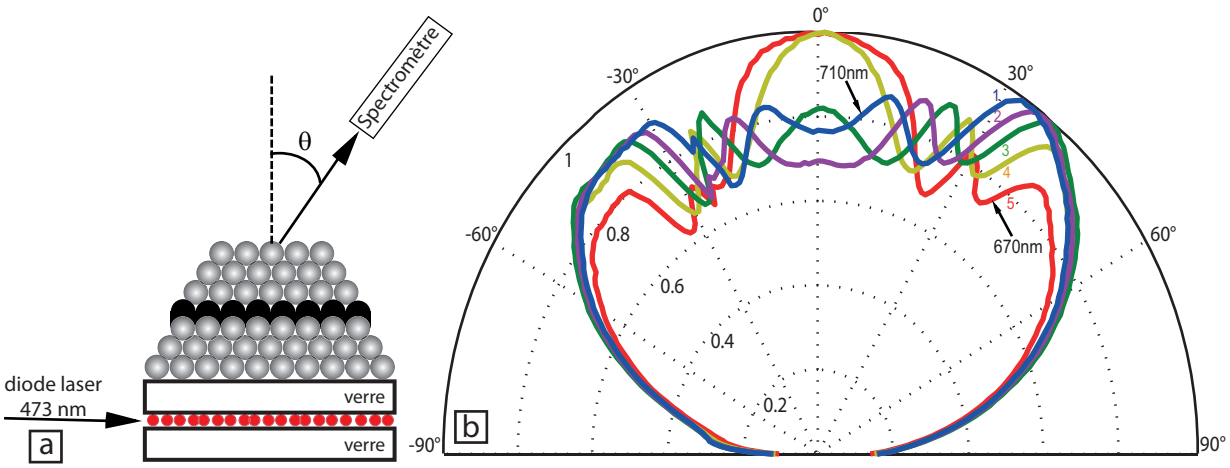

FIGURE 2.10 – a- Schéma de principe des mesures d'émission résolue en angle de nanocristaux placés sous une hétérostructure composée d'opales de billes de silice de 343 nm de diamètre et d'une couche de défaut en silice de 110 nm d'épaisseur. b- Diagrammes d'émission angulaire tracés à différentes longueurs d'onde : 670 nm, 680 nm, 690 nm, 700 nm, 710 nm. [90]

le maximum et le minimum d'intensité, voir paragraphe 2.3.2). Cela est probablement dû à du désordre introduit dans la structure du cristal photonique par l'insertion du défaut. Comme dans les expériences réalisées par Phan Ngoc Hong, nous observons un pic de fluorescence dont l'intensité est, cette fois, nettement supérieure : elle correspond à une augmentation de 15 à 20% du signal minimum du diagramme d'émission (voir figures 2.6 et 2.10). Ce pic se déplace en angle de la même façon que le mode de défaut dépendamment de la longueur d'onde à laquelle est tracé le diagramme d'émission. Plus la longueur d'onde augmente et plus l'angle auquel apparait le pic de fluorescence est petit. Ceci est en adéquation directe avec les déplacements en angles et en longueurs d'onde des modes de défauts observés lors des mesures de réflectivité de l'hétérostructure (voir figure 2.9). Ainsi le pic de fluorescence est centré à 20° pour le tracé de la fluorescence à 690 nm tout comme le minimum de réflectivité du mode de défaut est centré à 690 nm pour un angle spéculaire de 20° (voir figure 2.11). [90]

Nous avons donc réussi à accentuer l'effet de l'hétérostructure sur les diagrammes d'émission angulaire et donc à accentuer l'intensité du pic de fluorescence. Ce pic est dû au défaut planaire de l'hétérostructure et sa largeur est directement liée à ce mode de

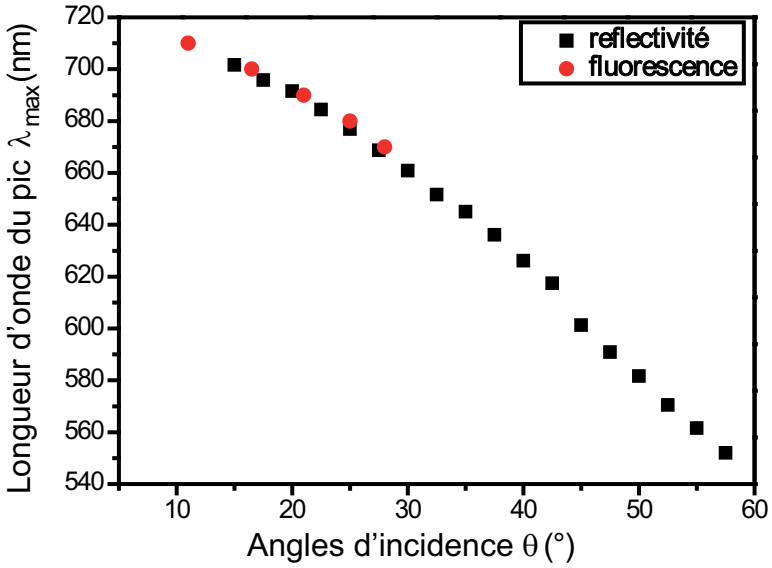

FIGURE 2.11 – Graphique représentant les longueurs d'onde centrales, en fonction de angle, des modes de défaut mesurés par réflectivité sur l'hétérostructure (carrés noirs) et des pics de fluorescence obtenus à travers l'hétérostructure (points rouges).

défaut. La largeur du mode de défaut étant seulement de 20 nm (la largeur de la bande de réflectivité de l'opale est de 60 nm), nous avons réussi à affiner le signal et ainsi à augmenter la résolution de notre système.

Une façon d'augmenter encore la visibilité de ce pic de fluorescence est de l'observer sur fond plat en s'affranchissant de l'effet de bande interdite de l'opale.

2.4.3 Elimination de l'effet de bande interdite de l'opale

Si le mode de défaut est bien centré sur la bande interdite par un choix judicieux de l'épaisseur de silice pulvérisée, lorsque les diagrammes d'émission angulaire des nanocristaux à travers l'opale simple et à travers l'hétérostructure sont tracés pour la même longueur d'onde, le minimum de fluorescence à travers l'opale et le pic de fluorescence à travers l'hétérostructure se trouvent au même angle de collection comme montré sur la figure 2.12 pour $\lambda = 690$ nm.

2.4 Modification du diagramme d'émission de nanocristaux par des hétérostructures composées d'une couche de silice entre deux opales directes de billes de silice.

Afin d'observer ce pic de fluorescence sur fond plat, nous pouvons éliminer la contribution de la bande interdite au diagramme d'émission. Pour cela nous normalisons le diagramme mesuré à travers l'hétérostructure par celui mesuré à travers l'opale simple :

$$I_{normalisee}(\lambda, \theta) = \frac{I_{heterostructure}(\lambda, \theta)}{I_{opale}(\lambda, \theta)} \tag{2.1}$$

Les diagrammes obtenus sont présentés sur la figure 2.13 pour différentes longueurs d'onde. Nous observons alors un pic de fluorescence, plus marqué que précédemment et donc plus facile à pointer.

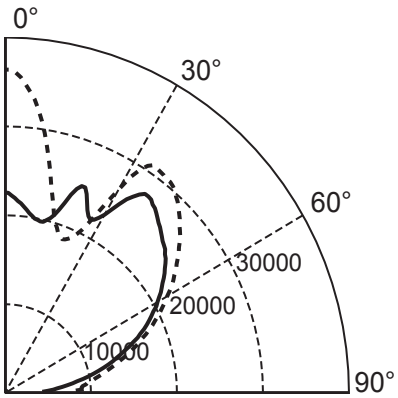

FIGURE 2.12 – Diagrammes d'émission angulaire des nanocristaux à travers l'opale simple (pointillés) et à travers l'hétérostructure (trait plein) tracés à 690 nm.

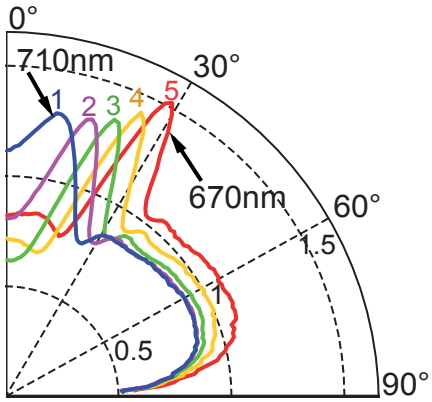

FIGURE 2.13 – Diagrammes de l'émission angulaire des nanocristaux à travers l'hétérostructure normalisés par l'émission angulaire des nanocristaux à travers une opale simple, tracés à différentes longueurs d'onde (1 :710 nm, 2 :700 nm, 3 :690 nm, 4 :680 nm, 5 :670 nm).

2.5 Application : caractérisation spectrale sans spectromètre d'une source inconnue.

Comme expliqué dans la partie précédente, l'angle auquel nous observons l'effet de l'hétérostructure sur le diagramme d'émission à une longueur d'onde donnée correspond à l'angle pour lequel la bande de réflectivité du cristal photonique est centrée sur la longueur d'onde en question.

Il est donc possible d'utiliser les mesures de réflectivité de l'hétérostructure comme calibration pour déterminer la longueur d'onde centrale de l'émission par mesures de fluorescence résolue en angle sans spectromètre si la source lumineuse est monochromatique. Plus précisément, une expérience envisageable est de mesurer le diagramme de rayonnement à travers l'hétérostructure grâce à un capteur CCD placé dans le plan de Fourier d'une lentille. En déterminant l'angle auquel apparait un maximum d'intensité, puis en convertissant cet angle en longueur d'onde grâce aux spectres de réflectivité de l'hétérostructure, nous pouvons avoir accès à la longueur d'onde d'émission de la source. Cependant, aucune source lumineuse n'étant strictement monochromatique, il faut déterminer la largeur spectrale maximale telle que nous puissions pointer le pic de fluorescence sur le diagramme d'émission et donc utiliser cette méthode pour déterminer la longueur d'onde centrale d'émission.

2.5.1 Largeur spectrale maximale de la source mesurable sur les diagrammes d'émission.

Les diagrammes d'émission ont été jusqu'à maintenant tracés pour une longueur d'onde donnée ce qui correspond à la réponse d'une source monochromatique mais toutes nos mesures ont été réalisées avec des nanocristaux de largeur spectrale à mi-hauteur de 60 nm, ce qui est relativement large. En sommant plusieurs diagrammes, chacun à une longueur d'onde donnée, nous pouvons reconstruire celui d'une source de largeur $\delta\lambda$. Pour cela, nous commençons par définir une source de longueur d'onde centrale λ_{max} et de largeur à mi-hauteur $\delta\lambda$. Cette source est représentée par une gaussienne et son équation est la suivante :

$$I_{gaussienne}(\lambda) = exp^{\frac{-2(\lambda - \lambda_{max})^2}{\delta\lambda^2}} \tag{2.2}$$

Nous multiplions ensuite cette gaussienne par le spectre mesuré $I_{mes}(\lambda, \theta)$ à un angle donné. Pour s'affranchir du spectre d'émission intrinsèque des nanocristaux, nous normalisons cette quantité par le spectre mesuré $I_{mes}(\lambda, \theta)$ pour un angle θ loin de la bande interdite, dans notre cas 60°, la bande interdite à cet angle étant centrée à $\lambda = 540\ nm$, longueur d'onde pour laquelle les nanocristaux n'émettent pas (voir figure 2.3). Nous sommons ensuite sur les longueurs d'onde et nous obtenons l'intensité de fluorescence de la source de largeur $\delta\lambda$ pour un angle donné (voir équation 2.3).

$$I_{recontruite}(\theta) = \sum_{\lambda} \frac{I_{mes}(\lambda, \theta)}{I_{mes}(\lambda, 60)} \times I_{gaussienne}(\lambda) \tag{2.3}$$

Comme précédemment, pour obtenir un signal sur fond plat, nous normalisons l'intensité de fluorescence donnée par l'expression 2.3 par $I_{recontruite}$ obtenue pour des mesures réalisées à travers l'opale simple. Finalement, nous reconstruisons le diagramme d'émission en traçant le rapport précédent, noté $I'_{recontruite}$, pour des valeurs de θ variant de 0 à 90° tous les 1°.

La reconstruction du diagramme a été réalisée pour différentes largeurs à mi-hauteur à une longueur d'onde centrale de 690 nm et les diagrammes correspondants sont tracés sur la figure 2.14.

Nous observons que la largeur à mi-hauteur maximale permettant l'observation du pic de fluorescence est de 60 nm.

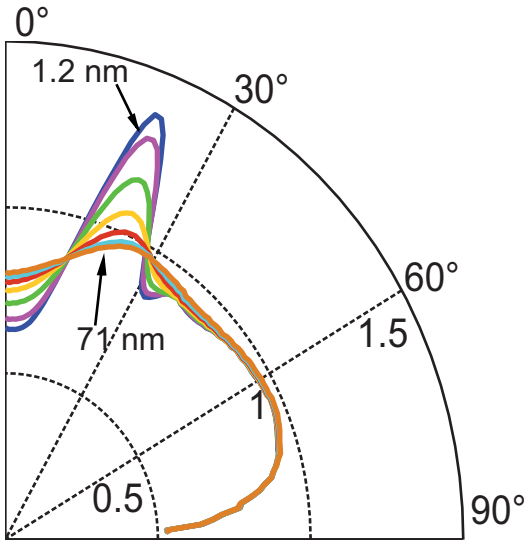

FIGURE 2.14 – Diagrammes d'émission angulaire reconstruits à partir de sources centrées à 690 nm et de largeurs à mi-hauteur différentes ($\delta\lambda$ = 1,2 nm, 12 nm, 24 nm, 36 nm, 48 nm, 60 nm, 71 nm).

2.5.2 Différenciation de deux sources

Considérons maintenant le cas où deux types de nanocristaux émettant à des longueurs d'onde différentes sont mélangés. Pouvons-nous les différencier spectralement à partir des diagrammes d'émission mesurés à travers nos hétérostructures ?

Afin de répondre à cette question, nous avons déterminé la résolution spectrale dans le cas de deux sources lumineuses différentes. Pour cela nous avons sommé les contributions de deux sources de longueurs d'onde centrales λ_1 et λ_2 et de largeurs spectrales $\delta\lambda_1$ et $\delta\lambda 2$ respectivement. Nous avons calculé pour chacune l'intensité de fluorescence $I'_{reconstruite1}$ et $I'_{reconstruite2}$ en suivant l'équation 2.3 puis nous les avons sommées.

Sur la figure 2.15, nous avons tracé les diagrammes dans le cas de deux sources quasi-monochromatiques de 1,2 nm de largeurs à mi-hauteur pour différentes séparations spectrales $\Delta\lambda \ = \mid \delta_1 - \delta_2 \mid$ où λ_1 est fixé à 690 nm et λ_2 varie.

Nous observons que, pour une séparation spectrale de 40 nm, les deux pics de fluorescence sont bien distincts, pour une séparation spectrale de 25 nm, nous observons encore les deux maxima des pics alors que pour une séparation de 20 nm, il est impossible de résoudre séparément les deux pics.

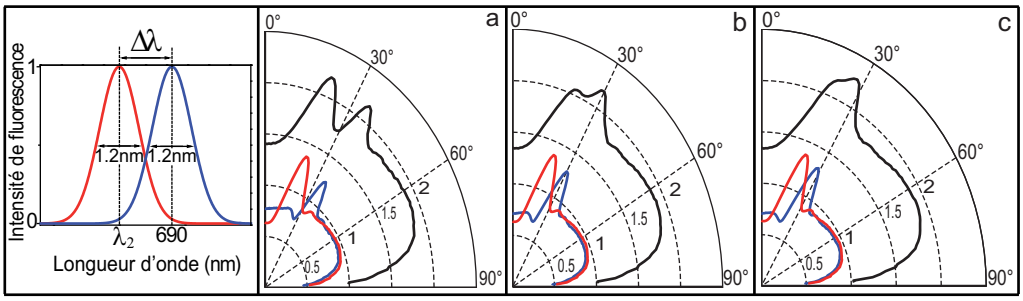

FIGURE 2.15 – Diagrammes d'émission reconstruits à partir de sources de largeur à mi-hauteur de $\delta\lambda$= 1,2 nm (en rouge et bleu) et leur somme (en noir) pour différentes $\Delta\lambda$: a- 40 nm, b- 25 nm, c- 20 nm.

Nous avons ensuite réalisé les mêmes mesures pour des sources de largeur spectrale plus grande (figure 2.16).

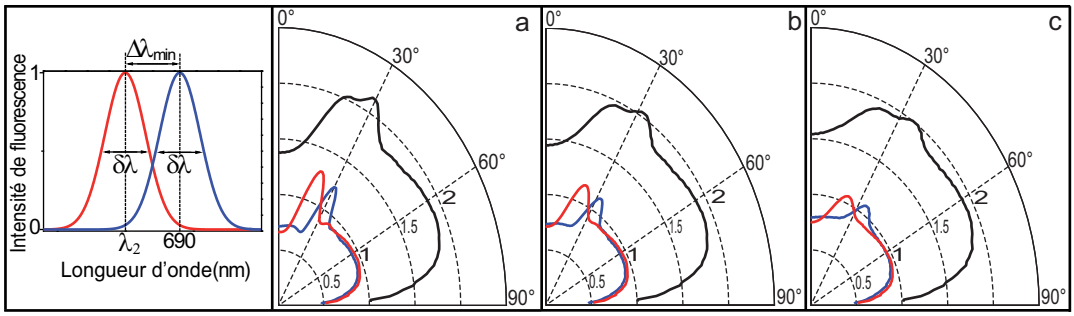

FIGURE 2.16 – Diagrammes d'émission reconstruits à partir de sources de largeur à mi hauteur ($\delta\lambda$) et de séparations spectrales minimales ($\Delta\lambda_{min}$) différentes : a- $\delta\lambda = 12$ nm, $\Delta\lambda_{min} = 25$ nm ; b- $\delta\lambda = 24$ nm, $\Delta\lambda_{min} = 30$ nm ; c- $\delta\lambda = 36$ nm, $\Delta\lambda_{min} = 40$ nm.

Nous avons également réalisé les calculs pour des sources de différentes largeurs et la limite de résolution correspond toujours à celle de la source la plus large.

2.6 Conclusion

Nous avons étudié l'effet d'une opale simple et d'une hétérostructure sur la fluorescence de nanocristaux colloïdaux à travers l'étude des diagrammes d'émission résolus en angle. Dans le cas de l'opale simple, le minimum d'intensité observé est très prononcé (50%) à une longueur d'onde donnée pour la plage angulaire correspondant à la bande interdite. Dans le cas de l'hétérostructure, la présence du mode de défaut est mise en évidence par

l'apparition d'un pic de fluorescence dont nous augmentons l'amplitude en normalisant le diagramme d'émission à travers l'hétérostructure par le diagramme d'émission à travers l'opale simple. Ces mesures ont ensuite été appliquées à la caractérisation spectrale de sources inconnues en s'appuyant sur la correspondance entre les informations angulaires et les informations spectrales. Ainsi il est possible d'identifier des sources de largeur spectrale inférieure à 60 nm. Il également possible de distinguer deux sources différentes lorsque celles ci sont séparées spectralement de plus de la largeur du mode de défaut (cas de sources de largeur inférieure à celle du mode de défaut) ou de plus de la largeur de la source (cas de sources de largeur supérieure à celle du mode de défaut).

Dans le cadre de la réalisation d'un capteur, il est donc a priori possible de détecter une modification de la périodicité d'une hétérostructure, par un stimulus tel que la présence d'un polluant ou un changement de température, par mesures angulaires de la fluorescence d'une source, placée sous l'hétérostructure et ayant une largeur à mi-hauteur de moins de 60 nm.

Chapitre 3

Polymères à empreintes de nanocristaux

3.1 Introduction

L'essor de nouvelles techniques d'analyse de l'ultra-petit a initié la synthèse et le développement de nombreuses nanostructures et nanoparticules. De multiples applications à ces nanoparticules ont été développées au point que celles-ci sont à présent omniprésentes dans la vie quotidienne. Désormais, nous pouvons trouver des nanotubes de carbone dans les DVD [92], des nanoparticules de dioxyde de titane [93] ou encore d'argent [94] dans les vernis et peintures. Trois grands secteurs industriels sont particulièrement actifs et innovants dans la recherche et le développement sur les nanoparticules. L'industrie du textile incorpore dorénavant des nanoparticules d'argent dans les tissus afin de leur procurer des propriétés antimicrobiennes [95] ou encore des nanotubes de carbone organisés pour mimer l'effet super-hydrophobe des feuilles de lotus [96]. L'industrie alimentaire utilise différentes nanoparticules dont les nanoparticules de dioxyde de titane afin de stabiliser et conserver le plus longtemps possible les aliments. [97] [98] Enfin, un secteur qui utilise une grande diversité de nanoparticules et réalise beaucoup de travaux de recherche est le secteur médical. [99] [100] En effet, la recherche médicale étudie différentes nanoparticules : des nanoparticules de dioxyde de titane pour bloquer les rayons UV du soleil, des nanoparticules d'or fonctionnalisées pour la délivrance de médicaments par voie orale, des nanotubes de carbone pour la délivrance de médicaments par voie respiratoire, des

nanocristaux fluorescents pour l'imagerie in-vivo... [99]

Ces nanoparticules, qui présentent certains avantages, introduisent également de nouveaux enjeux environnementaux et toxicologiques. En effet, en plus de présenter, pour certaines, une grande toxicité pour l'être humain [101] [102] [103], elles peuvent également être toxiques pour d'autres organismes vivants. C'est le cas des nanoparticules d'argent non toxiques pour l'homme mais extrêmement toxiques pour les organismes aquatiques. [104] Leur toxicité est dépendante de divers facteurs : la nature de la nanoparticule, sa taille/forme/charge, sa concentration, son revêtement de surface, l'environnement dans lequel elle se trouve [105] et le temps d'incubation dans l'organisme [106].

Les nanoparticules utilisées pendant cette thèse sont des nanocristaux semiconducteurs fluorescents coeur/coquille CdSeTe/ZnS. Les nanocristaux de CdSe/ZnS, de nature chimique proche, sont très utilisés dans la recherche médicale afin d'imager in-vivo des parties ciblées du cerveau ou du foie de souris ou de rats. [107] [108] Cependant, parce qu'ils sont très instables, les nanocristaux CdSe/ZnS ne sont pas encore utilisés sur l'être humain. En effet, leur instabilité induit la libération d'ions cadmium très cytotoxiques entrainant des lésions cellulaires pouvant aller jusqu'à la mort de la cellule. [109] [110] Ces ions ne sont toxiques qu'à partir d'une certaine concentration [111], il faut donc pouvoir extraire les nanocristaux de l'organisme avant que la concentration critique en ions cadmium ait pu être atteinte. De plus, de façon générale, il est important de pouvoir détecter les nanoparticules à l'état de trace en fonction de leur taille et de leur chimie de surface, deux facteurs dont dépend leur toxicité.

Dans ce chapitre, nous décrivons le développement d'un capteur sensible et sélectif, permettant de détecter et de bloquer des nanocristaux fluorescents dans une matrice de polymère tout en assurant une reconnaissance en taille et en fonctionnalisation de surface. Le polymère utilisé pour cette capture de nanocristaux est un polymère à empreintes comme celui décrit dans le chapitre 1 dans le cas des opales inverses, à la différence qu'il est ici synthétisé en film et non utilisé pour constituer un cristal photonique. Nous avons donc réalisé un polymère à empreintes de nanocristaux de CdSeTe/ZnS fonctionnalisés. Pour cela, nous avons simplement remplacé la molécule cible par des nanocristaux suffisamment petits pour infiltrer le polymère par ses pores et possédant une terminaison de surface favorisant une interaction attractive avec le polymère. Ces travaux ont donné lieu à la publication de l'article de Sarra Gam-Derouich et al. en 2015 dans le journal Chemical

Communications. [112]

Ce chapitre se décompose en trois parties. Dans la première, nous présentons les nanocristaux fluorescents utilisés comme nanoparticles cibles à détecter, ainsi que la méthode de détection par spectrocopie de fluorescence, principalement limitée à des mesures d'intensité d'émission. La seconde partie décrit les étapes de synthèse du polymère en bloc à empreintes de nanocristaux et la troisième est consacrée aux performances du capteur, en termes de sensibilité, spécificité, sélectivité et résistance. Le cas du capteur réalisé à partir d'un cristal photonique (opale inverse en polymère à empreintes de nanocristaux) sera étudié dans le chapitre 4.

3.2 Nanoparticules cibles : Nanocristaux fluorescents avec fonctionnalisation carboxyle

Les nanocristaux que nous utilisons comme cibles de notre capteur sont des nanocristaux semiconducteurs coeur/coquille CdSeTe/ZnS. Ils sont de nature hydrophobe et, afin d'éviter leur agrégation dans l'eau et favoriser leur utilisation dans des milieux biologiques (aqueux), ils peuvent être fonctionnalisés. Pour leur détection par le polymère à empreintes, ils doivent pouvoir former une liaison avec le polymère fonctionnel. Comme le capteur doit pouvoir être utilisé un grand nombre de fois, il est primordial que cette liaison puisse être facilement rompue afin d'en extraire les cibles déjà détectées. La liaison hydrogène, qui consiste à partager un atome d'hydrogène entre deux hétéroatomes (accepteur et donneur), est une interaction très utilisée dans la réalisation des polymères à empreintes moléculaires et se rompt facilement en présence d'acide acétique. Nos nanocristaux cibles doivent donc posséder une fonctionnalisation de surface comportant au moins un hétéroatome accepteur ou donneur d'une liaison hydrogène.

3.2.1 Propriétés de surface des nanocristaux

La société Invitrogen commercialise des nanocristaux fluorescents CdSeTe/ZnS présentant diverses fonctionnalisations de surface. Ceux que nous utilisons dans ce chapitre pour la réalisation des empreintes sont des nanocristaux CdSeTe/ZnS dont l'émission est maximale vers 705 nm et possédant une terminaison de surface carboxyle (Qdot® 705

ITK™ Carboxyl Quantum Dots) comme présenté sur la figure 3.1.

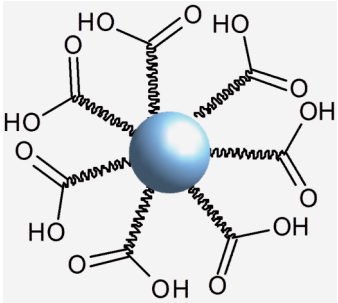

FIGURE 3.1 – Schéma simplifié de nanocristaux fluorescents fonctionnalisés industriellement par des terminaisons carboxyle.

3.2.2 Propriétés optiques des nanocristaux

Ces nanocristaux absorbent la lumière pour les longueurs d'onde inférieures à 600 nm. Leur émission est comprise entre 600 nm et 850 nm avec un maximum à 705 nm comme le montrent les spectres d'émission et d'absorption de la figure 3.2 fournis par Invitrogen. [113]

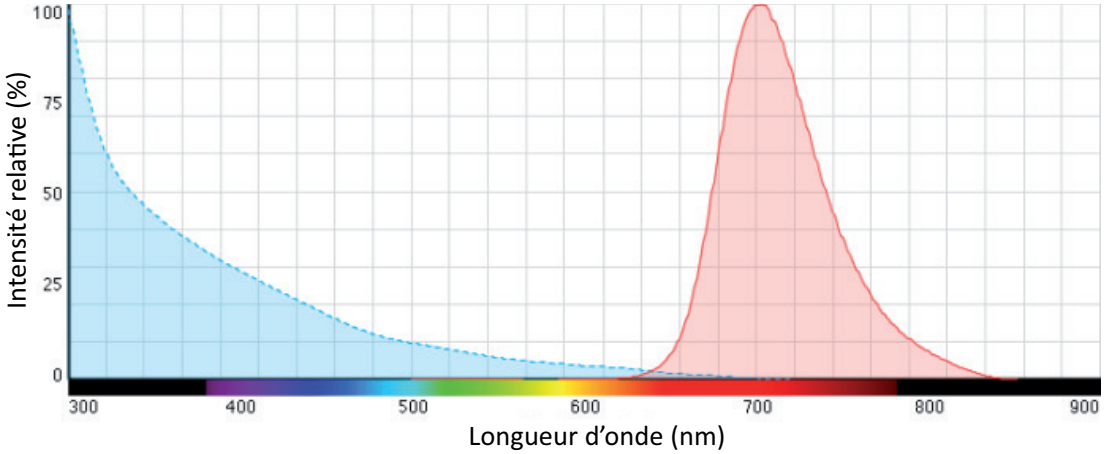

FIGURE 3.2 – Spectres d'absorption (bleu) et d'émission (rouge) des nanocristaux CdSeTe/ZnS carboxyle utilisés comme cibles. [113]

Dans ce capteur, la détection est réalisée par des mesures de l'intensité de fluorescence.

3.2.3 Principe des mesures d'intensité par spectroscopie de fluorescence

Les mesures d'intensité de fluorescence, schématisées sur la figure 3.3, consistent à exciter le capteur, ainsi que les nanocristaux bloqués à l'intérieur de celui-ci, sur le dessus à l'aide d'une diode laser bleue continue à 473 nm, d'une puissance de 100 mW, qui éclaire de façon homogène toute la surface de l'échantillon. L'intensité lumineuse émise est collectée perpendiculairement à la surface de l'échantillon, après avoir été filtrée par un filtre passe-haut à 550 nm permettant de s'affranchir de l'émission du laser, et est analysée par un spectromètre Avantes AVS-S2000 muni d'un réseau allant de 450 nm à 900 nm et présentant une résolution de 1,5 nm.

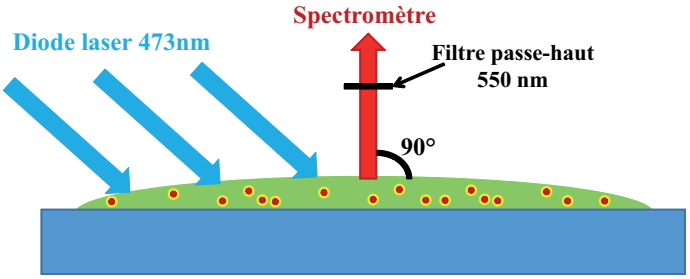

FIGURE 3.3 – Schéma de principe des mesures de fluorescence sur le bloc de polymère.

Pour s'affranchir de l'hétérogénéité de la distribution des empreintes et donc des nanocristaux dans le polymère, le spectre de fluorescence est systématiquement mesuré sur 7 points différents de l'échantillon et une moyenne sur ces 7 points est réalisée.

3.3 Réalisation du polymère à empreintes de nanocristaux carboxyle

Comme expliqué dans le chapitre 1, les polymères à empreintes moléculaires (MIP) sont des polymères réticulés autour de molécules cibles les retenant par liaisons covalentes, de Van der Waals ou hydrogènes. Lorsque ces liaisons sont rompues, le polymère présente alors des cavités, empreintes spécifiques à la molécule cible qui permettront de capter cette même molécule. Nous avons, pour la première fois à notre connaissance, transposé ce principe au cas des nanoparticules en synthétisant un polymère à empreintes de nanocristaux. Pour que le polymère acquière les deux propriétés essentielles à la formation

d'empreintes, c'est-à-dire une interaction avec la cible et une structure réticulée, sa réalisation se fait en mélangeant deux types de monomères : un monomère réticulant et un monomère fonctionnel. C'est le monomère fonctionnel qui présentera une interaction particulière avec la cible formant ainsi une liaison pouvant être rompue. En se basant sur cette interaction molécule cible/monomère fonctionnel, il est possible de réaliser une reconnaissance spécifique de nanoparticules en concevant une liaison entre le MIP et la fonctionnalisation de la particule (voir paragraphe 3.2.1).

Comme ce type d'empreintes sera par la suite transposé aux opales inverses, le polymère que nous avons choisi d'utiliser pour leur réalisation est celui utilisé dans le chapitre 1, soit un mélange d'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA) et d'acide méthacrylique (MAA). Dans ce cas le monomère fonctionnel est le MAA, présentant tout comme les nanocristaux cibles une fonction carboxyle. La formation d'une liaison hydrogène entre le polymère et le nanocristal cible est donc possible comme le montre les schémas simplifiés de la figure 3.4.

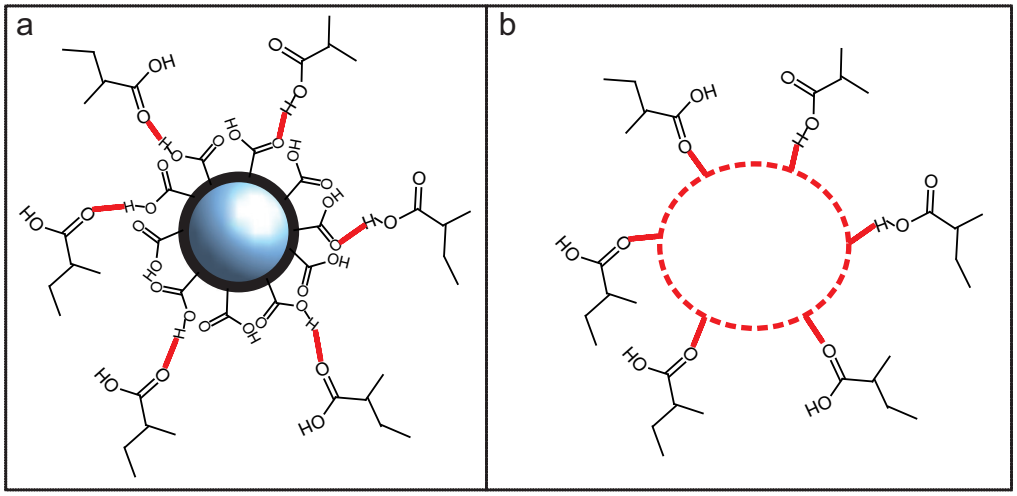

FIGURE 3.4 – a- Schéma simplifié des interactions cible/hôte d'une empreinte d'un nanocristal présentant une fonctionnalisation de surface carboxyle dans un réseau 3D de polymère composé d'un mélange d'acide méthacrylique et d'éthylène glycol diméthacrylate. b- Schéma simplifié présentant l'empreinte d'un nanocristal de fonctionnalisation de surface carboxyle dans un polymère d'acide méthacrylique/d'éthylène glycol diméthacrylate sans le nanocristal cible.

3.3.1 Synthèse du polymère à empreintes de nanocristaux carboxyle

Pour la réalisation de ce polymère, 1200 μL de MAA (99% de la compagnie VWR) et 180 μL de nanocristaux carboxyle (voir paragraphe 3.2.1) sont mélangés dans 900 μL d'éthanol absolu (Sigma-Aldrich), solvant porogène essentiel à la formation de pores dans l'hydrogel, afin de créer les liaisons entre le monomère fonctionnel et la cible. Sont ensuite ajoutés au mélange 60 μL d'EGDMA (98% de la compagnie VWR), puis 20 mg d'AIBN (Azobisisobutyronitrile 98% , Sigma-Aldrich) qui a pour rôle de photo-amorcer la polymérisation. Le mélange est ensuite dégazé sous argon pendant 5 minutes avant que 30 μL soient prélevés puis déposés sur un substrat de PMMA de 2 cm x 2 cm (1ère étape de la figure 3.5) préalablement nettoyé dans l'éthanol sous ultrasons. Le substrat recouvert du mélange de prépolymérisation est placé dans un bécher et exposé à une lampe UV à 365 nm pendant 2 heures à température ambiante (2ème étape de la figure 3.5). Le bloc de polymère forme un disque de 20 mm de diamètre et 4 mm d'épaisseur. Les nanocristaux utilisés comme cibles sont ensuite extraits du polymère en plongeant celui-ci dans un bain aqueux d'acide acétique à 4 M pendant 5 heures (3ème étape de la figure 3.5). Après rinçage dans l'eau ultra-pure (Milli-Q), le polymère à empreintes de nanocristaux est prêt à être utilisé.

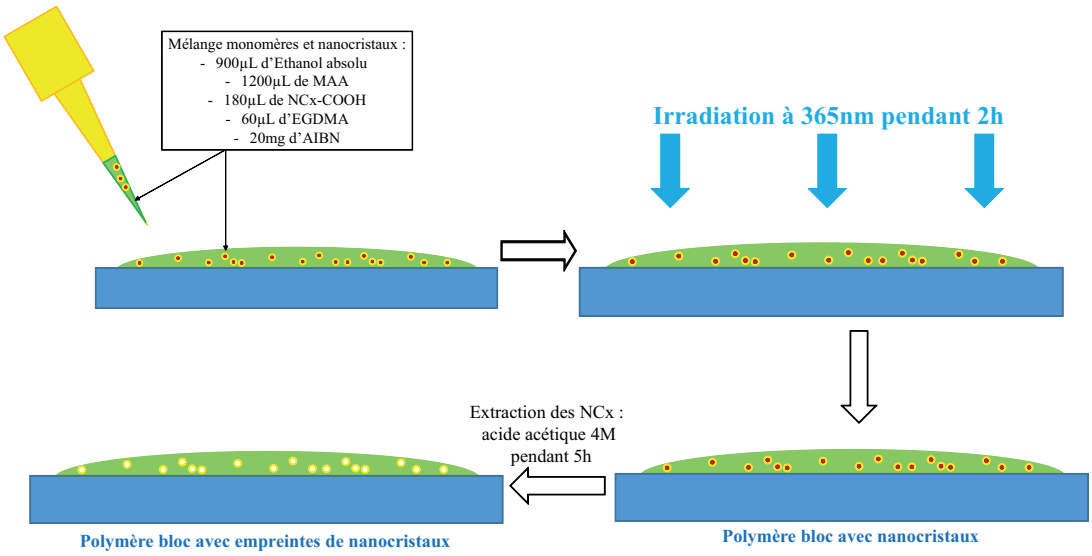

FIGURE 3.5 – Schéma de principe de réalisation du polymère en bloc à empreintes de nanocristaux fluorescents.

3.3.2 Efficacité de l'extraction des nanocristaux cibles

Mesures de fluorescence avant extraction

Une première mesure d'intensité de fluorescence est réalisée sur le polymère à empreintes de nanocristaux (Nanocrystals Imprinted Polymère - NcxIP) fraichement synthétisé avant l'extraction des nanocristaux cibles utilisés pour former les empreintes (courbe en pointillés de la figure 3.6). Ce spectre est comparé à celui des mêmes nanocristaux déposés sur une lame de verre (courbe en trait plein de la figure 3.6).

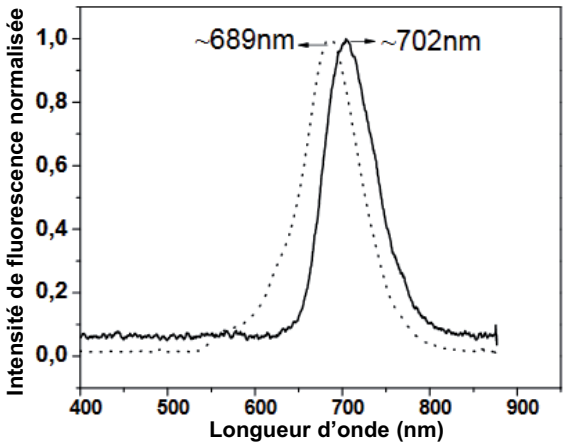

FIGURE 3.6 – Spectres de fluorescence normalisés (par son maximum d'intensité pour chacun des spectres) des nanocristaux cibles déposés sur une lame de verre (trait plein) et infiltrés dans le polymère (pointillés).

Nous observons que le spectre des nanocristaux infiltrés dans le polymère présente un maximum d'intensité à 689 nm alors que le spectre des nanocristaux déposés sur lame de verre possède un maximum d'intensité à 702 nm. Ce décalage est représentatif d'une interaction (liaison hydrogène) entre le polymère et les nanocristaux. La position du spectre de fluorescence pourra donc être utilisée comme signature de l'insertion et de la fixation des nanocristaux dans les empreintes.

Les spectres de fluorescence présentés dans ce chapitre sont tous normalisés par le maximum d'intensité du spectre après l'étape de polymérisation, c'est-à-dire avant l'extraction des nanocristaux cibles.

Extraction des nanocristaux

Les nanocristaux cibles sont ensuite extraits du polymère par incubation de ce dernier dans une solution d'acide acétique à 4 M pendant 5 heures. Le polymère est alors rincé à l'eau ultra-pure (Milli-Q) avant d'être caractérisé par mesures de fluorescence. Comme le montre le spectre en tirets de la figure 3.7, l'intensité de fluorescence est fortement diminuée après extraction. En effet, le rapport entre l'intensité du maximum de fluorescence après et avant extraction donne une efficacité d'extraction de 90%.

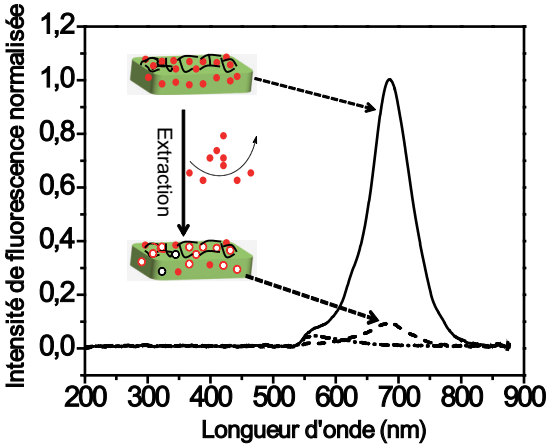

FIGURE 3.7 – Spectres de fluorescence normalisés (par le maximum d'intensité du spectre après polymérisation) avant extraction des nanocristaux (trait plein), après extraction des nanocristaux (tirets) et après polymérisation du polymère sans empreintes de nanocristaux (NIP, points-tirets, voir paragraphe 3.4.2).

Nous remarquons également sur les spectres de la figure 3.7 que l'intensité de fluorescence est non nulle et forme une légère bosse aux alentours de 560 nm. Nous supposons que cette intensité lumineuse correspond à l'émission du polymère filtrée par le filtre passe-haut à 550 nm. Ce signal étant relativement faible et décalé en longueur d'onde par rapport au maximum d'émission des nanocristaux, il ne perturbe pas les mesures de fluorescence des nanocristaux et donc leur détection.

3.4 Caractérisation du capteur

Pour juger de la qualité du capteur en polymère à empreintes, différentes caractéristiques doivent être déterminées. Ainsi, nous avons tout d'abord étudié la sensibilité du capteur puis sa spécificité, sa sélectivité et enfin sa résistance.

3.4.1 Étude de la sensibilité du capteur

Pour déterminer la sensibilité du capteur, des mesures d'intensité de fluorescence sont réalisées après infiltration de solutions de différentes concentrations en nanocristaux cibles. Pour cela le polymère, dont les nanocristaux ont été préalablement extraits, est immergé dans une solution avec une certaine concentration en nanocristaux connue avant d'être rincé au moins 5 fois à l'eau ultra-pure (Milli-Q) pour éliminer d'éventuels nanocristaux liés au polymère par des interactions non spécifiques. Après l'enregistrement du spectre de fluorescence pour cette concentration, les nanocristaux sont extraits par une solution d'acide acétique à 4 M pendant 5 heures avant que le polymère soit à nouveau immergé dans une solution avec une nouvelle concentration en nanocristaux. Les mesures de fluorescence sont reportées sur la figure 3.8.

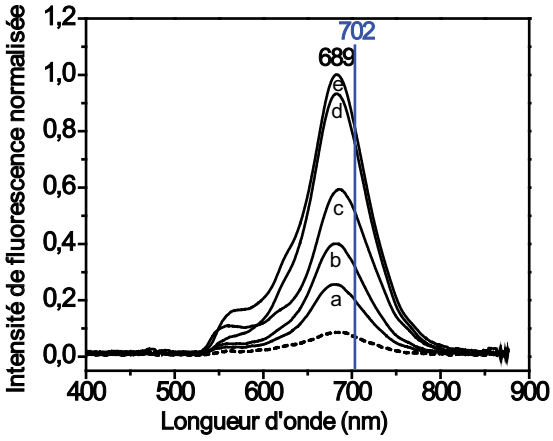

FIGURE 3.8 – Spectres de fluorescence (normalisés par le maximum de fluorescence après polymérisation) après extraction (tirets) et après infiltration du polymère par des solutions de concentrations différentes en nanocristaux : a- 8×10^{-8} M, b- 1×10^{-7} M, c- 4×10^{-7} M, d- 1×10^{-6} M, e- 6×10^{-6} M.

Nous pouvons observer l'émergence d'un pic de fluorescence, centré à 689 nm, dont l'intensité croît au fur et à mesure que la concentration en nanocristaux infiltrés augmente. De plus, lorsque nous traçons l'intensité maximale de fluorescence en fonction de la concentration (figure 3.9), nous remarquons qu'à partir d'une concentration de 1×10^{-6} M, l'augmentation de l'intensité est faible et à partir de 6×10^{-6} M le maximum de fluorescence correspond au maximum de fluorescence après polymérisation. Cela peut s'expliquer par le remplissage complet des empreintes de nanocristaux disponibles dans le polymère. Nous n'avons pas cherché à déterminer la limite de sensibilité du capteur. La concentration la plus faible pour laquelle une mesure a été réalisée est de 8×10^{-8} M (courbe (a) de la figure 3.8), mais il apparait clairement sur les spectres que des concentrations nettement inférieures pourraient être détectées puisque l'intensité maximale du spectre de la mesure à la concentration la plus faible est bien supérieure à l'intensité maximale du spectre de la mesure après extraction (intensité maximale normalisée de 0,26 pour la concentration la plus faible et de 0,09 après extraction).

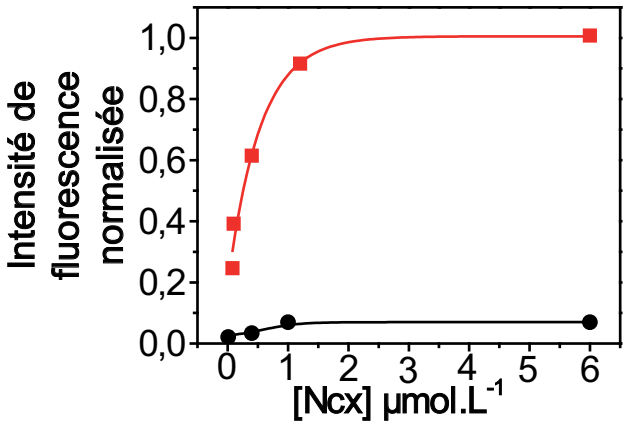

FIGURE 3.9 – Diagrammes représentant l'intensité maximale de fluorescence en fonction de la concentration en nanocristaux cibles dans le polymère à empreintes de nanocristaux (rouge) et dans un polymère sans empreintes de nanocristaux (noir).

Le fait que l'émission soit fortement diminuée après extraction puis de plus en plus intense dépendamment de la concentration en nanocristaux cibles des solutions infiltrées dans le polymère (suivies d'importants rinçages), associé à un maximum d'intensité centré à 689 nm (longueur d'onde spécifique aux nanocristaux cibles bloqués dans les empreintes du polymère, voir figure 3.6), montre que les nanocristaux cibles sont bien bloqués dans

les empreintes et non physisorbés sur le polymère. Il faut maintenant caractériser ces empreintes afin de déterminer leur spécificité et leur sélectivité.

3.4.2 Étude de la spécificité du capteur

Pour déterminer la spécificité de la détection des nanocristaux par notre capteur, nous réalisons un polymère de nature identique au polymère à empreintes de nanocristaux mais ne possédant pas d'empreintes (NIP, Non-Imprinted Polymer). Pour cela, le mélange de pré-polymérisation, correspondant au mélange présenté dans le paragraphe 3.3.1 de ce chapitre (voir figure 3.5), est réalisé sans les nanocristaux cibles soit : 1200 μL de MAA (99% de la compagnie VWR) dilués dans 900 μL d'éthanol absolu (Sigma-Aldrich). Puis leur sont ajoutés 60 μL d'EGDMA (98% de la compagnie VWR) et 20 mg d'AIBN (Azobisisobutyronitrile 98%, Sigma-Aldrich). Ce mélange de pré-polymérisation subit ensuite exactement les étapes décrites dans la figure 3.5 soit : dépôt sur substrat de PMMA, photopolymérisation à 365 nm pendant 2 heures et enfin bain d'acide acétique à 4 M.

Ce NIP et le polymère à empreintes de nanocristaux cibles (NcxIP) polymérisé en même temps sont ensuite immergés séparément dans des solutions de nanocristaux cibles à 1 μM avant d'être rincés puis caractérisés optiquement par mesures d'intensité de fluorescence. Toutes les mesures (NIP et NcxIP) sont normalisées par le maximum d'intensité du spectre du polymère à empreintes de nanocristaux cibles après sa polymérisation. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure 3.10.

Nous remarquons que l'intensité maximale de fluorescence est élevée et centrée à 689 nm dans le cas du polymère à empreintes de nanocristaux alors que, dans le cas du polymère sans empreintes, elle est presque nulle et centrée à 702 nm. Ces mesures montrent que la détection des nanocristaux et leur fixation dans le polymère (689 nm) est spécifique à la présence d'empreintes et que les nanocristaux présents dans le polymère sans empreintes sont uniquement physisorbés en surface du polymère et non liés à ce dernier. De plus, lorsque nous comparons l'évolution de l'intensité de fluorescence en fonction de la concentration des nanocristaux cibles dans les cas du polymère à empreintes et du polymère sans empreintes de nanocristaux (voir figure 3.9), nous remarquons une croissance nette entre 8×10^{-8} M et 1 μM dans le premier cas alors qu'elle est presque inexistante dans le second.

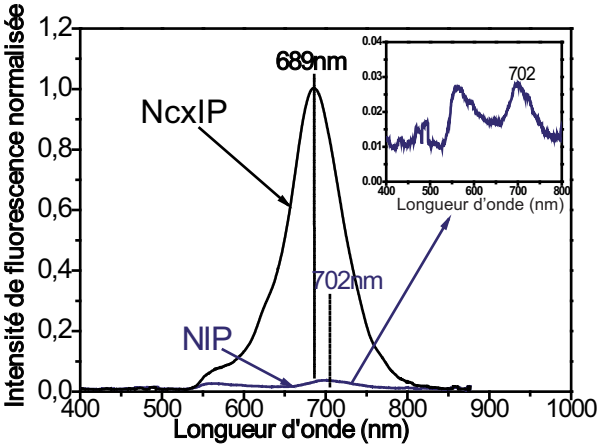

FIGURE 3.10 – Spectres de fluorescence (normalisés par le maximum d'intensité du spectre du polymère à empreintes de nanocristaux cibles après sa polymérisation) d'un polymère avec (noir) et sans (bleu) empreintes de nanocristaux cibles après immersion dans une solution de nanocristaux cibles de 1 μM. L'encadré est un zoom de la courbe bleue.

3.4.3 Étude de la sélectivité du capteur

Une autre caractéristique importante d'un capteur en polymère à empreintes est sa sélectivité, c'est-à-dire sa capacité à reconnaitre la particule cible d'une particule légèrement différente. Pour tester cette propriété, nous avons immergé le polymère à empreintes de nanocristaux cibles dans des solutions de nanocristaux différents. La première différence étudiée est la taille des nanocristaux et la seconde est la nature de leur fonctionnalisation de surface.

Sélectivité en fonction de la taille des nanocristaux

Pour l'étude de la sélectivité sur la taille des nanocristaux, une solution de nanocristaux carboxyle émettant à 780 nm est utilisée. Pour une même composition chimique, la longueur d'onde du maximum de fluorescence augmente avec la taille des nanocristaux. Ces nanocristaux sont donc plus grands que les nanocristaux cibles. C'est ce que montrent les images au microscope électronique à transmission des nanocristaux cibles émettant à 702 nm et des nanocristaux test émettant à 780 nm déposés sur lame de verre (figure 3.11). Ainsi les nanocristaux cibles sont légèrement plus petits que les nanocristaux test : de dimensions typiques 10 nm et 5 nm pour les premiers, 18 nm et 7 nm pour les seconds.

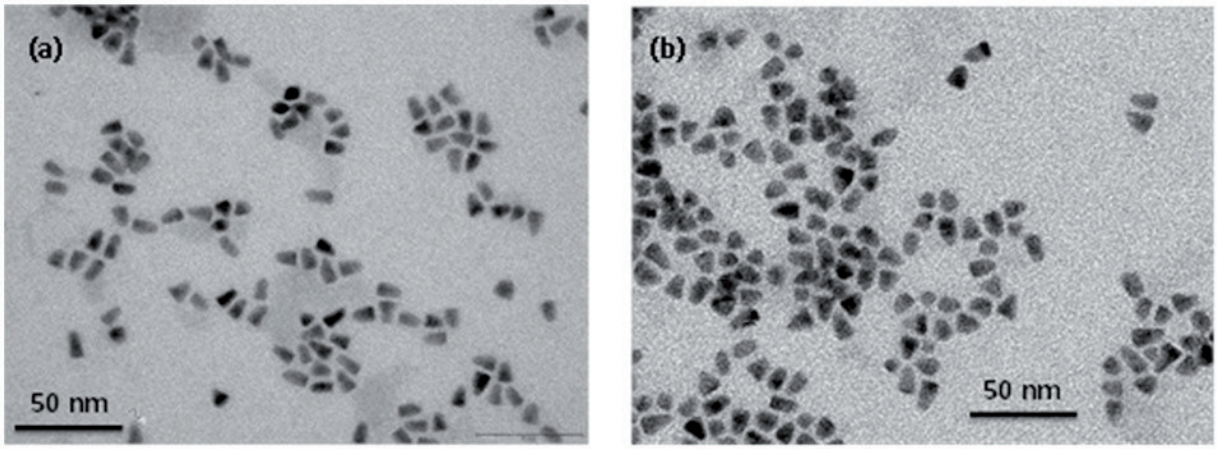

FIGURE 3.11 – Images au microscope électronique à transmission de nanocristaux carboxyle émettant à (a) 780 nm (test) et (b) 702 nm (cible).

Comme la comparaison se fera sur des mesures d'intensité, il est important de vérifier que, pour la même concentration, l'intensité de fluorescence est équivalente pour les deux populations de nanocristaux. Pour cela, des mesures d'intensité de fluorescence sont réalisées sur des solutions de nanocristaux cibles et test pour des volumes et des concentrations identiques. Les deux mesures sont normalisées par le maximum de fluorescence des nanocristaux cibles et comparées sur la figure 3.12 :

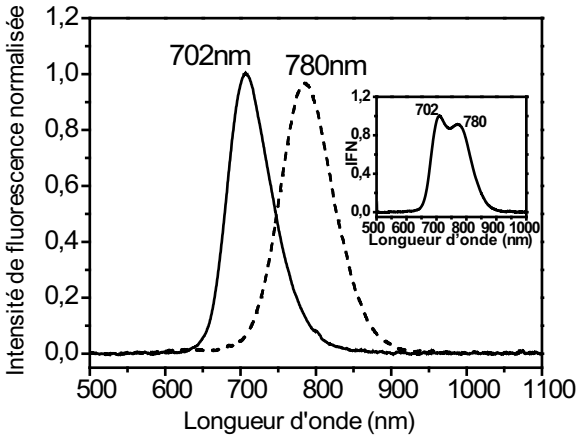

FIGURE 3.12 – Spectres de fluorescence de solutions de nanocristaux carboxyle cibles émettant à 702 nm (traits pleins) et test émettant à 780 nm (tirets) déposés sur une lame de verre, normalisés par le maximum de fluorescence des nanocristaux cibles. L'encadré montre le spectre de fluorescence d'un mélange des deux types de nanocristaux dans les mêmes proportions.

Nous vérifions ainsi que, pour le même volume et la même concentration, les intensités maximales d'émission des deux types de nanocristaux sont très proches (moins de 5% de différence).

Un polymère à empreintes de nanocristaux cibles est donc plongé dans une solution de nanocristaux test à 1×10^{-6} M puis, après de nombreux rinçages à l'eau ultra-pure (Milli-Q), il est caractérisé par mesures de fluorescence (courbe en tirets de la figure 3.13). La mesure moyennée sur 7 points et normalisée est comparée aux mesures réalisées sur ce même polymère après extraction (courbe en points-tirets de la figure 3.13) et après immersion dans une solution composée de 2×10^{-6} M de nanocristaux cibles et 2×10^{-6} M de nanocristaux test (courbe en trait plein de la figure 3.13).

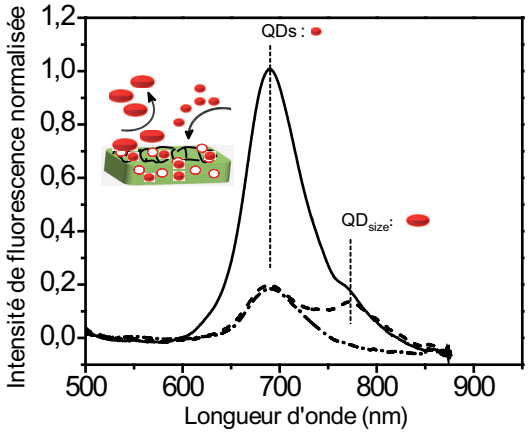

FIGURE 3.13 – Spectres de fluorescence d'un polymère à empreintes de nanocristaux cibles (normalisés par le maximum de fluorescence après polymérisation) : après extraction des nanocristaux cibles (points-tirets), après infiltration par une solution à 1 μM de nanocristaux test émettant à 780 nm (tirets) et après inflitration par une solution mélange de nanocristaux cibles et test tous deux à 2 μM (trait plein).

Nous pouvons observer que le spectre après immersion dans une solution de nanocristaux test présente un pic à 689 nm de faible amplitude provenant des nanocristaux cibles qui n'ont pas été éliminés par l'extraction à l'acide acétique et un autre pic, d'intensité légèrement inférieure, à 780 nm, provenant des nanocristaux test. Le spectre après immersion dans la solution composée des deux populations à parts égales présente le même pic à 780 nm (légèrement plus intense que dans le cas précédent, sûrement dû à la concen-

tration plus élevée en nanocristaux test), mais présente un pic beaucoup plus intense en 689 nm (5 fois plus intense que le pic à 780 nm). De plus, 780 nm correspond à la longueur d'onde d'émission nominale des nanocristaux test. Le spectre de fluorescence de ces nanocristaux n'a donc pas été décalé par leur insertion dans le polymère. Ceci démontre qu'il n'y a pas d'interaction entre le polymère et nanocristaux test qui ont probablement été simplement physisorbés à la surface du polymère et démontre donc la sélectivité en taille des empreintes de nanocristaux cibles réalisées dans le polymère.

Sélectivité en fonction de la fonctionnalisation de surface des nanocristaux

Pour l'étude de la sélectivité en fonction de la nature de la fonctionnalisation de surface des nanocristaux cibles, nous avons dû trouver des nanocristaux identiques aux nanocristaux cibles en nature chimique et en taille, donc émettant à 702 nm, et dont la fontionnalisation de surface permet le partage d'une liaison hydrogène sans être un carboxyle. Une autre fonction très utilisée dans la réalisation de liaisons hydrogène est la fonction amine. Nous avons donc greffé une fonction amine sur des nanocristaux par ailleurs identiques aux nanocristaux cibles.

Fonctionnalisation de nanocristaux identiques aux nanocristaux cibles par des amines.

La société Invitrogen chez qui nous avions acheté les nanocristaux cibles (fonctionnalisés carboxyle) ne vend pas de nanocristaux CdSeTe/ZnS émettant à 702 nm et possédant une terminaison amine. Nous avons donc dû fonctionnaliser des nanocristaux CdSeTe/ZnS émettant à 702 nm mais ne possédant pas de fonctionnalisation de surface (Qdot® 705 ITK™ organic quantum dots). Ces nanocristaux sans fonctionnalisation sont entourés de tensioactifs, l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) dans notre cas, permettant de stabiliser les colloïdes en solution dans le décane en évitant leur agrégation (voir figure 3.14).

Les nanocristaux sont d'abord nettoyés du TOPO les recouvrant par précipitation dans le méthanol et centrifugation. Cette étape est répétée 3 fois afin d'éliminer le maximum de TOPO en redispersant les nanocristaux dans le décane avant de les reprécipiter. Les nanocristaux nus sont ensuite dispersés dans 1 mL de chloroforme et fonctionnalisés par 1 mg de 4-aminothiophénol (97% , compagnie Alfa Aesar) sous agitation pendant 24 heures à température ambiante. [114] Les nanocristaux sont ensuite précipités en ajoutant 0,4 mL de chloroforme au mélange puis l'excès d'aminothiophénol est retiré par centrifugation.

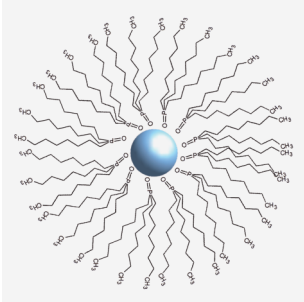

FIGURE 3.14 – Schéma simplifié d'un nanocristal fluorescent sans fonctionnalisation et stabilisé en solution par des tensioactifs TOPO.

La fonctionnalisation est caractérisée par mesure de transmission infrarouge sur les nanocristaux (voir figure 3.15-1). Nous voyons apparaitre sur les spectres des bandes à 1618 et 1283 cm^{-1}, caractéristiques des modes de déformation N-H des amines primaires et C-N des aromatiques et à 781 cm^{-1}, caractéristique des vibrations hors du plan des liaisons N-H des amines primaires. La présence de ces bandes confirme la bonne fonctionnalisation des nanocristaux.

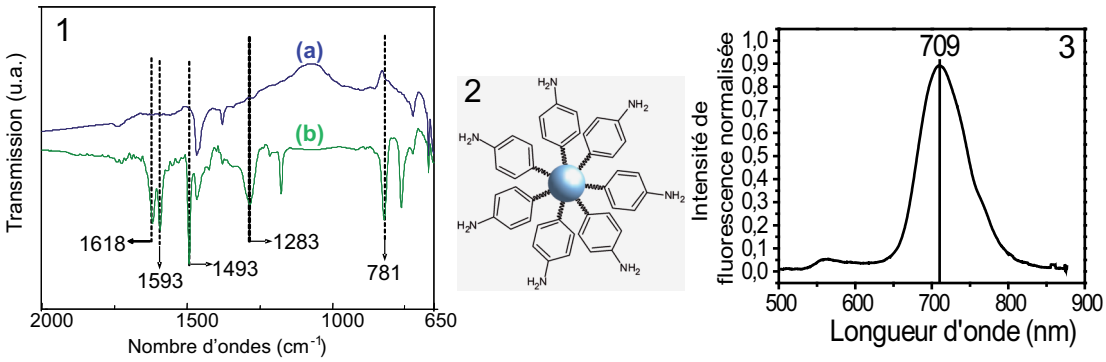

FIGURE 3.15 – 1- Spectres de transmission infra-rouge des nanocristaux avant (a) et après (b) fonctionnalisation amine. 2- Schéma simplifié d'un nanocristal fluorescent fonctionnalisé par des amines. 3- Spectre de fluorescence des nanocristaux fluorescents fonctionnalisés par des amines.

Nous avons également mesuré la fluorescence des nanocristaux après leur fonctionnalisation pour caractériser leur émission. Pour cela nous avons mesuré l'intensité lumineuse des nanocristaux fonctionnalisés déposé sur un substrat de verre (voir figure 3.15-3). Le spectre obtenu est normalisé par le spectre des nanocristaux déposés sur un substrat de verre avant la fonctionnalisation. Il est centré à 709 nm.

Caractérisation de la sélectivité en fonction de la fonctionnalisation de surface des nanocristaux

La sélectivité en fonction de la nature de la fonctionnalisation de surface des nanocristaux est ensuite étudiée en immergeant le polymère à empreintes de nanocristaux cibles dans une solution à 1 μM de nanocristaux test présentant une terminaison amine puis, après extraction, dans une solution à 1 μM de nanocristaux cibles. Des mesures d'intensité de fluorescence sont réalisées sur le polymère après chacune des immersions, soit après immersion dans une solution de nanocristaux test amine et rinçages (courbe en tirets noirs de la figure 3.16) puis après immersion dans une solution de même concentration de nanocristaux cibles carboxyle et rinçages (courbe en trait plein rouge de la figure 3.16).

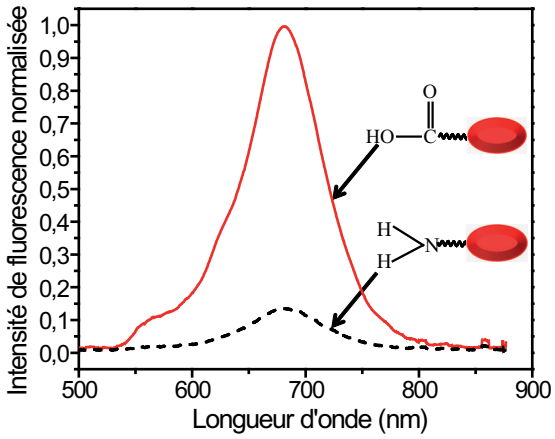

FIGURE 3.16 – Spectres de fluorescence dans un polymère à empreintes de nanocristaux carboxyle (normalisés par le maximum de fluorescence après polymérisation) : après infiltration par une solution de nanocristaux cibles carboxyle à 1 μM (rouge) et après inflitration par une solution de nanocristaux test amine à 1 μM (noir).

Ces mesures montrent un pic de fluorescence de faible intensité à 689 nm (pouvant être dû à l'émission de nano-émetteurs *cibles* ou *test* couplés chimiquement au polymère) après immersion dans la solution de nanocristaux test amine. Ce signal est cependant négligeable comparé à celui correspondant à la solution de nanocristaux cibles carboxyle (6 fois plus intense). Nous pouvons donc conclure que les empreintes réalisées dans le polymère sont sélectives en fonctionnalisation.

3.4.4 Étude de la résistance du capteur

Lors des mesures de sensibilité (paragraphe 3.4.1), nous avons réussi à réaliser 5 cycles de mesure sur un seul et même polymère, chaque cycle comportant une étape d'extraction à l'acide acétique de la solution de nanocristaux précédente, l'infiltration de la nouvelle solution et les rinçages à l'eau ultra-pure. Après chacune des extractions, les intensités de fluorescence sont relativement similaires (voir figure 3.17). Le polymère à empreintes de nanocristaux peut donc être utilisé au moins 5 fois, ce qui démontre la robustesse du capteur.

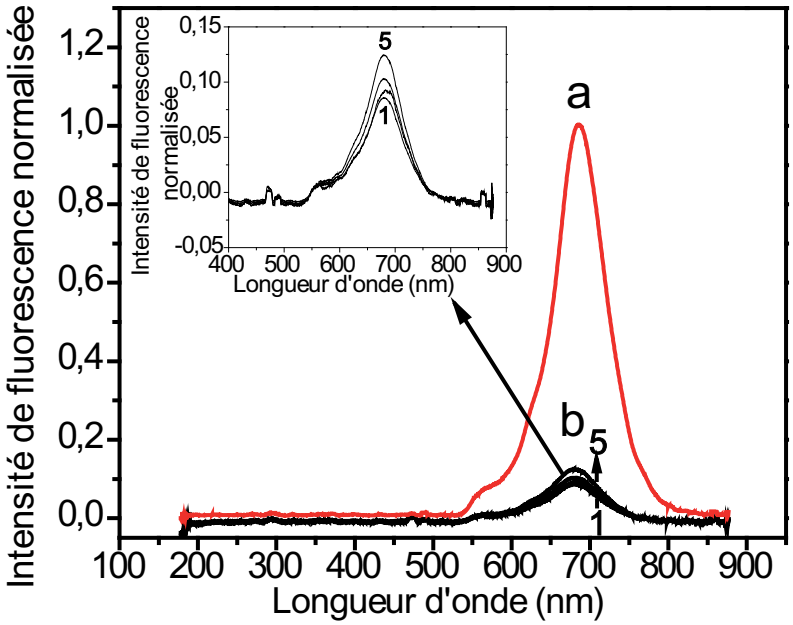

FIGURE 3.17 – Spectres de fluorescence d'un polymère à empreintes de nanocristaux cibles après polymérisation (courbe a, rouge) puis après plusieurs extractions (courbes b, noir). L'encadré représente un zoom des courbes b.

3.5 Conclusion

Nous avons donc démontré qu'il est possible de réaliser une liaison hydrogène entre un polymère fonctionnel et un nanocristal fluorescent permettant la réalisation de l'empreinte de ce nanocristal. Cette empreinte permet le blocage du nanocristal dans le polymère. Ce blocage est sélectif en taille et en fonctionnalisation de surface des nanocristaux cibles. Ce

système de polymère à empreintes de nanoparticules permet de détecter des nanoparticules spécifiques à très faibles concentrations.

De plus, comme le montre la figure 3.18, l'intensité de fluorescence mesurée peut permettre un calcul de la concentration en nanocristaux présents dans le polymère. En effet puisque nous connaissons la concentration en nanocristaux dans le polymère lors de la mesure de fluorescence de référence réalisée avant extraction (également à la concentration en nanocristaux du mélange de prépolymérisation), il nous est possible de déterminer la concentration en nanocristaux par corrélation avec la mesure de l'intensité de fluorescence (la fluorescence étant directement liée à la présence des nanocristaux). Ainsi la concentration en nanocristaux dans le polymère sera seulement $\leq$1 nmol/g dans le cas des nanocristaux test ou du polymère NIP alors qu'elle sera de 5 nmol/g dans le cas des nanocristaux cibles dans le polymère à empreintes pour l'infiltration de solution de $6 times 10^{-6}$M.

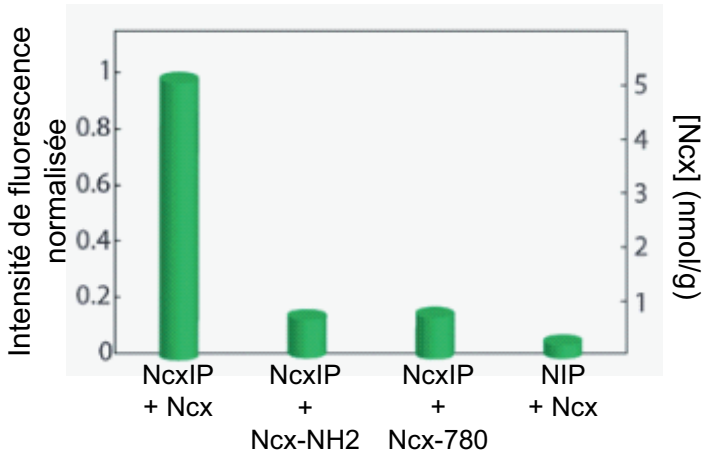

FIGURE 3.18 – Bilan de caractérisation du capteur en polymère à empreintes de nanocristaux : intensités de fluorescence mesurées pour le polymère à empreintes de nanocristaux après infiltration de nanocristaux cible (NcxIP+Ncx), de nanocristaux test avec fonctionnalisation amine (NcxIP+Ncx-NH2), de nanocristaux test plus gros que les cibles (NcxIP+Ncx-780) et l'infiltration de nanocristaux cibles dans le polymère sans empreintes de nanocristaux (NIP+Ncx).

3.5 Conclusion

La détection se faisant sur l'émission de la nanoparticule, elle est cependant limitée à des nanoparticules fluorescentes. La généralisation d'un tel capteur à des nanoparticules non fluorescentes grâce à l'association d'un polymère à empreintes de nanoparticules à un cristal photonique sera développée dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Opales inverses en polymère à empreintes pour la détection de nanoparticules.

4.1 Introduction

Depuis une vingtaine d'années, la synthèse et l'utilisation au quotidien de nanoparticules sont en plein essor. A cause de la toxicité, parfois mal connue, de ces nanoparticules, il est impératif de pouvoir les capter, les détecter et mesurer leur concentration dans l'environnement ainsi que le degré d'exposition des utilisateurs. Il existe diverses techniques, se basant sur différentes propriétés (optique, électronique...), permettant la détection et la caractérisation des nanoparticules. Parmis ces techniques de mesure, nous retrouvons les microscopies électroniques, dont les plus connues sont la microscopie électronique à balayage (MEB) [115] et la microscopie électronique à transmission (MET) [116] [117] [118], qui utilisent la conduction électronique des nanoparticules. Un exemple de méthode optique permettant de déterminer leurs dimensions en solution est la diffusion dynamique de la lumière, basée sur le fait que la diffusion Rayleigh dépend de l'indice optique et de la taille des nanoparticules. [119] [120] L'analyse en taille peut également se faire par centrifugation, méthode basée sur la masse de la nanoparticule [121]. Toutes ces méthodes permettent de déterminer les dimensions des nanoparticules mais elles ne permettent pas de distinguer des particules similaires présentant des revêtements de surface différents.

Pour capter, détecter et différencier des particules en fonction de leur taille et de leur chimie de surface, nous avons développé, comme présenté dans le chapitre 3, un polymère hydrogel à empreintes de nanoparticules se basant sur les propriétés des polymères à empreintes moléculaires mais adapté à des nanoparticules de fonctionnalisations de surface particulières (voir figure 3.4). Cet hydrogel forme une liaison hydrogène entre la fonction carboxyle de l'acide méthacrylique et la fonction carboxyle de la fonctionnalisation de surface de la nanoparticule et forme une empreinte physique de cette dernière lors de la synthèse du polymère. [112]

Ce polymère est un hydrogel, il peut donc gonfler lorsqu'il est imbibé de solution aqueuse. Cette propriété de gonflement structural de l'hydrogel peut être accentuée ou inhibée par stimulus sous forme de modification du milieu environnant la matrice de polymère. [122] [123] La nature de ce stimulus est dépendante de la composition du polymère. Ainsi, par exemple, les hydrogels composés de polymère thermosensible répondront et gonfleront plus ou moins en fonction de la température de la solution infiltrée [124] [125] et les hydrogels composés de polymère sensible à la force ionique répondront différemment selon la concentration en sels [122].

Depuis une dizaine d'années, ce type d'hydrogel est associé aux cristaux photoniques afin de détecter les modifications du milieu environnant par mesures de réflectivité. Il existe trois façons de les associer dont la pionnière consiste en la polymérisation de l'hydrogel entre des sphères organisées en un réseau cristallin. [126] La seconde méthode consiste en la réalisation d'une opale à partir de nanoparticules composées d'hydrogel sensible. [11] [127] La dernière méthode, utilisée dans cette thèse, consiste à réaliser une opale inverse composée de l'hydrogel sensible (voir figure 4.1). Elle diffère de la première méthode par le fait que les sphères du réseau cristallin initial sont dissoutes.

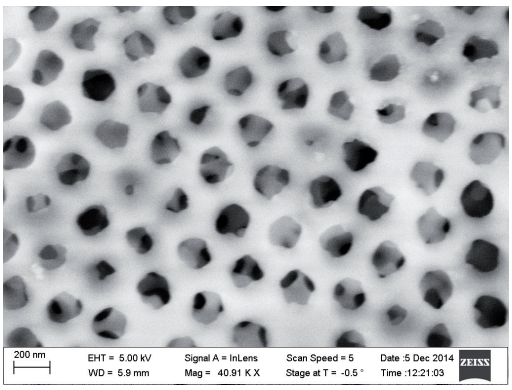

FIGURE 4.1 – Image MEB d'une opale inverse en polymère composé d'acide méthacrylique et d'éthylène glycol diméthacrylate présentant des empreintes de bisphénol A.

Ainsi, Lee et son équipe ont réalisé, en 2003, les premières opales inverses en polymère hydrogel permettant la détection d'un changement de pH. [10] La même année, Takeoka et al. ont synthétisé des opales thermosensibles à base de poly(N-isopropylamide) (PNIPAM) [128], puis des opales sensibles à la présence de glucose. [129] Ces stimuli peuvent apporter de grandes modifications des propriétés optiques de l'opale inverse pouvant être parfois visibles à l'oeil nu comme le montrent les photographies de la figure 4.2. [129] [65]

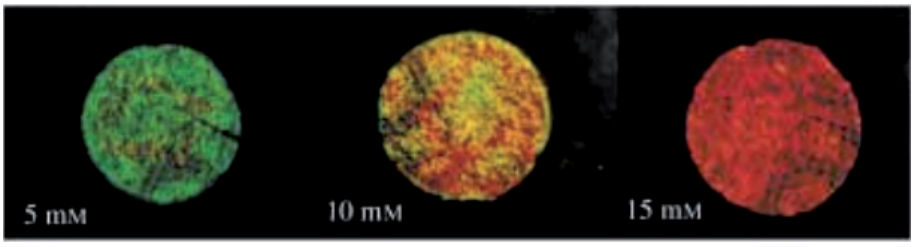

FIGURE 4.2 – Photographies représentant le changement de couleur structural d'une opale inverse gluco-sensible pour différentes concentrations en glucose. [129]

En 2008, Li et son équipe se sont basés sur ces synthèses d'opales inverses originales pour combiner les propriétés de reconnaissance d'un polymère à empreintes moléculaires, le polymère réticulé formé d'acide méthacrylique (PMAA) et d'éthylène glycol diméthacrylate (PEGDMA), avec les propriétés optiques d'une opale et ainsi réaliser un capteur de molécules en opale inverse. [13] Lors de sa thèse, Nébéwia Griffete s'est inspirée de cet article pour réaliser un capteur de bisphénol A en opale inverse présentant une grande sensibilité, en intégrant un défaut planaire entre deux opales. [16] [18] En nous appuyant sur les résultats de la thèse de Nébéwia Griffete et les travaux de Li, nous avons détaillé,

dans le chapitre 1, les différentes étapes de la synthèse d'opales inverses en polymère PMAA-co-PEGDMA et le travail réalisé en vue d'optimiser leur homogénéité et leur réflectivité.

Dans ce chapitre, nous allons combiner les propriétés de reconnaissance du polymère à empreintes de nanocristaux développé dans le chapitre 3 et les propriétés optiques d'une opale inverse composée de cet hydrogel, dont la synthèse a été présentée dans le chapitre 1, et réaliser une opale inverse en polymère à empreintes de nanocristaux. Nous allons démontrer qu'il est possible de détecter des nanocristaux à de très faibles concentrations, de façon spécifique et sélective en taille (la sélectivité de la reconnaissance des nanocristaux par le polymère en fonction de la fonctionnalisation de surface a été étudiée dans le chapitre 3). Le capteur développé ici est sensible à des nanocristaux fluorescents, mais la détection se faisant par spectroscopie en réflexion sur l'opale inverse, il est généralisable à tout type de nanoparticule non fluorescente présentant une fonctionnalisation de surface.

4.2 Réalisation du capteur en opale inverse à empreintes de nanocristaux.

4.2.1 Synthèse et caractérisation de l'opale inverse.

Pour réaliser notre capteur, nous utilisons une opale directe comme gabarit pour mouler l'opale inverse (voir chapitre 1). Les opales directes utilisées dans ce chapitre sont des opales réalisées avec des billes de silice de 343 nm. Elles ont été synthétisées par convection à une température de 25°C, sur un substrat de verre de 1 mm d'épaisseur incliné à 30° par rapport à la verticale, à partir d'une solution de billes de silice de concentration 2% v/w. Ces opales sont caractérisées optiquement par mesures de réflectivité spéculaire avant d'être inversées (voir figure 4.3).

L'opale inverse est réalisée, à partir de l'opale directe, sur un substrat de PMMA fonctionnalisé par un carboxyle (voir chapitre 1). [66] Le substrat de PMMA est maintenu compressé sur la face supérieure de l'opale directe et le sandwich ainsi obtenu est placé dans le mélange de prépolymérisation. Ce mélange contient 200 μL d'éthanol absolu, 200 μL d'acide méthacrylique (MAA, monomère fonctionnel), 60 μL d'une solution commerciale de nanocristaux fonctionnalisés carboxyle émettant à 800 nm de concentra-

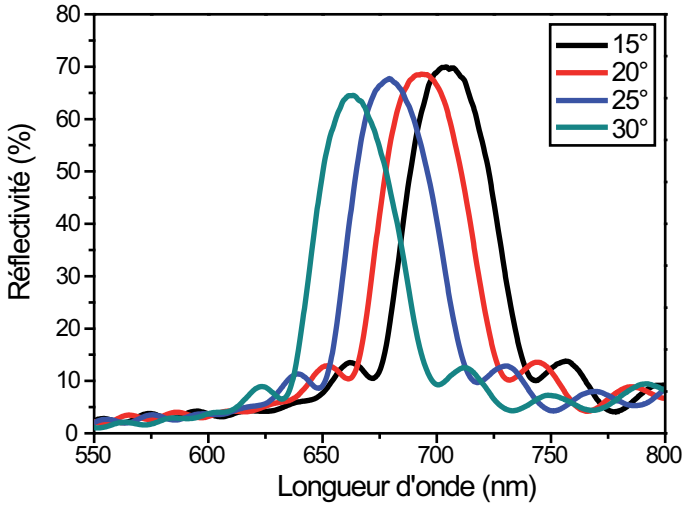

FIGURE 4.3 – Spectres de réflectivité spéculaire mesurés à différents angles sur une opale directe de billes de 343 nm de diamètre utilisée pour la réalisation d'une opale inverse à empreintes de nanocristaux.

tion 8×10^{-6} mol/L (analytes cibles, nommés par la suite nanocristaux cibles), 10 μL d'éthylène glycole diméthacrylate (EGDMA, monomère réticulant) et 30 mg d'azobisisobutyronitrile (AIBN, amorceur de photopolymérisation). Ce mélange infiltre entièrement l'opale directe par capillarité entre le substrat de verre de l'opale et le substrat de PMMA fonctionnalisé. [12] Le tout est placé sous vide pendant 15 minutes afin d'éviter toute réaction comprenant les radicaux libres qui pourrait inhiber la réaction de polymérisation. L'empilement est ensuite placé, substrat de verre sur le dessus, dans un bain de glace et est soumis à un rayonnement UV à 365 nm pendant 2 heures toujours sous atmosphère inerte. Après polymérisation, l'opale est inversée par dissolution des billes de silice et détachement du substrat de verre dans une solution d'acide fluorhydrique à 4% pendant 6 heures. Cette étape permet aussi l'extraction des nanocristaux cibles. En effet, l'acide fluoridrique perturbe l'équilibre stabilisant la liaison hydrogène entre les nanocristaux cibles et le polymère, rompant ainsi une première fois cette liaison hydrogène. Nous avons vérifié cette extraction par mesures d'intensité de fluorescence (voir paragraphe 4.2.2). L'acide fluorhydrique étant un produit très dangereux, une autre solution moins dangereuse est utilisée pour le reste des extractions des nanocristaux et consiste à incuber le polymère avec les nanocristaux dans une solution d'acide acétique à 4 mol/L pendant 5 heures. Toutes les étapes de la synthèse des opales inverses à empreintes de nanocristaux

sont résumées sur la figure 4.4.

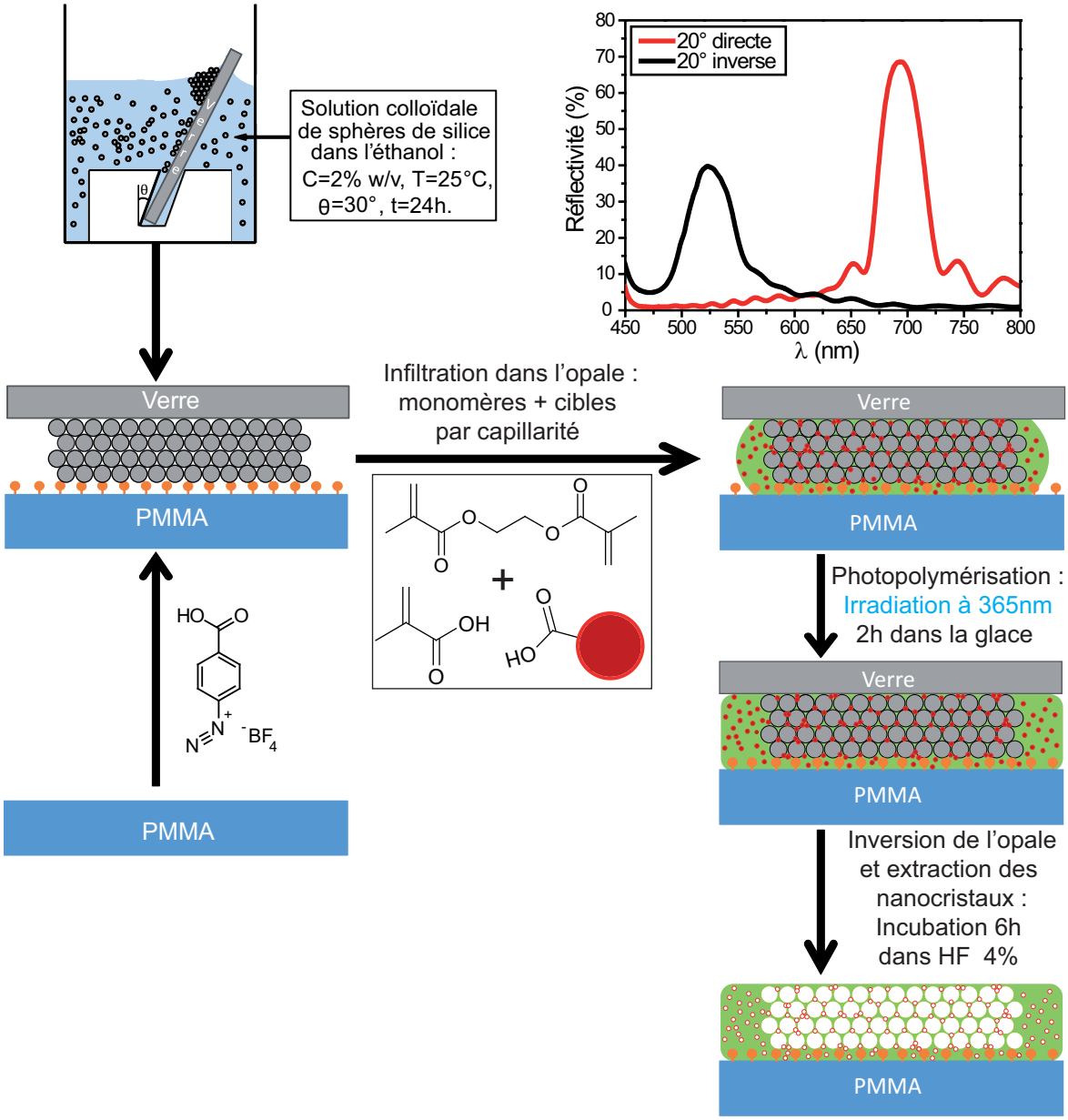

FIGURE 4.4 – Schéma de principe de la synthèse de l'opale inverse à empreintes de nanocristaux.

Le rapport molaire EGDMA/MAA de ces opales inverses est de 1/45, c'est-à-dire équivalent à celui utilisé dans la thèse de Nébéwia Griffete [16] et inférieur à celui utilisé dans le chapitre 1 (1/9). En effet, comme nous avons changé de particule cible (bisphénol A dans le cas du chapitre 1, nanocristal de CdTeSe/ZnS ici), il nous a fallu adapter la formulation du polymère en conséquence. Le bisphénol A est connu pour être un inhibiteur

de la photopolymérisation [130] et a pour effet de diminuer le degré de polymérisation (c'est-à-dire le nombre de monomères dans une macromolécule). Un degré de polymérisation plus élevé permet d'obtenir une opale inverse dont la structure est plus fidèle à la structure de l'opale directe initiale. De plus, comme les nanocristaux utilisés pour la réalisation des empreintes sont plus gros et plus rigides que les molécules précédemment utilisées, ils permettent de rigidifier d'avantage la structure et entraînent une diminution du taux de monomère réticulant nécessaire à l'obtention de la structure photonique. Avec cette nouvelle formulation, nous obtenons finalement des opales inverses relativement bien organisées et présentant des coefficients de réflexion plus élevés que celles réalisées avec des empreintes de bisphénol A (25% contre 6% à un angle spéculaire de 20°, voir figure 4.5).

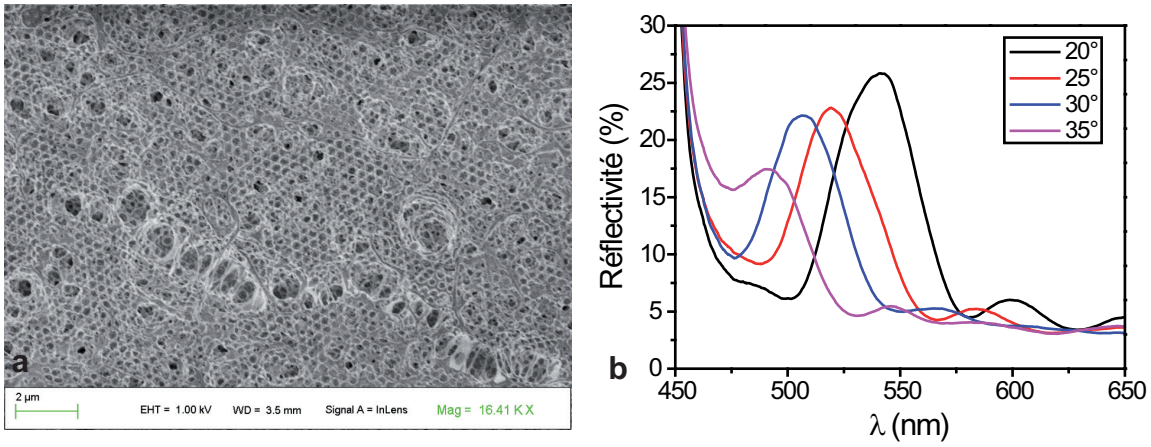

FIGURE 4.5 – a- Image MEB du dessus de l'opale inverse réalisée à partir d'une opale directe de billes de silice de 343 nm avec empreintes de nanocristaux cibles. b- Spectres de réflectivité de la même opale inverse après extraction des nanocristaux et séchage de l'opale.

4.2.2 Caractérisation des empreintes.

Pour confirmer la bonne réalisation des empreintes de nanocristaux dans l'opale inverse et donc la formation de liaisons stables entre les nanocristaux et le polymère, nous avons d'abord réalisé des mesures d'intensité de fluorescence des échantillons après extraction des nanocristaux dans la solution d'acide fluorhydrique à 4% permettant l'inversion de l'opale (voir paragraphe 4.2.1 et courbe noire de la figure 4.6). Puis, pour vérifier qu'il

est possible de fixer des nanocristaux cibles dans le polymère, nous avons imbibé l'opale inverse d'une solution de nanocristaux cibles à 8×10^{-8} mol/L puis, après rinçage à l'eau ultra pure, nous avons mesuré le spectre de fluorescence de l'échantillon à incidence normale comme dans le chapitre 3 (voir courbe rouge de la figure 4.6).

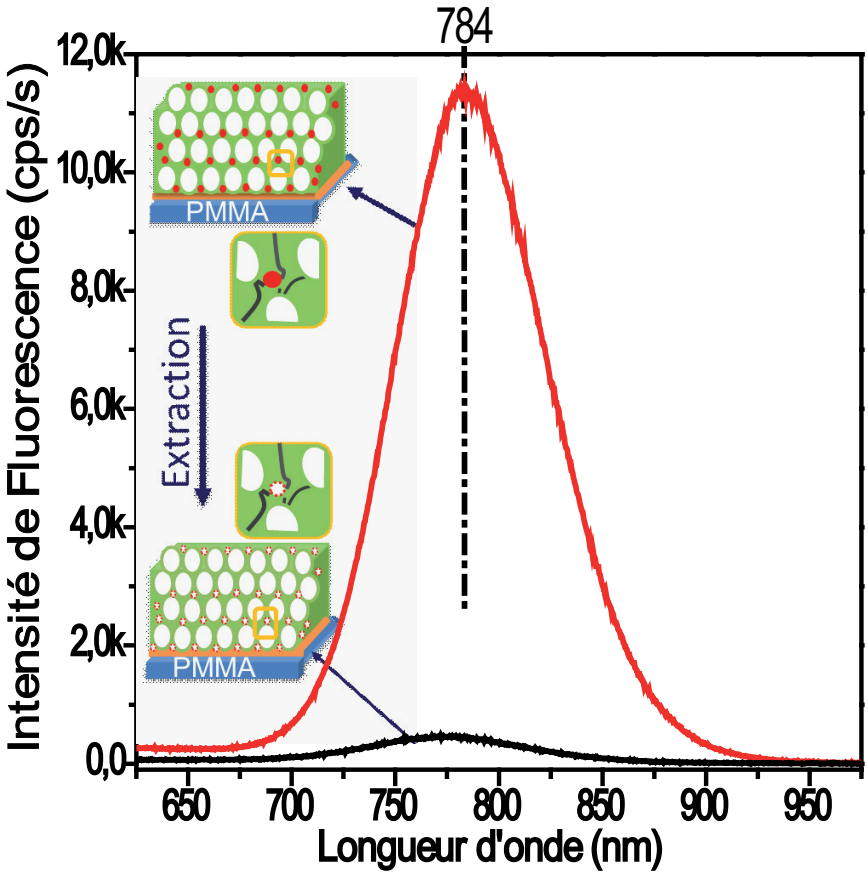

FIGURE 4.6 – Spectres d'émission, mesurés à incidence normale, des nanocristaux cibles utilisés pour la réalisation des empreintes avant (rouge) et après (noir) extraction.

Nous observons que l'intensité de l'émission est relativement importante après incubation des nanocristaux cibles et ce, même après rinçage. Les nanocristaux ont donc bien été reconnus par leurs empreintes et fixés à l'intérieur des cavités du polymère de l'opale inverse par des interactions attractives stables. Le fait que l'émission diminue drastiquement après incubation dans une solution d'acide fluorhydrique 4% confirme que cette interaction attractive entre les nanocristaux cibles et le polymère est une liaison hydrogène. Ces deux résultats valident la bonne réalisation des empreintes dans l'opale inverse en polymère.

4.3 Conditions de mesures de réflectivité pour la détection des nanocristaux.

Initialement, notre objectif était d'adapter les expériences de spectroscopie de fluorescence, réalisées dans le chapitre 2, aux opales inverses en polymère à empreintes moléculaires afin de détecter des molécules via la fluorescence de nanocristaux. C'est pourquoi, nous avons travaillé à fixer des nanocristaux fluorescents à l'intérieur de l'opale inverse en réalisant leur empreinte. Cependant, il s'est avéré que les opales inverses synthétisées sont trop inhomogènes en volume pour réaliser des mesures de fluorescence. La signature de la bande interdite de nos opales inverses n'est visible qu'en réflectivité car ce type de mesure ne nécessite qu'un petit nombre de plans cristallographiques et donc une faible épaisseur de l'échantillon sur laquelle la structure cristalline est conservée. Des mesures en transmission ou en fluorescence impliquent qu'elle soit conservée sur la quasi-totalité de l'épaisseur, ce qui n'est pas le cas pour nos échantillons. Pour cette raison, nous avons opté pour des mesures de réflectivité de l'opale inverse et utilisé les nanocristaux non pas comme vecteurs de détection, mais comme nanoparticules cibles, si bien que leurs propriétés de fluorescence ne sont pas utilisées ici. Les résultats présentés dans ce chapitre sont donc généralisables à toute nanoparticule fonctionnalisée.

Pour réaliser la détection des nanocristaux par mesure de réflectivité sur l'opale inverse, certaines conditions doivent être respectées.

4.3.1 Mesures sans déplacement de l'échantillon.

Les opales inverses que nous synthétisons sont, par rapport à une opale directe, peu homogènes en surface. Ainsi, afin d'éviter que le décalage spectral observé soit dû à l'inhomogénéité et non à un gonflement réel de l'échantillon, nous devons réaliser toutes nos mesures exactement au même endroit. Pour cela, les mesures et incubations par des solutions de nanocristaux cibles à différentes concentrations sont réalisées sans déplacer l'opale inverse et sans changer l'inclinaison des bras d'excitation et de détection du goniomètre.

4.3.2 Mesures après 4 heures de séchage.

Lors de l'incubation de l'opale inverse à empreintes de nanocristaux, les couches successives de l'opale inverse sont imbibées au fur et à mesure, ce qui se traduit par une augmentation de l'intensité réfléchie puisque le nombre de couches impliquées dans le signal de réflectivité augmente (voir figure 4.7). Dépendamment de l'épaisseur de l'opale inverse, l'infiltration complète de la structure peut prendre des temps différents.

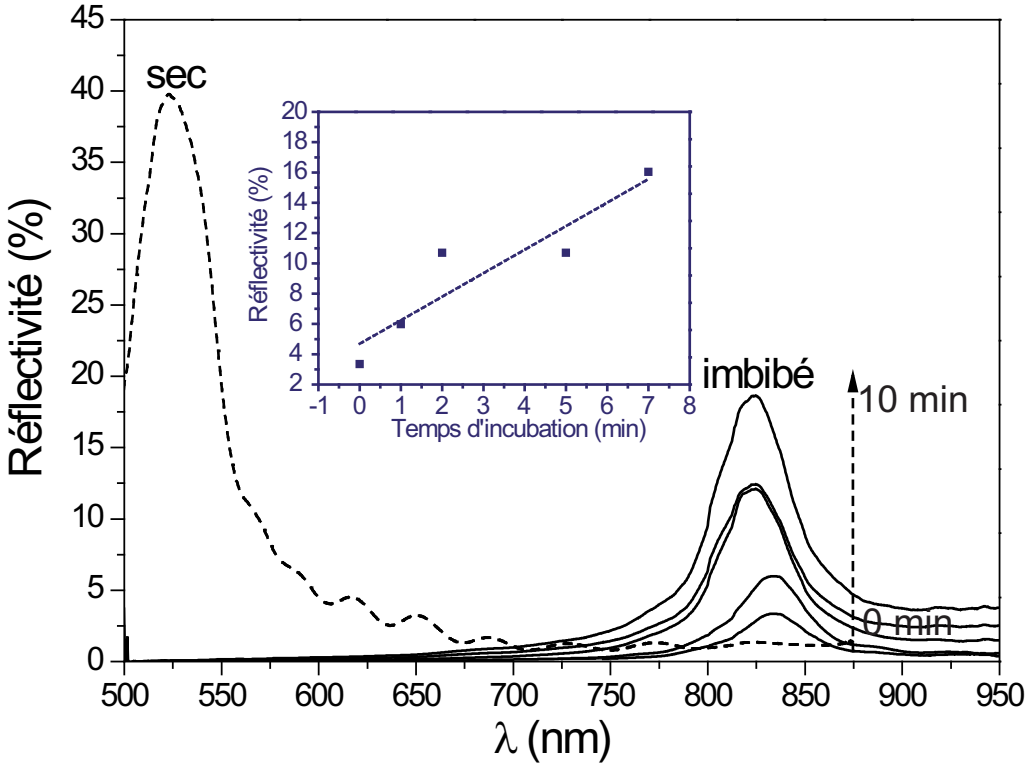

FIGURE 4.7 – Spectres de réflectivité de l'opale inverse à empreintes de nanocristaux après différents temps d'incubation dans une solution à pH=7 : gonflement au cours du temps de l'opale inverse.

De plus, comme les mesures doivent être réalisées sans déplacement de l'échantillon, nous ne pouvons imbiber nos opales inverses qu'avec $60\mu L$ de solution pour chacune des mesures. Un si petit volume s'évapore relativement rapidement ce qui induit une instabilité du signal due au séchage. Ainsi, pour se placer dans des conditions de mesure stables, reproductibles et comparables tout en permettant une infiltration complète de l'opale, nous réalisons tous les spectres de réflectivité spéculaire 4 heures après l'infiltration de la solution dans l'opale inverse.

4.3.3 Gonflement du capteur en fonction du pH.

Le polymère utilisé pour la réalisation de l'opale inverse est un hydrogel capable de réaliser des empreintes moléculaires ou de nanoparticules mais c'est également un polymère sensible aux variations du pH. [17] [10] Cet hydrogel étant un hydrogel acide, sa structure gonfle en solution basique et il se rétracte en milieu acide par rapport à son équilibre obtenu pour un pH neutre (voir figure 4.8). En effet, les fonctions carboxyles se protonent d'avantage en milieu basique (apporteur de protons) et le polymère prend de l'ampleur. Ainsi, un gonflement de l'opale inverse à empreintes de nanocristaux cibles peut être dû à une modification du pH. Pour déterminer la sensibilité du capteur (voir paragraphe 4.4.1), nous avons mesuré le décalage spectral en fonction de la concentration en nanocristaux cibles. Pour cela, nous avons dilué la solution mère commerciale, de pH proche de 9, au moyen d'une solution tampon de pH=7. Les solutions de différentes concentrations correspondent donc à des pH différents. Il est donc important de quantifier l'effet de ces variations de pH sur l'opale inverse.

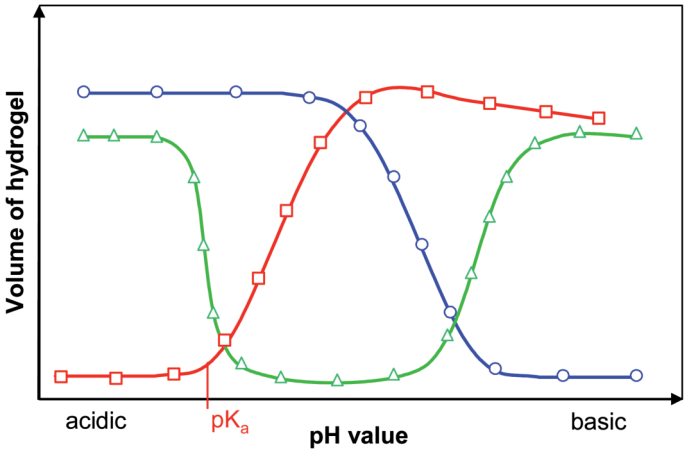

FIGURE 4.8 – Transition de phase (gonflement) des hydrogels polyélectrolites. La courbe rouge présente le comportement d'un hydrogel acide ionisé par déprotonation en milieu basique. La courbe bleue présente le comportement d'un hydrogel basique ionisé par protonation en milieu acide. La courbe verte présente le comportement d'un hydrogel amphiphile comportant des groupements acides et basiques pouvant être ionisés respectivement en milieu basique et acide. [131]

Réalisation de solutions de pH équivalents à ceux des solutions de différentes concentrations en nanocristaux cibles.

Le pH de la solution commerciale de nanocristaux cibles est de 9. Pour réaliser des solutions de pH équivalent à celui des solutions à différentes concentrations de nanocristaux, nous avons utilisé une solution tampon de pH=9 que nous avons diluée, avec les mêmes coefficients de dilution que pour les solutions de nanocristaux cibles, avec la solution tampon de pH=7.

Nous avons vérifié les pH de chaque solution et avons obtenu des pH compris entre 7 (correspondant par la suite à la solution la moins concentrée en nanocristaux : $S_1 = 8 \times 10^{-11}$ mol/L) et 7,5 (correspondant par la suite à la solution la plus concentrée en nanocristaux : $S_4 = 8 \times 10^{-8}$ mol/L). Cet écart de pH est très faible. Cependant, pour quantifier l'influence de cette légère variation de pH sur les décalages spectraux mesurés, nous avons réalisé des mesures de réflectivité de l'opale après incubation de chaque solution.

Mesures de réflectivité de l'opale inverse à empreintes de nanocristaux à différents pH.

Nous avons donc imbibé une opale inverse à empreintes de nanocristaux cibles (après extraction des nanocristaux) avec les solutions de pH contrôlé correspondant aux pH des solutions de nanocristaux cibles utilisées dans ce chapitre puis nous avons réalisé des mesures de réflectivité de cette opale à 20° après 4 heures d'incubation (voir figure 4.9).

Ces mesures de réflectivité présentent un léger décalage de la longueur d'onde de réflectivité maximale de l'opale inverse (écart maximal de 15 nm entre le pH le plus faible et le pH le moins faible). Pour quantifier ce décalage et le comparer plus facilement (voir figure 4.12), nous avons tracé la longueur d'onde de réflectivité maximale (λ_{max}) en fonction du pH pour les différents pH correspondant à ceux des solutions de nanocristaux ($[S_i]$, voir paragraphe 4.4.1) (voir figure 4.10).

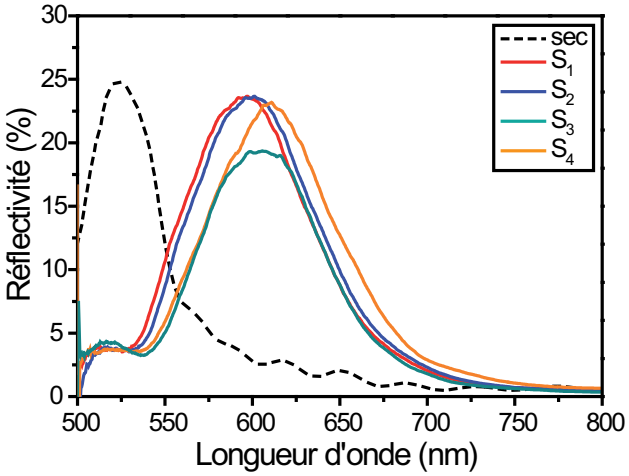

FIGURE 4.9 – Spectres de réflectivité de l'opale à empreintes de nanocristaux cibles réalisés à 20° après incubation dans des solutions à différents pH correspondant aux pH des solutions de nanocristaux cibles utilisées dans ce chapitre.

pH croissant

Solution (S_i)	λ_{max} (nm)
Sec	524
S_1	595
S_2	599
S_3	605
S_4	610

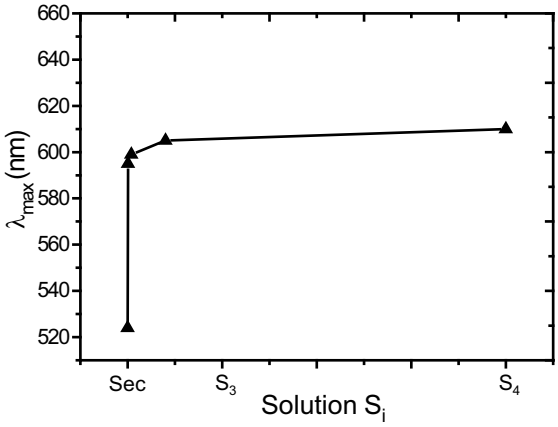

FIGURE 4.10 – Tableau récapitulatif des longueurs d'onde de réflectivité maximale dépendamment du pH des solutions d'incubation et diagramme représentant la longueur d'onde de réflectivité maximale en fonction de la solution à pH correspondant.

Nos mesures étant réalisées 4 heures après l'incubation des solutions, le polymère n'est pas encore entièrement sec. Le pH des solutions a donc une influence sur le gonflement de notre polymère au moment des mesures. Mais cet effet ayant été quantifié, il peut être soustrait lors des mesures de sensibilité pour ne conserver que celui de la concentration en nanocristaux cibles.

4.4 Caractérisation du capteur de nanocristaux.

Après extraction des nanocristaux cibles et séchage de l'opale inverse (48h après l'inversion de l'opale dans l'acide fluoridrique et le rinçage de l'échantillon par une solution de pH=7 ; l'état de l'opale inverse est alors qualifié de "sec"), il est possible de détecter les nanoparticules cibles pour différentes concentrations et donc caractériser la sensibilité de l'opale inverse à empreintes de nanocristaux. En utilisant d'autres analytes ou supports d'analyse, il nous sera également possible de caractériser la sélectivité et la spécificité de ce capteur. Enfin, nous estimerons la résistance du capteur afin de déterminer sa fiabilité en fonction du nombre d'utilisations.

Toutes les mesures de réflectivité de cette partie ont été réalisées pour un angle spéculaire de 20°.

4.4.1 Mesures à différentes concentrations en nanocristaux.

Pour déterminer la sensibilité de l'opale inverse à empreintes de nanocristaux, nous avons mesuré sa réflectivité après 4 heures d'incubation de solutions de nanocristaux cibles de différentes concentrations S_i : $S_1 = 8 \times 10^{-11}$ mol/L, $S_2 = 8 \times 10^{-10}$ mol/L, $S_3 = 8 \times 10^{-9}$ mol/L et $S_4 = 8 \times 10^{-8}$ mol/L. Chaque solution est réalisée à partir d'un volume de solution commerciale de nanocristaux cibles ($S_0 = 8 \times 10^{-6}$ mol/L) dilué par une solution tampon à pH=7. L'opale est d'abord imbibée par la solution présentant la concentration la plus faible puis après 4 heures d'incubation et mesure du spectre de réflectivité, elle est réimbibée par la solution de concentration immédiatement supérieure. Les séquences incubation/mesure sont enchainées jusqu'à la mesure de réflectivité après incubation de la solution la plus concentrée, dans notre cas $S_4 = 8 \times 10^{-8}$ mol/L. Les spectres mesurés sont tracés sur la figure 4.11.

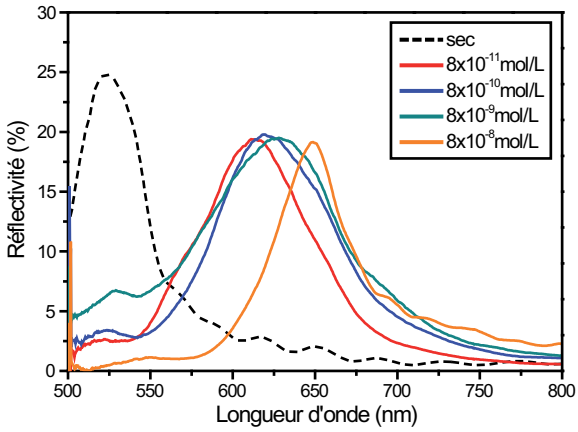

FIGURE 4.11 – Spectres de réflectivité spéculaire mesurés à 20° de l'opale inverse à empreintes de nanocristaux cibles à sec et après incubation pendant 4 heures des solutions de différentes concentrations en nanocristaux cibles.

Comme attendu, plus la concentration en nanocristaux cibles est élevée, plus la longueur d'onde de réflectivité maximale est grande. En effet, lorsque la concentration en nanocristaux cibles augmente, il y a plus de nanocristaux fixés dans leurs empreintes : il en résulte un gonflement plus important de l'opale inverse. Ce gonflement induit un déplacement de la bande interdite de l'opale inverse et donc un déplacement de la longueur d'onde de réflectivité maximale vers les grandes longueurs d'onde.

Nous avons tracé la longueur d'onde de réflectivité maximale (λ_{max}) en fonction de la concentration en nanocristaux de la solution d'incubation ($[S_i]$) (voir figure 4.12).

Nous remarquons un important décalage spectral de 88 nm entre l'état sec et la concentration la plus faible ($S_1 = 8 \times 10^{-11}$mol/L). Ce décalage est légèrement plus grand que celui obtenu avec les mesures à différents pH qui est de 71 nm. Le gonflement de l'opale est donc dû à l'infiltration d'une solution à un certain pH mais aussi à l'infiltration de nanocristaux dans les empreintes. Nous remarquons que plus la concentration en nanocristaux augmente, plus λ_{max} augmente jusqu'à 648,5 nm pour une concentration de 8×10^{-8} mol/L. Nous n'avons pas pu observer de réflectivité de l'opale inverse pour des concentrations supérieures à 8×10^{-8} mol/L. En effet, au-delà de cette valeur, un film de nanocristaux se dépose sur la surface du capteur bloquant l'observation des propriétés optiques de l'opale inverse.

Concentration en nanocristaux (mol/L)	λ_{max} (nm)
Sec	524
8.10^{-11}	612
8.10^{-10}	620,5
8.10^{-09}	628
8.10^{-08}	648,5

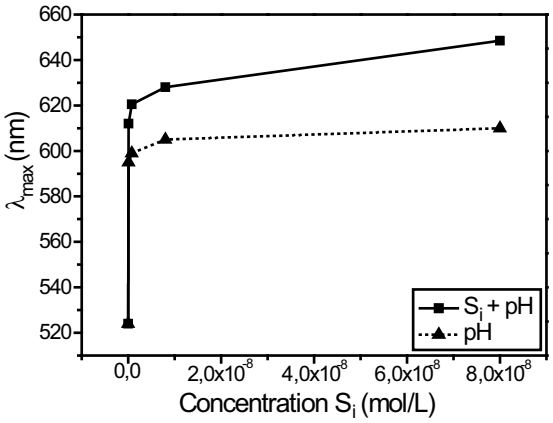

FIGURE 4.12 – Tableau récapitulatif des longueurs d'onde de réflectivité maximale dépendamment de la concentration en nanocristaux cibles de la solution d'incubation et diagramme représentant la longueur d'onde de réflectivité maximale en fonction de la concentration + pH et en fonction du pH uniquement.

Ainsi le décalage maximal observable $\Delta\lambda_{max}$ entre l'état sec et la concentration la plus élevée mesurable, soit $\Delta\lambda_{max} = \lambda_{max-S4} - \lambda_{max-sec}$, est de 124,5 nm.

La réponse optique de notre opale inverse permet d'observer un déplacement de la bande de réflectivité pour des concentrations en nanocristaux cibles aussi faible que 8×10^{-11} mol/L. Notre capteur présente donc une grande sensibilité aux nanocristaux cibles mais il est possible que cette sensibilité soit liée à leur simple présence et non à leur fixation dans les empreintes préalablement formées. Il faut donc démontrer la spécificité de ce capteur en vérifiant l'influence des empreintes sur les décalages spectraux.

4.4.2 Étude de la spécificité du capteur.

Pour démontrer la spécificité du capteur, il faut réaliser des mesures de réflectivité sur une opale inverse de même composition, mais ne présentant pas d'empreinte (appelée dans la suite NIP pour Non-Imprinted Polymer), en présence de solutions de différentes concentrations en nanocristaux cibles.

La spécificité de ce type de polymère à empreintes de nanocristaux a déjà été étudiée dans le chapitre 3 en mesurant la fluorescence. [112] Cependant, la méthode de détection optique étant différente, il faut confirmer que les déplacements des bandes de réflectivité sont tout aussi spécifiques à la présence d'empreintes. Pour cela, nous avons incubé une

opale inverse de même composition en polymère mais ne présentant pas d'empreinte de nanocristaux avec les solutions de concentrations S_i ($i = 1 \rightarrow 4$) en nanocristaux cibles en suivant le même protocole expérimental que précédemment.

Nous avons mesuré les spectres de réflectivité de l'opale inverse NIP à 20° pour les solutions de nanocristaux cibles de différentes concentrations S_i (voir figure 4.13).

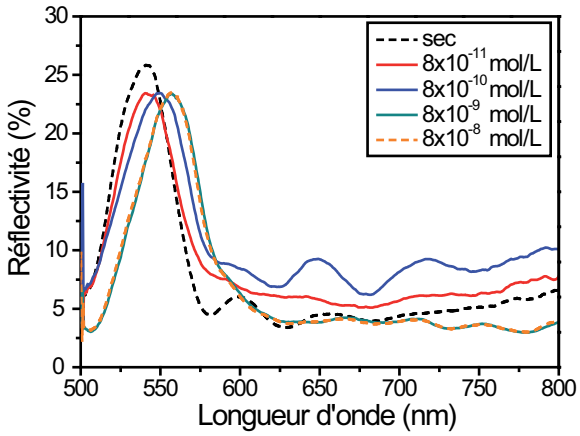

FIGURE 4.13 – Spectres de réflectivité spéculaire mesurés à 20° de l'opale inverse sans empreintes de nanocristaux cibles (NIP) à sec et après incubation pendant 4 heures de solutions de différentes concentrations en nanocristaux cibles.

Nous pouvons observer que plus la concentration en nanocristaux cibles est élevée, plus la longueur d'onde de réflectivité maximale est grande. Cependant, ces décalages en λ_{max} sont minimes par rapport à ceux obtenus pour l'opale inverse à empreintes de nanocristaux cibles. En effet, nous avons comparé les longueurs d'onde de réflectivité maximale (λ_{max}) en fonction de la concentration en nanocristaux ($[S_i]$) obtenues pour l'opale inverse sans empreintes à celles obtenues pour l'opale inverse avec empreintes de nanocristaux cibles (voir figure 4.14).

Nous remarquons que le décalage $\Delta\lambda_{max}$ entre l'état sec et la concentration maximale en nanocristaux cibles $S_4 = 8 \times 10^{-8}$ mol/L est seulement de 18 nm dans le cas de l'opale inverse sans empreintes de nanocristaux. Ce $\Delta\lambda_{max}$ est négligeable par rapport à celui obtenu pour l'opale inverse à empreintes de nanocristaux cibles (124,5 nm). Nous pouvons donc considérer que l'opale inverse sans empreintes de nanocristaux ne présente pas de gonflement dû à la présence des nanocristaux cibles. La détection des nanocristaux cibles est donc spécifique à la présence d'empreintes dans le polymère composant l'opale.

Concentration en nanocristaux (mol/L)	λ_{max} (nm)
Sec	539
8.10^{-11}	541
8.10^{-10}	549
8.10^{-09}	556
8.10^{-08}	557

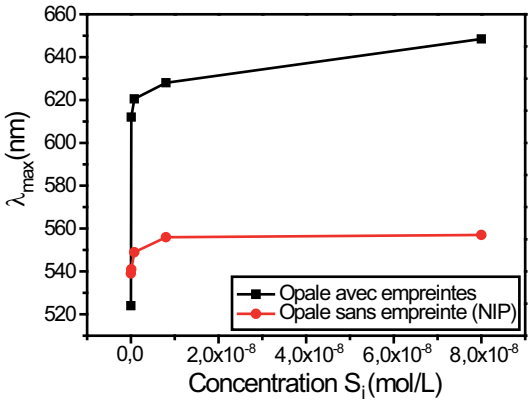

FIGURE 4.14 – Tableau récapitulatif des longueurs d'onde de réflectivité maximale dépendamment de la concentration en nanocristaux cibles de la solution d'incubation pour l'opale sans empreintes de nanocristaux et diagramme représentant la longueur d'onde de réflectivité maximale en fonction de la concentration en nanocristaux cibles pour une opale inverse avec empreintes de nanocristaux (noir) et sans empreintes de nanocristaux (rouge).

Cependant, il existe d'autres nanoparticules proches, en taille ou en chimie de surface, de celles que nous souhaitons détecter et il est important que notre capteur puisse différencier ces nanoparticules des nanoparticules cibles et ainsi présenter une grande sélectivité.

4.4.3 Étude de la sélectivité du capteur.

Afin de démontrer la sélectivité de la détection, il faut réaliser des mesures de réflectivité de l'opale inverse à empreintes de nanocristaux cibles en présence de nanoparticules test légèrement différentes des cibles.

La sélectivité (en taille et en fonctionnalisation de surface) de ce type de polymère à empreintes de nanoparticules a déjà été étudiée dans le chapitre 3. [112] Cependant, la sélectivité en taille portait sur des nanocristaux test plus gros que ceux utilisés pour la réalisation des empreintes. Ici, nous nous sommes penchés sur des nanocristaux test plus petits en taille afin de ne pas opposer un blocage stérique à l'infiltration des nanocristaux test dans les empreintes.

Pour cela, nous avons incubé l'opale inverse à empreintes de nanocristaux cibles par des solutions de différentes concentrations en nanocristaux carboxyle émettant à 700 nm (notés dans la suite $test_{700}$). En effet, ces nanocristaux possèdent la même fonctionnali-

sation et donc les mêmes propriétés de surface que ceux utilisés pour la réalisation des empreintes mais sont légèrement plus petits et pourront donc facilement entrer dans les empreintes. Ils sont de forme elliptique avec des dimensions typiques de 10 nm et 5 nm contre 18 nm et 7 nm pour les nanocristaux cibles (voir images MET de la figure 4.15).

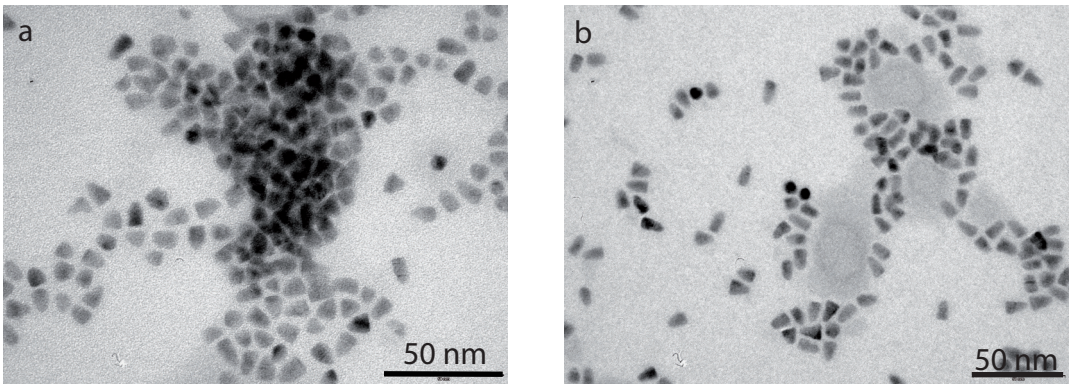

FIGURE 4.15 – Images MET des nanocristaux cibles (a) et $test_{700}$ (b). [112]

Nous avons donc mesuré la réflectivité d'une opale inverse à empreintes de nanocristaux cibles imbibée par des solutions de nanocristaux $test_{700}$ de différentes concentrations S_i ($i = 1 \rightarrow 4$) comme précédemment (voir figure 4.16).

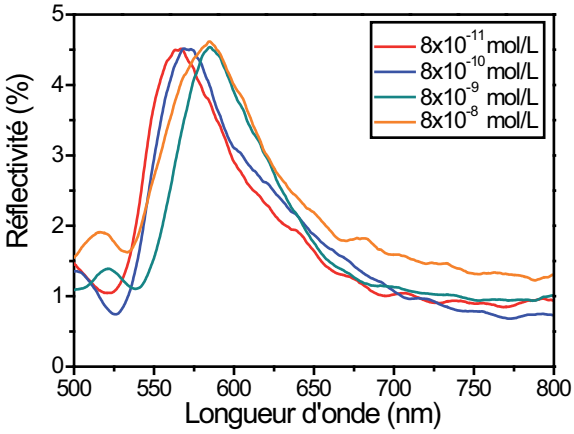

FIGURE 4.16 – Spectres de réflectivité spéculaire mesurés à 20° de l'opale inverse avec empreinte de nanocristaux cibles à sec et après incubation pendant 4 heures de solutions de différentes concentrations en nanocristaux $test_{700}$.

Nous pouvons observer que plus la concentration en nanocristaux test est élevée, plus la longueur d'onde de réflectivité maximale est grande. Cependant, là encore, ces décalages spectraux sont minimes par rapport à ceux obtenus pour l'opale inverse à empreintes de

nanocristaux cibles imbibée par des nanocristaux cibles. En effet, nous avons comparé les longueurs d'onde de réflectivité maximale (λ_{max}) en fonction de la concentration de la solution d'incubation ($[S_i]$) pour des nanocristaux $test_{700}$ et pour des nanocristaux cibles (voir figure 4.17).

Concentration en nanocristaux (mol/L)	λ_{max} (nm)
Sec	524
8.10^{-11}	565
8.10^{-10}	571,5
8.10^{-09}	585
8.10^{-08}	586

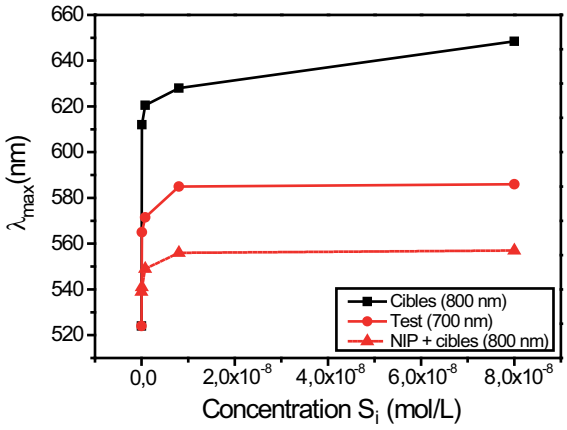

FIGURE 4.17 – Tableau récapitulatif des longueurs d'onde de réflectivité maximale dépendamment de la concentration en nanocristaux $test_{700}$ de la solution d'incubation pour l'opale avec empreintes de nanocristaux cibles et diagramme représentant la longueur d'onde de réflectivité maximale en fonction de la concentration en nanocristaux cibles (noir) ou $test_{700}$ (ronds rouges) infiltrés dans le polymère à empreintes de nanocristaux cibles ainsi que pour l'infiltration de nanocristaux cibles dans le polymère sans empreintes (triangles rouges).

Nous remarquons que le décalage $\Delta\lambda_{max}$ entre l'état sec et la concentration maximale en nanocristaux $test_{700}$ $S_4 = 8 \times 10^{-8}$ mol/L est seulement de 62 nm dans le cas de l'incubation de nanocristaux $test_{700}$ dans l'opale inverse à empreintes de nanocristaux cibles. Ce $\Delta\lambda_{max}$ est deux fois plus petit que celui obtenu pour l'incubation de nanocristaux cibles (124,5 nm). Il est également plus petit que celui obtenu pour l'infiltration de la solution la moins concentrée en nanocristaux cibles (88 nm). Nous pouvons donc estimer que, dans le cas de l'infiltration de nanocristaux $test_{700}$, l'opale inverse à empreintes de nanocristaux cibles présente un gonflement dû à leur présence négligeable. La détection est donc sélective aux nanocristaux cibles.

L'opale inverse à empreintes de nanocristaux cibles est donc un détecteur sensible, spécifique et sélectif à ces nanocristaux. Afin de déterminer le nombre maximum d'utili-

sations du capteur permettant une détection fiable, nous avons testé sa résistance à des cycles successifs d'incubation/extraction de nanocristaux.

4.4.4 Étude de la résistance du capteur.

Notre polymère est un hydrogel, c'est-à-dire qu'il gonfle en s'imbibant d'eau lorsqu'il est mis en solution. Au cours des expériences, nous lui faisons subir plusieurs phases de gonflement ainsi que des changements de pH (solutions de rinçage et d'incubation à pH 7-7,5 et solution d'extration à pH$\leq$ 4). Ces modifications détériorent progressivement le polymère et donc l'organisation périodique de l'opale inverse. Afin de s'assurer de la fiabilité du capteur, il est nécessaire de déterminer le nombre maximal d'utilisations possibles. Pour cela, nous avons mesuré la réflectivité d'une opale inverse à empreintes de nanocristaux après plusieurs extractions et infiltrations de nanocristaux cibles pour déterminer le nombre de cycles extraction/incubation réalisables avant d'observer une modification des propriétés de réflectivité de l'opale. La première extraction étant réalisée par l'acide fluoridrique lors de l'inversion de l'opale, le premier cycle extration/incubation n'est pas représenté dans la figure 4.18 où la longueur d'onde de réflectivité maximale de l'opale à 20° à chaque étape est reportée.

Nous pouvons remarquer que la réflectivité de l'opale inverse est mesurable après les quatre premières extractions et que la longueur d'onde de réflectivité maximale est comprise entre 525 nm et 515 nm. De la même façon, la réflectivité de l'opale inverse est mesurable après quatre incubations et la longueur d'onde de réflectivité maximale est comprise entre 620 nm et 600 nm. Après la cinquième extraction, aucune bande de réflectivité de l'opale inverse n'est observable. Le capteur est donc stable et peut être utilisé de façon fiable jusqu'à 4 cycles d'extraction/incubation. Cette résistance du capteur est légèrement plus faible que celle obtenue par le polymère en masse dans le chapitre 3 (au moins 5 cycles) malgré une adhésion du polymère au substrat amélioré par l'activation de la surface du PMMA. Cela peut s'expliquer par une fragilisation de la structure du polymère par les trous de l'opale inverse obtenus par dissolution des billes de silice.

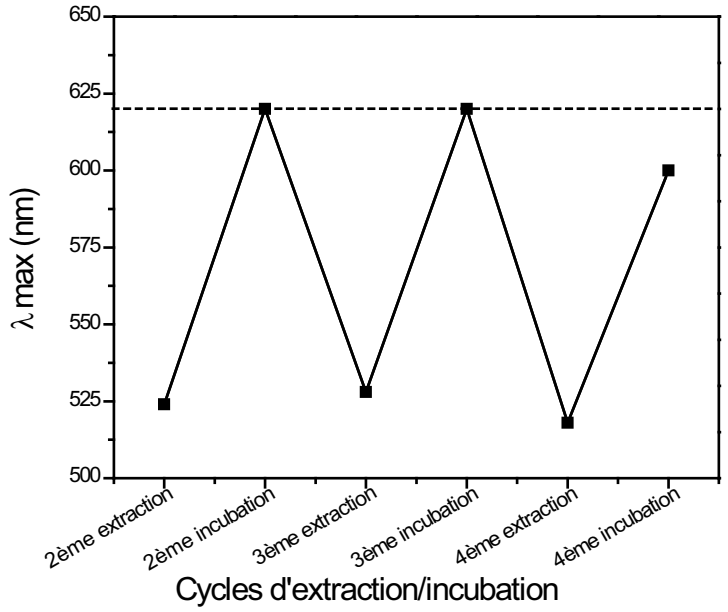

FIGURE 4.18 – Diagramme représentant le vieillissement du capteur : Longueurs d'onde de réflectivité maximale à 20° après chacune des extractions et infiltrations des nanocristaux cibles.

4.5 Conclusion

Pour conclure, nous avons réalisé des opales inverses en polymère à empreintes de nanocristaux. Ces opales inverses gonflent en présence de solutions de nanocristaux ce qui modifie leur périodicité et donc la longueur d'onde maximale de leur spectre de réflectivité. Ces modifications des propriétés optiques peuvent être utilisées pour la détection de ces nanoparticules. Ainsi ces opales présentent une grande sensibilité et peuvent détecter la présence de nanocristaux pour des solutions de concentrations aussi faibles que 8×10^{-11} mol/L. Cette détection est spécifique à la présence d'empreintes dans l'opale inverse car aucun décalage spectral significatif n'est observé lorsque le polymère est réalisé sans empreintes. De plus, les empreintes du polymère permettent un gonflement sélectif de celui-ci, induisant une détection optique sélective à la particule cible, démontrée ici dans le cas de nanocristaux plus petits que les nanocristaux cibles et qui pourraient donc s'infiltrer dans les empreintes.

Enfin, il est possible d'adapter ce capteur à n'importe quelle nanoparticule présentant une fonctionnalisation de surface. En perspective, il faudrait travailler à améliorer l'homogénéité de l'opale inverse de façon à faciliter les conditions de mesure de réflectivité

et donc de détection. Une plus grande homogénéité en volume permettrait de réaliser une détection basée sur la fluorescence, mais un compromis devrait alors être établi entre une réticulation importante du polymère permettant de conserver la structure de l'opale directe initiale et une réticulation faible, favorable au gonflement et donc à une grande sensibilité du capteur. Il serait également important d'augmenter la résistance des échantillons afin de pouvoir les utiliser un grand nombre de fois. Ce capteur pourrait également être amélioré en apportant de nouvelles fonctionnalités, telle que la thermosensibilité et ainsi réaliser une détection spécifique à la température.

Conclusion générale

Tout au long de cette thèse nous nous sommes intéressés aux cristaux photoniques à trois dimensions auto-organisés que sont les opales. Dans le cadre de la nanophotonique, nous avons étudié l'association d'opales et d'hétérostructures à base d'opales à des nanocristaux fluorescents et montré leur effet sur les propriétés d'émission, plus précisément sur la redirection de la fluorescence. Nous avons également étudié ces structures photoniques du point de vue de la physico-chimie des matériaux en les associant à des polymères stimulables dans le cadre de la réalisation d'un capteur sensible, spécifique et sélectif de nanoparticules. Ce capteur a été développé en utilisant les mêmes nanocristaux fluorescents comme nanoparticules cibles modèles, mais peut être généralisé à tout type de nanoparticule présentant une fonctionnalisation de surface.

Nous avons tout d'abord mis en oeuvre et optimisé différentes synthèses nécessaires à la réalisation des échantillons : opales directes ou inverses, hétérostructures. Dans un premier temps, nous avons synthétisé des nanosphères de silice de diamètre compris entre 160 nm et 560 nm présentant une dispersion en taille mesurée inférieure à 3%, permettant leur utilisation pour la réalisation d'opales ou de modes de défaut planaires. Par la suite, nous avons plus particulièrement utilisé des billes de silice de 343 nm de diamètre qui sont à la base de la fabrication d'opales dont la longueur d'onde centrale du spectre de réflectivité, pour des angles spéculaires entre 0° et 80°, couvre presque l'ensemble du spectre visible ($\lambda_{\theta=15} = 705\ nm$ et $\lambda_{\theta=80} = 500\ nm$), permettant leur association à des nanocristaux fluorescents émettant à différentes longueurs d'onde. L'optimisation des paramètres de synthèse des opales a permis l'obtention d'échantillons homogènes (2 zones différentes mais l'une très majoritaire), présentant une réflectivité pouvant aller jusqu'à 70% pour un angle de 20°. Nous avons également intégré un défaut planaire, composé d'une couche de

silice pulvérisée de 110 nm d'épaisseur, entre deux opales en suivant la méthode développée pendant la thèse de Phan Ngoc Hong [15]. Ce défaut planaire induit une diminution de la réflectivité de 45% au centre de la bande interdite. Enfin, la dernière synthèse étudiée est celle d'opales inverses en polymère à empreintes moléculaires. Nous sommes partis de la synthèse développée par Nébéwia Griffete au cours de sa thèse [16] que nous avons optimisée afin d'obtenir des opales inverses les plus homogènes possible et présentant un maximum de réflectivité (la réflectivité de l'opale inverse mesurée à 20° atteint au moins 10%). Cette synthèse, d'abord optimisée dans le cadre de la réalisation d'empreintes de bisphénol A, a par la suite été adaptée au cas des empreintes de nanocristaux (chapitre 4).

Nous avons ensuite étudié l'effet d'opales ou d'hétérostructures à base d'opales sur la direction de l'émission de nanocristaux fluorescents en CdSeTe/ZnS. Pour cela nous avons mesuré les diagrammes d'émission résolus en angle d'un dépôt de nanocristaux sur lame de verre à travers une opale directe de billes de 343 nm puis à travers une opale possédant un défaut en silice pulvérisée de 110 nm et présentant donc un mode de défaut centré sur sa bande interdite. Dans les deux cas, nous avons observé une modification de la forme lambertienne habituelle des diagrammes d'émission des nanocristaux. Dans le cas de l'opale simple, un minimum d'intensité de l'émission très prononcé (50% de l'intensité maximale), correspondant à la bande interdite, a été observé à un angle dépendant de la longueur d'onde d'émission. Dans le cas de l'hétérostructure, la présence du mode de défaut a été mise en évidence par l'apparition d'un pic de fluorescence à l'intérieur du minimum précédemment observé. La position angulaire du minimum (dans le cas de l'opale) ou du maximum (dans le cas de l'hétérostructure) de fluorescence varie selon la longueur d'onde d'émission et l'angle de collection, correspondant à une longueur d'onde donnée sur le diagramme d'émission, est en adéquation avec l'angle spéculaire pour lequel le spectre de réflectivité est centré sur cette longueur d'onde. Nous pouvons donc faire la correspondance entre l'information angulaire fournie par le diagramme d'émission et l'information spectrale fournie par le spectre de réflectivité. Nous avons montré qu'il était possible d'utiliser cette correspondance *angle/longueur d'onde* comme calibration à la caractérisation spectrale sans spectromètre de sources inconnues, de largeur spectrale inférieure à 60 nm, en réalisant uniquement des mesures d'intensité lumineuse résolues en angle à travers l'opale et l'hétérostructure correspondantes. Il également possible de

distinguer deux sources émettant à des longueurs d'onde différentes lorsque celles-ci sont séparées spectralement de plus de la largeur du mode de défaut (dans le cas de sources de largeur inférieure à celle du mode de défaut) ou de plus de la largeur de la source (dans le cas de sources de largeur supérieure à celle du mode de défaut). Nous n'avons pas développé ce raisonnement dans cette thèse mais, s'il est possible de caractériser des sources lumineuses à partir d'opales et d'hétérostructures opaliques connues, il est également possible de caractériser des opales ou des hétérostructures à partir de sources lumineuses connues.

Nous avons également réalisé et caractérisé un capteur, composé d'un bloc de polymère, permettant de détecter et capturer des nanocristaux semiconducteurs fluorescents. Nous avons démontré qu'il est possible de réaliser des empreintes des nanocristaux dans un polymère utilisé habituellement pour la formation d'empreintes moléculaires. Pour cela, la formation d'une liaison entre le polymère fonctionnel et le nanocristal, obligatoire pour la reconnaissance de l'empreinte, a été réalisée sous la forme d'une liaison hydrogène entre la fonctionnalisation de surface du nanocristal, que nous avons choisi carboxyle, et le polymère fonctionnel. Ces empreintes permettent une fixation des nanocristaux sélective en taille et en fonctionnalisation de surface. La détection des nanocristaux par le polymère à empreintes a été caractérisée par des mesures d'intensité de fluorescence. Ainsi le capteur développé est sélectif, sensible, puisque de faibles concentrations de nanocristaux (8×10^{-8} mol/L) ont pu être mesurées, et spécifique à la présence des empreintes dans le polymère. Se faisant sur l'émission de la nanoparticule, la méthode de détection proposéee est cependant limitée à des nanoparticules fluorescentes.

Pour permettre la détection de nanoparticules non fluorescentes, nous avons associé les propriétés de reconnaissance du polymère à empreintes de nanocristaux développé précédemment aux propriétés de cristal photonique des opales. Pour cela nous avons réalisé des opales inverses en polymères à empreintes de nanocristaux. Lorsque la nanoparticule entre dans son empreinte, le polymère gonfle modifiant la périodicité de l'opale inverse et changeant ainsi ses propriétés de réflectivité. La détection des nanoparticules se fait alors par mesures de réflectivité de l'opale inverse. La reconnaissance des nanocristaux par le polymère à empreintes est sélective, notamment en taille, aux nanocristaux cibles

et spécifique à la présence d'empreintes. La détection est également sensible puisque nous avons mesuré une modification de la réflectivité de l'opale pour des concentrations aussi faibles que 8×10^{-11} mol/L. Si nos travaux se sont portés sur la détection de nanocristaux fluorescents, il est possible d'adapter notre capteur à n'importe quelle nanoparticule possédant une fonctionnalisation de surface pouvant réaliser une liaison hydrogène avec le polymère.

Dans le but d'augmenter les performances du capteur, il serait nécessaire d'améliorer l'homogénéité de l'opale inverse de façon à faciliter les conditions de mesure de réflectivité et donc de détection. De plus, une plus grande homogénéité de l'opale en volume devrait permettre l'association des propriétés de reconnaissance de l'opale inverse en polymère à empreintes aux mesures d'émission résolues en angle de nanocristaux fluorescents et ainsi permettre une détection n'utilisant pas de spectromètre. Cependant, pour obtenir une plus grande homogénéité de l'opale, il est impératif d'augmenter la réticulation du polymère au détriment du gonflement de l'opale et donc de la sensibilité du capteur.

Pour faciliter les conditions d'utilisation du capteur sans diminuer sa sensibilité, une autre solution consisterait à associer le polymère à une autre structure photonique que l'opale possédant un indice effectif plus éloigné de celui du polymère. Cette association permettrait d'éviter la dissolution de la structure photonique et donc une augmentation de la réticulation du polymère.

Enfin, ce capteur pourrait également être amélioré en apportant de nouvelles fonctionnalités au polymère, telle que la thermosensibilité et ainsi réaliser une détection spécifique à la température.

Bibliographie

[1] K. Inoue and K. Ohtaka, *Photonic Crystals : Physics, Fabrication and Applications*. Springer Science & Business Media, Jul. 2004, google-Books-ID : GIa3HRgPYhAC.

[2] E. Viasnoff-Schwoob, "Propagation et Emission dans des guides multimodes à cristaux photoniques bidimensionnels," phdthesis, Université Paris Sud - Paris XI, Sep. 2004. [Online]. Available : https ://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00007122/document

[3] M. Makarova, J. Vuckovic, H. Sanda, and Y. Nishi, "Silicon-based photonic crystal nanocavity light emitters," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 22, p. 221101, Nov. 2006. [Online]. Available : http ://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/89/22/10.1063/1.2396903

[4] S. V. Gaponenko, V. N. Bogomolov, E. P. Petrov, A. M. Kapitonov, D. A. Yarotsky, I. I. Kalosha, A. A. Eychmueller, A. L. Rogach, J. McGilp, U. Woggon, and F. Gindele, "Spontaneous Emission of Dye Molecules, Semiconductor Nanocrystals, and Rare-Earth Ions in Opal-Based Photonic Crystals," *J. Lightwave Technol., JLT*, vol. 17, no. 11, p. 2128, Nov. 1999. [Online]. Available : http ://www.osapublishing.org/abstract.cfm ?uri=jlt-17-11-2128

[5] M. Barth, R. Schuster, A. Gruber, and F. Cichos, "Imaging Single Quantum Dots in Three-Dimensional Photonic Crystals," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 24, p. 243902, Jun. 2006. [Online]. Available : http ://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.243902

[6] C. Vion, C. Barthou, P. Bénalloul, C. Schwob, L. Coolen, A. Gruzintev, G. Emel'chenko, V. Masalov, J.-M. Frigerio, and A. Maître, "Manipulating emission of CdTeSe nanocrystals embedded in three-dimensional photonic crystals," *Journal*

of Applied Physics, vol. 105, no. 11, p. 113120, Jun. 2009. [Online]. Available : http ://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/105/11/10.1063/1.3129311

[7] B. H. Husken, A. F. Koenderink, and W. L. Vos, "Angular Redistribution of Near-Infrared Emission from Quantum Dots in Three-Dimensional Photonic Crystals," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 7, pp. 3431–3439, 2012. [Online]. Available : http ://dx.doi.org/10.1021/jp308590g

[8] C. López, "Materials Aspects of Photonic Crystals," *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 20, pp. 1679–1704, Oct. 2003. [Online]. Available : http ://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.200300386/abstract

[9] P. Massé, "Cristaux photoniques colloïdaux d'architecture contrôlée," phdthesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, Jun. 2007. [Online]. Available : https ://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00265897/document

[10] Y.-J. Lee and P. Braun, "Tunable Inverse Opal Hydrogel pH Sensors," *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 7-8, pp. 563–566, Apr. 2003. [Online]. Available : http ://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.200304588/abstract

[11] J. M. Weissman, H. B. Sunkara, A. S. Tse, and S. A. Asher, "Thermally Switchable Periodicities and Diffraction from Mesoscopically Ordered Materials," *Science*, vol. 274, no. 5289, pp. 959–963, Nov. 1996. [Online]. Available : http ://science.sciencemag.org/content/274/5289/959

[12] J. Wang, Y. Cao, Y. Feng, F. Yin, and J. Gao, "Multiresponsive Inverse-Opal Hydrogels," *Advanced Materials*, vol. 19, no. 22, pp. 3865–3871, Nov. 2007. [Online]. Available : http ://doi.wiley.com/10.1002/adma.200602884

[13] X. Hu, G. Li, M. Li, J. Huang, Y. Li, Y. Gao, and Y. Zhang, "Ultrasensitive Specific Stimulant Assay Based on Molecularly Imprinted Photonic Hydrogels," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 4, pp. 575–583, Feb. 2008. [Online]. Available : http ://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.200700527/abstract

[14] C. Vion, "Couplage de nanocristaux colloïdaux à des structures photoniques, contrôle de l'émission spontanée," phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Jun. 2009. [Online]. Available : https ://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00408758/document

[15] P. N. Hong, “Planar defect in a self-organized photonic crystal : synthesis, optical characterization and study of the fluorescence of nanocrystals embedded in the defect.” phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013.

[16] N. Griffete, “Cristaux photoniques et polymères à empreintes moléculaires pour la détection optique de polluants.” phdthesis, Université Paris Diderot - Paris VII, 2011.

[17] N. Griffete, H. Frederich, A. Maître, S. Ravaine, M. M. Chehimi, and C. Mangeney, “Inverse Opals of Molecularly Imprinted Hydrogels for the Detection of Bisphenol A and pH Sensing,” *Langmuir*, vol. 28, no. 1, pp. 1005–1012, Jan. 2012. [Online]. Available : http ://dx.doi.org/10.1021/la202840y

[18] N. Griffete, H. Frederich, A. Maître, C. Schwob, S. Ravaine, B. Carbonnier, M. M. Chehimi, and C. Mangeney, “Introduction of a planar defect in a molecularly imprinted photonic crystal sensor for the detection of bisphenol A,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 364, no. 1, pp. 18–23, Dec. 2011. [Online]. Available : http ://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979711008757

[19] L. Rayleigh, “On the remarkable phenomenon of crystalline reflexion described by professor stokes.” *Phil. Mag*, vol. 26, no. 160, pp. 256–265, 1888.

[20] W. J. Nimens, L. Whittaker-Brooks, and M. H. Bartl, “Enhanced sensing in mixed porous–solid photonic stacks,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 4, pp. 668–672, 2016. [Online]. Available : http ://xlink.rsc.org/ ?DOI=C5TC03581C

[21] E. Yablonovitch, “Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, no. 20, pp. 2059–2062, May 1987. [Online]. Available : http ://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.58.2059

[22] S. John, “Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, no. 23, pp. 2486–2489, Jun. 1987. [Online]. Available : http ://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.58.2486

[23] M. Plihal, A. Shambrook, A. A. Maradudin, and P. Sheng, “Two-dimensional photonic band structures,” *Optics Communications*, vol. 80, no. 3, pp. 199–204, Jan. 1991. [Online]. Available : http ://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003040189190250H

[24] J. M. Gerard, A. Izraël, J. Y. Marzin, R. Padjen, and F. R. Ladan, "Photonic bandgap of two-dimensional dielectric crystals," *Solid-State Electronics*, vol. 37, no. 4, pp. 1341–1344, Apr. 1994. [Online]. Available : http ://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038110194904219

[25] J. C. Knight, T. A. Birks, P. S. J. Russell, and D. M. Atkin, "All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding," *Optics Letters*, vol. 21, no. 19, p. 1547, Oct. 1996. [Online]. Available : https ://www.osapublishing.org/abstract.cfm ?URI=ol-21-19-1547

[26] H. S. Sözüer and J. P. Dowling, "Photonic Band Calculations for Woodpile Structures," *Journal of Modern Optics*, vol. 41, no. 2, pp. 231–239, Feb. 1994. [Online]. Available : http ://dx.doi.org/10.1080/09500349414550291

[27] J. Serbin, A. Ovsianikov, and B. Chichkov, "Fabrication of woodpile structures by two-photon polymerization and investigation of their optical properties," *Optics Express*, vol. 12, no. 21, p. 5221, Oct. 2004. [Online]. Available : https ://www.osapublishing.org/abstract.cfm ?URI=oe-12-21-5221

[28] G. M. Gratson, F. García-Santamaría, V. Lousse, M. Xu, S. Fan, J. A. Lewis, and P. V. Braun, "Direct-Write Assembly of Three-Dimensional Photonic Crystals : Conversion of Polymer Scaffolds to Silicon Hollow-Woodpile Structures," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 4, pp. 461–465, Feb. 2006. [Online]. Available : http ://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.200501447/abstract

[29] M. Deubel, M. Wegener, A. Kaso, and S. John, "Direct laser writing and characterization of "Slanted Pore" Photonic Crystals," *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 11, pp. 1895–1897, Sep. 2004. [Online]. Available : http ://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/85/11/10.1063/1.1792802

[30] P. N. Pusey and W. van Megen, "Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres," *Nature*, vol. 320, no. 6060, pp. 340–342, Mar. 1986. [Online]. Available : http ://www.nature.com/nature/journal/v320/n6060/abs/320340a0.html

[31] J. V. Sanders, "Close-packed structures of spheres of two different sizes I. Observations on natural opal," *Philosophical Magazine A*, vol. 42, no. 6, pp. 705–720, Dec. 1980. [Online]. Available : http ://dx.doi.org/10.1080/01418618008239379

[32] F. Meseguer, A. Blanco, H. Miguez, F. Garcıa-Santamarıa, M. Ibisate, and C. Lopez, "Synthesis of inverse opals," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 202, pp. 281–290, Apr. 2002. [Online]. Available : http ://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775701010846

[33] Y. Takeoka, "Stimuli-responsive opals : colloidal crystals and colloidal amorphous arrays for use in functional structurally colored materials," *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 38, pp. 6059–6074, Sep. 2013. [Online]. Available : http ://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/tc/c3tc30885e

[34] K. Busch and S. John, "Photonic band gap formation in certain self-organizing systems," *Phys. Rev. E*, vol. 58, no. 3, pp. 3896–3908, Sep. 1998. [Online]. Available : http ://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.58.3896

[35] A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, and H. M. van Driel, "Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres," *Nature*, vol. 405, no. 6785, pp. 437–440, May 2000. [Online]. Available : http ://www.nature.com/nature/journal/v405/n6785/full/405437a0.html

[36] G. Kolbe, "Das komplexchemische verhalten der kieselsaure." phdthesis, Friedrich - Schiller - Universitat Jena, 1956.

[37] N. Fuchs and A. Sutugin, *Generation and use of monodisperse aerosols.* Academic Press, 1966.

[38] W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 26, no. 1, pp. 62–69, Jan. 1968. [Online]. Available : http ://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979768902725

[39] K. Lee, J.-L. Look, M. T. Harris, and A. V. McCormick, "Assessing Extreme Models of the Stöber Synthesis Using Transients under a Range of Initial Composition," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 194, no. 1, pp. 78–88, Oct. 1997. [Online]. Available : http ://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002197979795089X

[40] G. H. Bogush, M. A. Tracy, and C. F. Zukoski IV, "Preparation of monodisperse silica particles : Control of size and mass fraction," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 104, no. 1, pp. 95–106, Aug. 1988. [Online]. Available : http ://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022309388901871

[41] A. P. Philipse, "Solid opaline packings of colloidal silica spheres," *J Mater Sci Lett*, vol. 8, no. 12, pp. 1371–1373. [Online]. Available : http ://link.springer.com/article/10.1007/BF00720190

[42] Y. A. Vlasov, X.-Z. Bo, J. C. Sturm, and D. J. Norris, "On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals," *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 289–293, Nov. 2001.

[43] H. Míguez, F. Meseguer, C. López, A. Mifsud, J. S. Moya, and L. Vázquez, "Evidence of FCC Crystallization of SiO2 Nanospheres," *Langmuir*, vol. 13, no. 23, pp. 6009–6011, Nov. 1997. [Online]. Available : http ://dx.doi.org/10.1021/la970589o

[44] I. Langmuir, "THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. II. LIQUIDS.1," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 39, no. 9, pp. 1848–1906, Sep. 1917. [Online]. Available : http ://dx.doi.org/10.1021/ja02254a006

[45] K. B. Blodgett, "Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 57, no. 6, pp. 1007–1022, Jun. 1935. [Online]. Available : http ://dx.doi.org/10.1021/ja01309a011

[46] B. v. Duffel, R. H. A. Ras, F. C. D. Schryver, and R. A. Schoonheydt, "Langmuir–Blodgett deposition and optical diffraction of two-dimensional opal," *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 12, pp. 3333–3336, Nov. 2001. [Online]. Available : http ://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2001/jm/b102162l

[47] M. Bardosova, M. E. Pemble, I. M. Povey, and R. H. Tredgold, "The Langmuir-Blodgett Approach to Making Colloidal Photonic Crystals from Silica Spheres," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 29, pp. 3104–3124, Aug. 2010.

[48] S. Reculusa, "Synthèse de matériaux d'architecture contrôlée à base de silice colloïdale," phdthesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, Mar. 2004. [Online]. Available : https ://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00009245/document

[49] A. S. Dimitrov and K. Nagayama, "Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces," *Langmuir*, vol. 12, no. 5, pp. 1303–1311, Jan. 1996. [Online]. Available : http ://dx.doi.org/10.1021/la9502251

[50] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, and V. L. Colvin, "Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness," *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 8, pp. 2132–2140, Aug. 1999. [Online]. Available : http ://dx.doi.org/10.1021/cm990080+

[51] J. D. Joannopoulos, "Photonics : Self-assembly lights up," *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 257–258, Nov. 2001. [Online]. Available : http ://www.nature.com/nature/journal/v414/n6861/full/414257a0.html

[52] J. F. Galisteo-López, E. Palacios-Lidón, E. Castillo-Martínez, and C. López, "Optical study of the pseudogap in thickness and orientation controlled artificial opals," *Phys. Rev. B*, vol. 68, no. 11, p. 115109, Sep. 2003. [Online]. Available : http ://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.115109

[53] A. Avoine, P. N. Hong, H. Frederich, J.-M. Frigerio, L. Coolen, C. Schwob, P. T. Nga, B. Gallas, and A. Maître, "Measurement and modelization of silica opal reflection properties : Optical determination of the silica index," *Phys. Rev. B*, vol. 86, no. 16, p. 165432, Oct. 2012. [Online]. Available : http ://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.165432

[54] A. Avoine, "Etude optique de cristaux photoniques : opales et cavités 2d." phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Dec. 2011.

[55] F. Romanato, R. Kumar, and E. D. Fabrizio, "Interface lithography : a hybrid lithographic approach for the fabrication of patterns embedded in three-dimensional structures," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 1, p. 40, 2005. [Online]. Available : http ://stacks.iop.org/0957-4484/16/i=1/a=010

[56] P. V. Braun, S. A. Rinne, and F. García-Santamaría, "Introducing Defects in 3d Photonic Crystals : State of the Art," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 20, pp. 2665–2678, Oct. 2006. [Online]. Available : http ://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.200600769/abstract

[57] M. Qi, E. Lidorikis, P. T. Rakich, S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos, E. P. Ippen, and H. I. Smith, "A three-dimensional optical photonic crystal with designed point

defects," *Nature*, vol. 429, no. 6991, pp. 538–542, Jun. 2004. [Online]. Available : http ://www.nature.com/nature/journal/v429/n6991/full/nature02575.html

[58] A. C. v. Popta, M. J. Brett, and J. C. Sit, "Double-handed circular Bragg phenomena in polygonal helix thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 8, p. 083517, Oct. 2005. [Online]. Available : http ://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/98/8/10.1063/1.2115092

[59] G. Mertens, R. B. Wehrspohn, H.-S. Kitzerow, S. Matthias, C. Jamois, and U. Gösele, "Tunable defect mode in a three-dimensional photonic crystal," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 24, p. 241108, Dec. 2005. [Online]. Available : http ://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/87/24/10.1063/1.2139846

[60] P. Massé, S. Reculusa, K. Clays, and S. Ravaine, "Tailoring planar defect in three-dimensional colloidal crystals," *Chemical Physics Letters*, vol. 422, no. 1–3, pp. 251–255, Apr. 2006. [Online]. Available : http ://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261406002685

[61] P. N. Hong, P. Benalloul, L. Coolen, A. Maître, and C. Schwob, "A sputtered-silica defect layer between two artificial silica opals : an efficient way to engineer well-ordered sandwich structures," *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 34, pp. 5381–5386, Aug. 2013. [Online]. Available : http ://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/tc/c3tc30697f

[62] A. F. Oskooi, D. Roundy, M. Ibanescu, P. Bermel, J. D. Joannopoulos, and S. G. Johnson, "MEEP : A flexible free-software package for electromagnetic simulations by the FDTD method," *Computer Physics Communications*, vol. 181, pp. 687–702, January 2010.

[63] H. Míguez, E. Chomski, F. García-Santamaría, M. Ibisate, S. John, C. López, F. Meseguer, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, and H. M. van Driel, "Photonic Bandgap Engineering in Germanium Inverse Opals by Chemical Vapor Deposition," *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 21, pp. 1634–1637, Nov. 2001. [Online]. Available : http ://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-4095(200111)13 :21<1634 : :AID-ADMA1634>3.0.CO ;2-9/abstract

[64] J.-M. Lourtioz, H. Benisty, V. Berger, J.-M. Gerard, D. Maystre, and A. Tchelnokov, *Photonic Crystals*. Springer Berlin Heidelberg, 2005. [Online].

Available : http ://link.springer.com/10.1007/3-540-27701-3

[65] X. Hu, J. Huang, W. Zhang, M. Li, C. Tao, and G. Li, "Photonic Ionic Liquids Polymer for Naked-Eye Detection of Anions," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 21, pp. 4074–4078, Nov. 2008. [Online]. Available : http ://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.200800808/abstract

[66] M. M. Chehimi, A. Lamouri, M. Picot, and J. Pinson, "Surface modification of polymers by reduction of diazonium salts : polymethylmethacrylate as an example," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 2, pp. 356–363, Dec. 2013. [Online]. Available : http ://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/tc/c3tc31492h

[67] L. Meng, P. Meng, B. Tang, Q. Zhang, and Y. Wang, "Molecularly imprinted photonic hydrogels for fast screening of atropine in biological samples with high sensitivity," *Forensic Science International*, vol. 231, no. 1–3, pp. 6–12, Sep. 2013. [Online]. Available : http ://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379073813002296

[68] X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir, and S. Weiss, "Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics," *Science*, vol. 307, no. 5709, pp. 538–544, Jan. 2005. [Online]. Available : http ://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1201471/

[69] W. C. W. Chan and S. Nie, "Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection," *Science*, vol. 281, no. 5385, pp. 2016–2018, Sep. 1998. [Online]. Available : http ://science.sciencemag.org/content/281/5385/2016

[70] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, and A. P. Alivisatos, "Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels," *Science*, vol. 281, no. 5385, pp. 2013–2016, Sep. 1998. [Online]. Available : http ://science.sciencemag.org/content/281/5385/2013

[71] A. L. Rogach, N. Gaponik, J. M. Lupton, C. Bertoni, D. E. Gallardo, S. Dunn, N. Li Pira, M. Paderi, P. Repetto, S. G. Romanov, C. O'Dwyer, C. M. Sotomayor Torres, and A. Eychmüller, "Light-Emitting Diodes with Semiconductor Nanocrystals," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, no. 35, pp. 6538–6549, Aug. 2008. [Online]. Available : http ://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.200705109/abstract

[72] S. V. Gaponenko, *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*, 1998. [Online]. Available : http ://www.cambridge.org/fr/academic/subjects/physics/optics-optoelectronics-and-photonics/optical-properties-semiconductor-nanocrystals ?format=PB

[73] A. P. Alivisatos, "Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots," *Science*, vol. 271, no. 5251, pp. 933–937, Feb. 1996. [Online]. Available : http ://science.sciencemag.org/content/271/5251/933

[74] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, and A. P. Alivisatos, "Shape control of CdSe nanocrystals," *Nature*, vol. 404, no. 6773, pp. 59–61, Mar. 2000. [Online]. Available : http ://www.nature.com/nature/journal/v404/n6773/full/404059a0.html

[75] A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko, and V. A. Tsekhomskii, "Exciton absorption by cop- per(i) chloride crystals in a glassy matrix." *Fiz. Khim. Stekla.*, vol. 6, p. 511, 1980.

[76] A. I. Ekimov and A. A. Onushchenko, "Size quantization of the electron energy spectrum in a microscopic semiconductor crystal." *JEPT Lett.*, vol. 40, p. 1136, 1984.

[77] R. Rossetti, S. Nakahara, and L. E. Brus, "Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 79, no. 2, pp. 1086–1088, Jul. 1983. [Online]. Available : http ://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/79/2/10.1063/1.445834

[78] A. P. Alivisatos, A. L. Harris, N. J. Levinos, M. L. Steigerwald, and L. E. Brus, "Electronic states of semiconductor clusters : Homogeneous and inhomogeneous broadening of the optical spectrum," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 89, no. 7, pp. 4001–4011, Oct. 1988. [Online]. Available : http ://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/89/7/10.1063/1.454833

[79] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 19, pp. 8706–8715, Sep. 1993. [Online]. Available : http ://dx.doi.org/10.1021/ja00072a025

[80] M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest, "Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 2, pp. 468–471, Jan. 1996. [Online]. Available : http ://dx.doi.org/10.1021/jp9530562

[81] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, and M. G. Bawendi, "(CdSe)ZnS Core Shell Quantum Dots : Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 46, pp. 9463–9475, Nov. 1997. [Online]. Available : http ://dx.doi.org/10.1021/jp971091y

[82] B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quelin, J.-P. Hermier, and B. Dubertret, "Towards non-blinking colloidal quantum dots," *Nat Mater*, vol. 7, no. 8, pp. 659–664, Aug. 2008. [Online]. Available : http ://www.nature.com/nmat/journal/v7/n8/abs/nmat2222.html

[83] C. D. Heyes, A. Y. Kobitski, V. V. Breus, and G. U. Nienhaus, "Effect of the shell on the blinking statistics of core-shell quantum dots : A single-particle fluorescence study," *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 12, p. 125431, Mar. 2007. [Online]. Available : http ://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.125431

[84] M. L. Steigerwald, A. P. Alivisatos, J. M. Gibson, T. D. Harris, R. Kortan, A. J. Muller, A. M. Thayer, T. M. Duncan, D. C. Douglass, and L. E. Brus, "Surface derivatization and isolation of semiconductor cluster molecules," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 110, no. 10, pp. 3046–3050, May 1988. [Online]. Available : http ://dx.doi.org/10.1021/ja00218a008

[85] Z.-Y. Li and Y. Xia, "Full vectorial model for quantum optics in three-dimensional photonic crystals," *Phys. Rev. A*, vol. 63, no. 4, p. 043817, Mar. 2001. [Online]. Available : http ://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.63.043817

[86] M. D. Leistikow, A. P. Mosk, E. Yeganegi, S. R. Huisman, A. Lagendijk, and W. L. Vos, "Inhibited Spontaneous Emission of Quantum Dots Observed in a 3d Photonic Band Gap," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, no. 19, p. 193903, Nov. 2011. [Online]. Available : http ://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.107.193903

[87] Z.-Y. Li and Z.-Q. Zhang, "Weak photonic band gap effect on the fluorescence lifetime in three-dimensional colloidal photonic crystals," *Phys.*

Rev. B, vol. 63, no. 12, p. 125106, Mar. 2001. [Online]. Available : http ://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.63.125106

[88] R. E. Bailey and S. Nie, "Alloyed Semiconductor Quantum Dots : Tuning the Optical Properties without Changing the Particle Size," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 23, pp. 7100–7106, Jun. 2003. [Online]. Available : http ://dx.doi.org/10.1021/ja035000o

[89] T. Pons, N. Lequeux, B. Mahler, S. Sasnouski, A. Fragola, and B. Dubertret, "Synthesis of Near-Infrared-Emitting, Water-Soluble CdTeSe/CdZnS Core/Shell Quantum Dots," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 8, pp. 1418–1424, Apr. 2009. [Online]. Available : http ://dx.doi.org/10.1021/cm8027127

[90] B. Céline, H. P. Ngoc, D. d. M. Willy, C. Laurent, M. Agnès, and S. Catherine, "Manipulation of the fluorescence of nanocrystals by opal-based heterostructures," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, no. 37, pp. 9734–9739, Sep. 2015. [Online]. Available : http ://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/tc/c5tc01829c

[91] J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, and J. N. Winn, *Photonic Crystals : Molding the Flow of Light*. Princeton University Press, 1995.

[92] K. Matsumoto, *Frontiers of Graphene and Carbon Nanotubes : Devices and Applications*. Springer, Mar. 2015.

[93] N. S. Allen, M. Edge, A. Ortega, C. M. Liauw, J. Stratton, and R. B. McIntyre, "Behaviour of nanoparticle (ultrafine) titanium dioxide pigments and stabilisers on the photooxidative stability of water based acrylic and isocyanate based acrylic coatings," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 78, no. 3, pp. 467–478, 2002. [Online]. Available : http ://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391002001891

[94] A. Kumar, P. K. Vemula, P. M. Ajayan, and G. John, "Silver-nanoparticle-embedded antimicrobial paints based on vegetable oil," *Nat Mater*, vol. 7, no. 3, pp. 236–241, Mar. 2008. [Online]. Available : http ://www.nature.com/nmat/journal/v7/n3/full/nmat2099.html

[95] M. H. El-Rafie, A. A. Mohamed, T. I. Shaheen, and A. Hebeish, "Antimicrobial effect of silver nanoparticles produced by fungal process on cotton fabrics," *Carbohydrate Polymers*, vol. 80, no. 3, pp. 779–782, May 2010. [Online]. Available : http ://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861709007334

[96] Y. Liu, J. Tang, R. Wang, H. Lu, L. Li, Y. Kong, K. Qi, and J. H. Xin, "Artificial lotus leaf structures from assembling carbon nanotubes and their applications in hydrophobic textiles," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 11, pp. 1071–1078, Mar. 2007. [Online]. Available : http ://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2007/jm/b613914k

[97] K. Tiede, A. B. A. Boxall, S. P. Tear, J. Lewis, H. David, and M. Hassellöv, "Detection and characterization of engineered nanoparticles in food and the environment," *Food Additives Contaminants : Part A*, vol. 25, no. 7, pp. 795–821, Jul. 2008. [Online]. Available : http ://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02652030802007553

[98] A. Weir, P. Westerhoff, L. Fabricius, and N. von Goetz, "Titanium Dioxide Nanoparticles in Food and Personal Care Products," *Environ Sci Technol*, vol. 46, no. 4, pp. 2242–2250, Feb. 2012. [Online]. Available : http ://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3288463/

[99] L. Yildirimer, N. T. K. Thanh, M. Loizidou, and A. M. Seifalian, "Toxicology and clinical potential of nanoparticles," *Nano Today*, vol. 6, no. 6, pp. 585–607, Dec. 2011. [Online]. Available : http ://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1748013211001137

[100] N. T. K. Thanh and L. A. W. Green, "Functionalisation of nanoparticles for biomedical applications," *Nano Today*, vol. 5, no. 3, pp. 213–230, Jun. 2010. [Online]. Available : http ://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1748013210000551

[101] S. M. Hussain, K. L. Hess, J. M. Gearhart, K. T. Geiss, and J. J. Schlager, "In vitro toxicity of nanoparticles in BRL 3a rat liver cells," *Toxicology in Vitro*, vol. 19, no. 7, pp. 975–983, Oct. 2005. [Online]. Available : http ://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0887233305001268

[102] H. Liu, L. Ma, J. Zhao, J. Liu, J. Yan, J. Ruan, and F. Hong, "Biochemical Toxicity of Nano-anatase TiO2 Particles in Mice," *Biol Trace Elem Res*, vol. 129, no. 1-3, pp. 170–180, Dec. 2008. [Online]. Available : http ://link.springer.com/article/10.1007/s12011-008-8285-6

[103] R. Hu, X. Gong, Y. Duan, N. Li, Y. Che, Y. Cui, M. Zhou, C. Liu, H. Wang, and F. Hong, "Neurotoxicological effects and the impairment of spatial recognition memory in mice caused by exposure to TiO2 nanoparticles,"

Biomaterials, vol. 31, no. 31, pp. 8043–8050, Nov. 2010. [Online]. Available : http ://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961210008525

[104] R. Arvidsson, S. Molander, and B. A. Sandén, "Assessing the Environmental Risks of Silver from Clothes in an Urban Area," *Human and Ecological Risk Assessment : An International Journal*, vol. 20, no. 4, pp. 1008–1022, Jul. 2014. [Online]. Available : http ://dx.doi.org/10.1080/10807039.2012.691412

[105] A. Elsaesser and C. V. Howard, "Toxicology of nanoparticles," *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 64, no. 2, pp. 129–137, Feb. 2012. [Online]. Available : http ://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X11002328

[106] S. Arora, J. M. Rajwade, and K. M. Paknikar, "Nanotoxicology and in vitro studies : The need of the hour," *Toxicology and Applied Pharmacology*, vol. 258, no. 2, pp. 151–165, Jan. 2012. [Online]. Available : http ://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0041008X11004467

[107] H. Yang, "Nanoparticle-Mediated Brain-Specific Drug Delivery, Imaging, and Diagnosis," *Pharm Res*, vol. 27, no. 9, pp. 1759–1771, Jul. 2010. [Online]. Available : http ://link.springer.com/article/10.1007/s11095-010-0141-7

[108] H. Jackson, O. Muhammad, H. Daneshvar, J. Nelms, A. Popescu, M. A. Vogelbaum, M. Bruchez, and S. A. Toms, "QUANTUM DOTS ARE PHAGOCYTIZED BY MACROPHAGES AND COLOCALIZE WITH EXPERIMENTAL GLIOMAS :," *Neurosurgery*, vol. 60, no. 3, pp. 524–530, Mar. 2007.

[109] A. M. Derfus, W. C. W. Chan, and S. N. Bhatia, "Probing the Cytotoxicity of Semiconductor Quantum Dots," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 1, pp. 11–18, Jan. 2004. [Online]. Available : http ://dx.doi.org/10.1021/nl0347334

[110] M. J. D. Clift, J. Varet, S. M. Hankin, B. Brownlee, A. M. Davidson, C. Brandenberger, B. Rothen-Rutishauser, D. M. Brown, and V. Stone, "Quantum dot cytotoxicity in vitro : An investigation into the cytotoxic effects of a series of different surface chemistries and their core/shell materials," *Nanotoxicology*, vol. 5, no. 4, pp. 664–674, Dec. 2011. [Online]. Available : http ://dx.doi.org/10.3109/17435390.2010.534196

[111] B. R. Prasad, N. Nikolskaya, D. Connolly, T. J. Smith, S. J. Byrne, V. A. Gérard, Y. K. Gun'ko, and Y. Rochev, "Long-term exposure of CdTe quantum dots on

PC12 cellular activity and the determination of optimum non-toxic concentrations for biological use," *Journal of Nanobiotechnology*, vol. 8, p. 7, 2010. [Online]. Available : http ://dx.doi.org/10.1186/1477-3155-8-7

[112] S. Gam-Derouich, C. Bourdillon, W. D. D. Marcillac, L. Coolen, A. Maître, C. Mangeney, and C. Schwob, "Quantum dot-imprinted polymers with size and shell-selective recognition properties," *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 77, pp. 14 547–14 547, Sep. 2015. [Online]. Available : http ://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/cc/c5cc90404h

[113] "Qdot 705 ITK Carboxyl Quantum Dots - Thermo Fisher Scientific." [Online]. Available : https ://www.thermofisher.com/order/catalog/product/Q21361MP

[114] J. K. Cooper, A. M. Franco, S. Gul, C. Corrado, and J. Z. Zhang, "Characterization of Primary Amine Capped CdSe, ZnSe, and ZnS Quantum Dots by FT-IR : Determination of Surface Bonding Interaction and Identification of Selective Desorption," *Langmuir*, vol. 27, no. 13, pp. 8486–8493, Jul. 2011. [Online]. Available : http ://dx.doi.org/10.1021/la201273x

[115] C. W. Oatley, W. C. Nixon, and R. F. W. Pease, "Scanning Electron Microscopy," in *Advances in Electronics and Electron Physics*, L. Marton, Ed. Academic Press, 1966, vol. 21, pp. 181–247. [Online]. Available : http ://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065253908610100

[116] M. Knoll and E. Ruska, "Das Elektronenmikroskop," *Z. Physik*, vol. 78, no. 5-6, pp. 318–339, 1932. [Online]. Available : http ://link.springer.com.accesdistant.upmc.fr/article/10.1007/BF01342199

[117] ——, "Beitrag zur geometrischen Elektronenoptik. I," *Ann. Phy.*, vol. 404, no. 5, pp. 607–640, 1932. [Online]. Available : http ://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/andp.19324040506/abstract

[118] ——, "Beitrag zur geometrischen Elektronenoptik. II," *Ann. Phy.*, vol. 404, no. 5, pp. 641–6661, 1932. [Online]. Available : http ://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/andp.19324040506/abstract

[119] B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering : With Applications to Chemistry, Biology, and Physics.* Courier Corporation, 1976, google-Books-ID : vBB54ABhmuEC.

[120] G. H. Heilmeier, L. A. Zanoni, and L. A. Barton, "Dynamic scattering : A new electrooptic effect in certain classes of nematic liquid crystals," *Proceedings of the IEEE*, vol. 56, no. 7, pp. 1162–1171, Jul. 1968.

[121] J. M. Slocik, M. Stone, and R. R. Naik, "Synthesis of Gold Nanoparticles Using Multifunctional Peptides," *Small*, vol. 1, no. 11, pp. 1048–1052, Nov. 2005. [Online]. Available : http ://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/smll.200500172/abstract

[122] B. LE NEINDRE and P. CANCOUËT, "Des matériaux intelligents : les polymères stimulables," *Techniques de l'ingénieur Innovations en matériaux avancés*, vol. base documentaire : TIB186DUO., no. ref. article : in69, 2009.

[123] A. Patel and K. Mequanint, *Hydrogels Biomaterials.* Intech edition, 2011.

[124] M. Heskins and J. E. Guillet, "Solution Properties of Poly(N-isopropylacrylamide)," *Journal of Macromolecular Science : Part A - Chemistry*, vol. 2, no. 8, pp. 1441–1455, Dec. 1968. [Online]. Available : http ://dx.doi.org/10.1080/10601326808051910

[125] H. Yim, , M. S. Kent*, S. Mendez, S. S. Balamurugan, S. Balamurugan, , G. P. Lopez, and S. Satija, "Temperature-dependent conformational change of pnipam grafted chains at high surface density in water," *Macromolecules*, vol. 37, no. 5, pp. 1994–1997, 2004.

[126] S. A. Asher, J. Holtz, L. Liu, and Z. Wu, "Self-assembly motif for creating sub-micron periodic materials. polymerized crystalline colloidal arrays," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 116, no. 11, pp. 4997–4998, 1994.

[127] M. Gosecka, N. Griffete, C. Mangeney, M. M. Chehimi, S. Slomkowski, and T. Basinska, "Preparation and optical properties of novel bioactive photonic crystals obtained from core-shell poly(styrene/a-tert-butoxy-w-vinylbenzyl-polyglycidol) microspheres," *Colloid Polym Sci*, vol. 289, no. 13, pp. 1511–1518, Jun. 2011. [Online]. Available : http ://link.springer.com/article/10.1007/s00396-011-2447-3

[128] Y. Takeoka and M. Watanabe, "Template Synthesis and Optical Properties of Chameleonic Poly(N-isopropylacrylamide) Gels Using Closest-Packed Self-Assembled Colloidal Silica Crystals," *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 3, pp. 199–201, Feb. 2003. [Online]. Available : http ://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.200390044/abstract

[129] D. Nakayama, Y. Takeoka, M. Watanabe, and K. Kataoka, "Simple and Precise Preparation of a Porous Gel for a Colorimetric Glucose Sensor by a Templating Technique," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42, no. 35, pp. 4197–4200, Sep. 2003. [Online]. Available : http ://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.200351746/abstract

[130] L. Kong, L.-F. Wang, and H.-Y. Zhang, "Theoretical elucidation on mechanism and reactivity of bisphenol A derivatives as inhibitors and radical scavengers in methacrylate polymerization," *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, vol. 716, no. 1–3, pp. 27–31, Mar. 2005. [Online]. Available : http ://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166128004008851

[131] A. Richter, G. Paschew, S. Klatt, J. Lienig, K.-F. Arndt, and H.-J. P. Adler, "Review on Hydrogel-based pH Sensors and Microsensors," *Sensors*, vol. 8, no. 1, pp. 561–581, Jan. 2008. [Online]. Available : http ://www.mdpi.com/1424-8220/8/1/561