



**HAL**  
open science

# Synthèse de Nanocristaux plasmoniques et manipulation par des cristaux liquides

Capucine Cleret de Langavant

► **To cite this version:**

Capucine Cleret de Langavant. Synthèse de Nanocristaux plasmoniques et manipulation par des cristaux liquides. Chimie inorganique. Institut Polytechnique de Paris, 2022. Français. NNT : 2022IPPAX009 . tel-03685830

**HAL Id: tel-03685830**

**<https://theses.hal.science/tel-03685830v1>**

Submitted on 2 Jun 2022

**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.



INSTITUT  
POLYTECHNIQUE  
DE PARIS

NNT : 2022IPPAX009

Thèse de doctorat



# Synthèse de nanocristaux plasmoniques et manipulation par des cristaux liquides

Thèse de doctorat de l'Institut Polytechnique de Paris  
préparée à l'École polytechnique

École doctorale n°626 École doctorale de l'Institut Polytechnique de Paris (EDIPP)  
Spécialité de doctorat : Chimie

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 04/02/2022, par

**CAPUCINE CLERET DE LANGAVANT**

Composition du Jury :

|   |                       |
|---|-----------------------|
| Emmanuelle Lacaze<br>Directrice de recherche, Sorbonne université (UMR 7588)              | Rapporteure           |
| Benjamin Abécassis<br>Directeur de recherche, École normale supérieure de Lyon (UMR 5182) | Rapporteur            |
| Aline Rougier<br>Directrice de recherche, Université de Bordeaux (UMR 5026)               | Examinatrice          |
| Olivier Mondain-Monval<br>Professeur des universités, Université de Bordeaux (UMR 5031)   | Président du jury     |
| Frédéric Mondiot<br>Ingénieur de Recherche, Saint-Gobain (UMR 125)                        | Examineur             |
| Thierry Gacoin<br>Directeur de recherche, École Polytechnique (UMR 7643)                  | Directeur de thèse    |
| Jongwook Kim<br>Enseignant Chercheur, École Polytechnique (UMR 7643)                      | Co-Directeur de thèse |



# Remerciements

Une thèse c'est un aboutissement scientifique, mais également une grande aventure humaine. Je souhaite donc remercier toutes les personnes avec qui j'ai interagité, qui m'ont fait grandir et grâce à qui j'ai particulièrement apprécié cette période.

Je tiens bien sûr à remercier mes encadrants pour m'avoir guidé et fait confiance pour mener à bien ce travail de thèse. Thierry merci de m'avoir donné envie de faire de la recherche dès les premiers cours de master. Ça a été très stimulant de travailler avec quelqu'un d'aussi passionné que toi. Jongwook, si nous avons pu travailler sur les oxydes plasmoniques, sujet à la pointe c'est grâce à toi. Ta vision et ton ambition, ont permis d'ouvrir cette thématique où il y a tant de choses à découvrir. Frédéric, je te remercie pour le dynamisme sans faille que tu as apporté au projet ANR. Merci pour la curiosité et l'intérêt que tu as pu porter sur les nanocristaux tout en partageant ton amour pour les cristaux liquides, nous avons pu faire un lien entre ces deux mondes. Je souhaite également remercier les membres du jury de cette thèse : Emmanuelle Lacaze, Benjamin Abécassis Aline Rougier et Olivier Mondain-Monval, pour avoir lu avec soin mon manuscrit. J'ai particulièrement apprécié les échanges que nous avons pu avoir durant ma soutenance. Je vous remercie par ailleurs d'être venu assister à ma thèse en présentiel, ce qui m'a permis d'oublier le covid le temps d'une journée.

La collaboration est indispensable à tout travail de recherche. Je remercie donc les collaborateurs du Centre de Recherche Paul Pascal qui m'ont notamment accueilli à Bordeaux pour une semaine d'expériences. Merci Virginie pour ta disponibilité et ton investissement dans les expériences de diffusions des rayons X. Merci Isabelle et Olivier pour les expériences de cryofracture et les discussions qui en ont suivies. Merci Florian et Alexandre pour les nombreuses simulations réalisées si indispensables pour comprendre notre matériau. Merci Giuseppe pour ton apport sur la partie cristal liquide.

Des remerciements particuliers reviennent aux doctorants de la team Plasmoxyde. Yannis, merci de m'avoir tout appris, d'avoir partagé ton savoir et ta passion sans limites, de m'avoir fait voir la vie en bleu tungstate. Louise les journées sans toi dans Alice et Bob auraient été tellement plus longues et ennuyeuses. Tes recherches sont géniales, j'ai hâte de venir t'applaudir dans un an. Jisoo, merci pour ton sourire permanent, ta motivation contagieuse, le futur t'appartient.

Je souhaite remercier toutes les personnes du laboratoire Physique de la Matière Condensée, où j'ai passé la majorité de mon temps, qui m'ont tant apporté et aidé au quotidien. Merci Rabei pour ton dynamisme et ta gentillesse, tu resteras mon Père Noël. Merci Khalid pour ton grand cœur, et tes mauvaises blagues qui mériteraient parfois d'être tues. Merci Eric, Ileana, Bernard, pour m'avoir initié à la microscopie électronique, et pour les petit-déjeuners du CIMEX. Merci François et Michel pour votre gentillesse et votre patience à toute épreuve quand on maltraitait les boîtes à gants plus vieilles que nous. Fouad je te remercie pour ta curiosité sans fin. Merci Sébastien pour ta franchise et le dico des injures oubliées, je ne manquerai pas de continuer à m'instruire. Simon merci pour les échanges scientifiques nombreux et pour ton dynamisme à

toute épreuve. Merci Sandrine pour les discussions tricot et les quelques expériences de diffraction des rayons X. Hopheybea et Sophie, merci de m'avoir facilité la vie avec beaucoup de gentillesse. Merci Anne-Marie pour l'énergie que tu investis pour le bien-être des membres du laboratoire. Je souhaiterais remercier plus largement les membres du laboratoire pour les échanges et cafés partagés : Isabelle, Mélanie, Lucas, Zijun, Hervé, Anne-Chantal, Matthis, Alistair, Anne, Alain, Lucio, Christophe, Jacques, Antoni, André, Didier, Daniel ... Merci bien sûr à tous les doctorants, et post-doctorants (et Fabian) avec qui j'ai partagé de nombreux repas ainsi que des parties de UNO, ou encore des soirées jeux de société au labo : Cassiana, Jeongmo, Perceval, Ivan, Alexy, Fabian, Mathilde, Alexandre, Claude-Alban, Jean-Philippe, Yannis, Louise, Simon, Pierre, Abel, Tram, Mylène, Feng, Nadia, Agatha, Hannes, Samy, Caroline, Weichu.

Cette thèse CIFRE a été rendue possible grâce au financement de l'ANRT et de Saint-Gobain Research (SGR) Paris. La recherche au sein du centre répond à de nombreuses problématiques industrielles en s'appuyant sur la compréhension fondamentale des phénomènes physiques en jeu. Je souhaiterais remercier Emmanuelle Gouillart qui insuffle une dynamique importante de collaboration avec les laboratoires académiques. Grâce à Laurent Maillaud, Jérémie Teisseire et Michele Schiavoni, j'ai pu découvrir davantage le monde des couches minces déposées sur le verre. J'ai pu également compter sur le soutien des équipes d'analyse et notamment sur Rémy Grownwald et Florianne Vera pour l'ICP et Jean-Marc Berquier pour les analyses thermiques couplées infra-rouge.

Au sein de SGR, le laboratoire Surface du Verre et Interface partagé avec le CNRS, où j'ai fait ma thèse, concentre une partie des collaborations académiques. SVI c'est un laboratoire de recherche certes, mais c'est avant tout une grande famille et son lot de tradition : week-end thématique, concours de gâteau, cadeau maison, pique-nique... Pierre je te remercie pour la confiance que nous accordes dès l'instant où l'on arrive au laboratoire, pour ta bienveillance et ta disponibilité envers chacun. Hervé merci de m'avoir permis de découvrir SVI (et le Japon) pour mon stage de fin d'étude. Emmanuel je ne te remercierai jamais assez pour tout ce que tu m'as appris et apporté scientifiquement et humainement, c'était vraiment un plaisir de partager mon bureau avec toi (et avec Jean-Patrick dont la patience est infinie). Jeff merci de me faire déculpabiliser sur le péché de gourmandise. Dejan, merci de l'aide que tu m'as fournis pour le traitement d'images python. Merci Marie-Claire et Valérie notamment pour le support administratif. Je souhaiterais également remercier Mattéo, Iryna, Katia et Laurence pour toutes les discussions scientifiques ou non. Bien sûr les non permanents ont une place plus qu'importante dans l'expérience SVI et dans les nombreux voyages réalisés : en Norvège, en Italie, dans le Queyras, à Damgan, sur les bords de Loire, à la neige, à Anvers... Clément, Barbara, Sunniva, Giuseppe, Kwami, Bruno, Francesca et Jeremy, Justine, Hamza, Marion, Colette, Les Quentins, Sirine, Maxime, Amandine, Marie-Caroline, Ramiro, Adrien, Apolline, Anais, Fatima et Camille, sans vous ces trois années auraient été beaucoup plus fades, il y a tellement de raisons de vous remercier que je ne peux toutes les citer. En tout cas les traditions sont entre de bonnes mains, et je suis convaincue qu'on continuera à partager des bons moments.

Avant cette thèse de nombreuses personnes m'ont encouragé à poursuivre mes études en sciences : Jessica Vives, Josiane Manasses, Odile Majerus et Philippe Barboux. Je tiens à remercier spécialement Jessica pour m'avoir encadré durant ma première expérience de recherche avec les olympiades de physiques.

J'ai également la chance d'avoir été entourée et aidée par des amis. Certains sont présents depuis le lycée : Pierre, Léna, Cindy, Mia, Manon, Thomas ; d'autres depuis moins longtemps : Antoine, Capucine, Clémentine, Aude, Valentin, Jérémie, Valentin, Xavier, Alexis, Romain, Christelle, Tristan, Matthieu, Julia et Richard, Marion et Hélène, et tous comptent beaucoup pour moi.

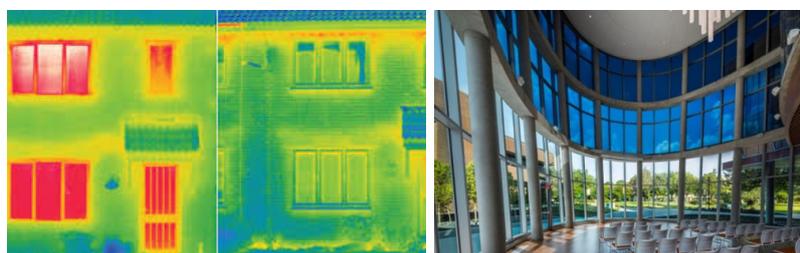
Je tiens à remercier énormément ma famille : mes parents pour m'avoir transmis leurs valeurs et laissé libre dans mes choix, mon frère qui est capable de traverser des montagnes. Merci les cousins, Théo pour ton écoute, Hugo pour avoir pris soin de mon dos, Violette la plus réussie, Pauline la voyageuse. Merci les tatas parisiennes, Hermine et Soisick pour les nombreux moments partagés en toute simplicité. Merci Maxence et Yvonne de m'avoir accueillie maintes fois pour découvrir les richesses culturelles du Nord Pas de Calais et de la Belgique. Merci François d'avoir cru en ma carrière scientifique très tôt et d'avoir supervisé mon tout premier stage. Merci à tous les autres cousins oncles et tantes c'est toujours chouette de partager des moments avec vous. J'ai une pensée toute particulière pour mon grand-père, premier chimiste de ma vie, qui m'a vu commencer cette thèse avec beaucoup de fierté.

Pour finir je tiens à remercier spécialement Marc pour son support sans failles et sa patience. Merci d'avoir pris soin de moi, de m'avoir accompagné durant toutes ces années, merci.



# Introduction générale

Les vitres sont des éléments courants de notre quotidien. Le verre qui les compose est transparent dans le visible ce qui permet de laisser passer la lumière émise par le soleil. Les vitres ont également pour fonction de séparer les espaces. Afin d'améliorer le confort des usagers, il est alors important de prendre en compte l'isolation thermique et phonique de cet objet. Pour concilier la bonne transparence des vitrages avec des bonnes propriétés d'isolation thermique et phonique, les vitrages initialement composés d'une unique plaque de verre ont fortement évolués ces 50 dernières années. L'insertion d'une épaisseur d'air immobile entre deux vitres a permis de minimiser les transferts thermiques. Puis, dans un second temps des empilements de couches nanométriques "bas émissifs" ont notamment été développés. Ils sont composés de couches passives d'argent qui permettent une meilleure isolation thermique en réfléchissant les infra-rouges (ceux émis par le soleil responsables de 50% de l'énergie, ou les infra-rouges thermiques pour garder la chaleur dans la pièce) tout en gardant la transparence du verre dans le visible car d'épaisseurs nanométriques.



a Vitrage bas-émissif  
Planitherm®

b Vitrage électro-  
chrome  
SageGlass®



c Vitrage électroactif  
Privalite®

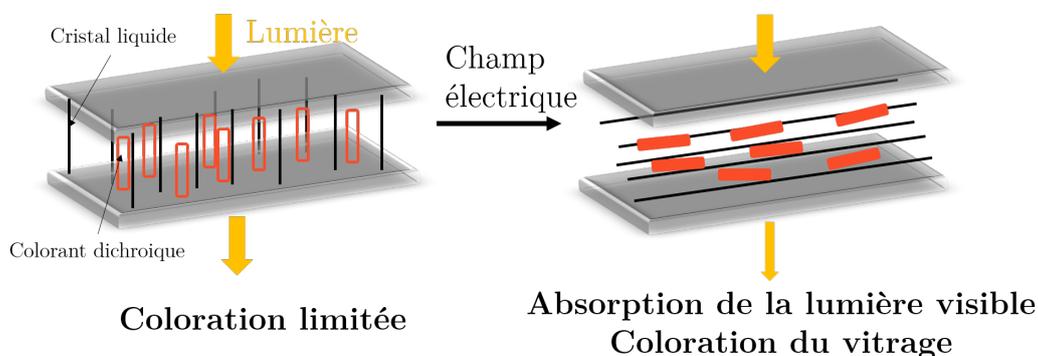
**Figure 1** Trois exemples de solutions industrielles de vitrages, issues des activités du Groupe Saint-Gobain. (a) Vitrage bas émissif Planitherm® permettant d'éviter les pertes thermiques (b) Vitrage électroactif SageGlass® et ses différentes teintes (c) Solution électroactive Privalite® en état allumé et éteint.

Afin d'être toujours plus innovants et de s'adapter sur demande aux besoins des utilisateurs, des vitrages dynamiques ont également été développés. Ces vitrages dit "intelligents", dont la lumière transmise et la couleur peuvent être modulées sous l'action d'une sollicitation extérieure (champ électrique, température...) suscitent un vif intérêt. Le marché mondial est estimé en 2025 à environ huit milliards d'euros [1].

Sageglass® propose ainsi un verre dont la teinte varie sur demande du bleu foncé opaque au verre incolore transparent en fonction de la différence de potentiel appliquée et du degrés d'oxydation des couches actives (voir figure 1-b). Cette solution de "store actif" permet d'éviter l'éblouissement tout en améliorant le confort thermique en absorbant une partie de l'énergie émise par le soleil.

Privalite®, un autre dispositif développé par Saint-Gobain, permet de passer d'un état opaque diffusant à un état transparent pour améliorer la confidentialité de certains espaces intérieurs (Figure 1-c). Cette technologie se base sur l'utilisation de cristaux liquides dont l'orientation va être modifiée sous l'effet d'un champ électrique. En état éteint, les cristaux liquides sont désordonnés et diffusent la lumière. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, les cristaux liquides s'alignent parallèlement à ce champ et le vitrage redevient homogène et transparent.

Afin d'augmenter le champ des possibles, d'autres principes de vitrages actifs sont étudiés. Par exemple, des recherches portent sur l'incorporation de colorants dichroïques dans ces matrices de cristal liquide. Les colorants dichroïques ont une couleur dont l'intensité dépend fortement de l'orientation de la molécule. En contrôlant l'orientation du cristal liquide via un champ électrique, les colorants sont orientés et absorbent plus ou moins la lumière incidente (Figure 2). L'ajout de colorants dichroïques aux cristaux liquides permet donc de moduler l'intensité de la couleur du vitrage. Des solutions alliant cristaux liquides et colorants dichroïques sont déjà commercialisées (ex : Eyrise® Wicue®).



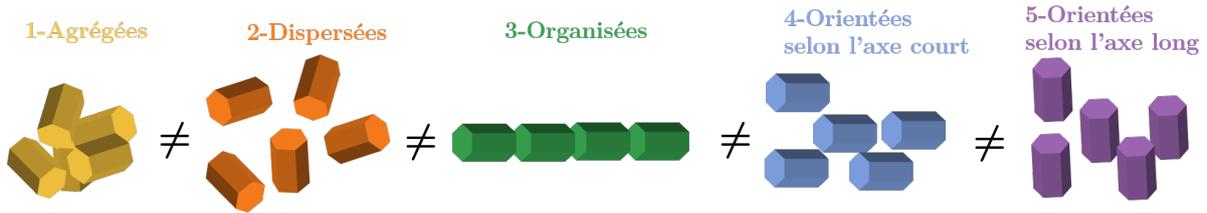
**Figure 2** Orientation de colorants dichroïques dans une matrice cristal liquide.

Des travaux récents [2] se sont par ailleurs intéressés à l'incorporation de nanoparticules métalliques plasmoniques anisotropes<sup>(1)</sup> qui absorbent davantage<sup>(2)</sup> et sont plus stables aux Ultra-Violets que les colorants dichroïques organiques.

Les nanoparticules plasmoniques sont d'autant plus intéressantes que leurs propriétés optiques ne dépendent pas uniquement de leur orientation mais également de leur assemblage les unes par rapport aux autres (Figure 3 1-3).

<sup>(1)</sup> dont une taille caractéristique varie en fonction de la direction considérée

<sup>(2)</sup> d'un facteur 10 000



**Figure 3** Différentes organisations de nanoparticules plasmoniques menant à des variations des propriétés d’absorption.

Pour contrôler cette organisation, la maîtrise des forces attractives et répulsives qui s’exercent entre les particules est indispensable (et sont partiellement décrites par la théorie dite DLVO “Derjagun, Landau, Verwey, Overbeek” présentée en annexe A). Ces forces vont dépendre de nombreux paramètres (morphologie et taille des particules, molécules organiques greffées à leur surface, milieu de dispersion...) et peuvent mener à l’obtention d’assemblage 3D aux propriétés optiques intéressantes [3] [4] [5]. Un moule ou une matrice structurante (cristal liquide par exemple) peuvent également être utilisés pour organiser les particules.

Actuellement, les études sur la modulation d’absorption de la lumière en combinant cristaux liquides et système absorbant se restreignent au domaine visible du spectre solaire ou au domaine visible et infra-rouge (Tableau 1). Pourtant des avancées récentes en synthèse de nanocristaux ont permis l’émergence d’un nouveau type de matériau plasmonique : les semi-conducteurs fortement dopés [6]. Ils ont la singularité d’avoir des bandes d’absorption centrées dans le domaine infra-rouge.

|                            | Colorant                      | Nanoparticules d’or                    | Nanoparticules semi-conductrices dopées |
|----------------------------|-------------------------------|--|---|
| Lumière absorbée           | Visible                       | Visible et Proche infra-rouge (limité) | Infra-rouges                            |
| Modulation de l’absorption | Orientation<br>Organisation ? | Orientation et Organisation            | Orientation ?<br>Organisation ?         |
| État de l’art              | commercialisé                 | publié et breveté                      | très limité                             |

**Tableau 1** Etat d’avancement des différents systèmes pouvant ajouter des nouvelles fonctionnalités aux cristaux liquides.

En s’inspirant des travaux sur l’or ou les colorants dichroïques, la perspective de réaliser un tout nouveau type de vitrage actif qui puisse contrôler à façon la transmission infrarouge sans affecter la partie visible du spectre solaire en combinant de tels nanocristaux semi-conducteurs aux cristaux liquides apparaît prometteuse. Cependant, ces matériaux sont encore peu connus et une compréhension de leurs propriétés optiques est nécessaire avant de pouvoir les intégrer dans des vitrages actifs.

Le premier défi va être de maîtriser la fabrication de nanoparticules semi-conductrices anisotropes absorbant sélectivement les infra-rouges émis par le soleil. De nombreuses questions fondamentales sur l’absorption de tels objets et leurs similitudes avec les nanoparticules métalliques restent en suspens :

“Les processus d’absorption dans les nanoparticules semi-conductrices sont-ils identiques à celles

des nanoparticules métalliques ? <sup>(3)</sup>

Les nanoparticules semi-conductrices absorbent-t-elles aussi bien ?”

“Comment leurs propriétés varient avec l’état d’agrégation ?

“Est-ce que l’assemblage de ces objets les uns avec les autres peut permettre de faire émerger un comportement d’absorption collectif différent de la somme des contributions individuelles ?”

Au cours de cette thèse, nous avons essayé d’apporter des éléments de réponses à ces questions fondamentales en 4 chapitres.

Nous commencerons par mettre en perspective ces interrogations à la lumière de l’état de l’art sur les propriétés des nanoparticules plasmoniques. En premier lieu, nous nous intéresserons aux effets de taille, de forme, d’organisation et d’orientation sur les propriétés des nanoparticules métalliques, qui servent de matériau modèle. Nous détaillerons ensuite les spécificités des nanoparticules de semi-conducteurs fortement dopées.

Dans le second chapitre nous décrirons la synthèse de nanoparticules anisotropes d’oxyde de tungstène dopées au césium absorbant dans l’infra-rouge. Les particules obtenues ont une phase cristalline de type bronze de tungstène hexagonal. En modifiant les paramètres de synthèse, le rapport d’aspect des particules (rapport entre leur longueur et leur largeur) peut varier d’un facteur dix pour obtenir des morphologies allant de la plaquette au bâtonnet. Cependant, à l’issue de la synthèse, les particules sont extrêmement sensibles à l’agrégation. La modification chimique de leur surface par changement de ligand permet de garantir une stabilité colloïdale nécessaire pour mesurer les propriétés optiques de particules individuellement dispersées. Nous montrerons que les nanoparticules d’oxyde de tungstène dopées césium sont un matériau de choix pour des applications solaires dans le proche infra-rouge. En effet, il absorbe une grande partie de la lumière infra-rouge naturelle avec un rendement d’absorption comparable aux autres systèmes plasmoniques étudiés et une meilleure sélectivité.

Après avoir quantifié les propriétés optiques de particules bien dispersées et séparées, nous chercherons à comprendre comment évoluent ces propriétés lorsque les particules s’organisent les unes par rapport aux autres. Nous étudierons différentes géométries d’amas : irréguliers, des fagots de bâtonnets ou encore des colonnes de plaquettes organisées obtenues en maîtrisant les interactions interparticulaires via le contrôle de leur chimie de surface.

Grâce à l’étude de ce système non métallique singulier, nous sommes en mesure d’apporter des éléments nouveaux pour expliquer la perte d’absorption plasmonique observée lors de l’agrégation des nanoparticules. Nous mettrons en évidence deux phénomènes se produisant durant l’agrégation : le couplage plasmonique et une perte d’intensité liée à des facteurs géométriques.

Finalement, dans le quatrième et dernier chapitre, nous chercherons à tirer profit d’une matrice cristal liquide qui répond au champ électrique et dont les propriétés structurantes dépendent de la température, pour orienter ou organiser nos particules de manière réversible.

En nous inspirant de l’état de l’art sur les suspensions de particules en phase cristal liquides, nous avons cherché à intégrer les oxydes plasmoniques à cette matrice. Nous montrons une preuve de concept préliminaire pour la réalisation de vitrage thermo-actif à base de ce composite.

---

<sup>(3)</sup>l’origine de l’absorption dans de tels matériaux est parfois controversée

# Sommaire

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Remerciements</b>   | <b>i</b>  |
| <b>Introduction</b>  | <b>v</b>  |
| <b>1 Nanoparticules plasmoniques et contrôle de la fréquence de résonance</b>                            | <b>1</b>  |
| 1.1 Résonance Plasmonique dans les métaux nobles . . . . .   | 3         |
| 1.1.1 Un peu d'histoire . . . . .  | 3         |
| 1.1.2 Définitions . . . . .  | 4         |
| 1.1.3 Paramètres modifiant la résonance plasmonique . . . . .  | 10        |
| 1.2 Effet de l'assemblage de nanoparticules sur les propriétés optiques . . . . .                        | 16        |
| 1.2.1 Interactions entre deux nanoparticules voisines . . . . .  | 16        |
| 1.2.2 Organisation en chaînes . . . . .  | 18        |
| 1.2.3 Assemblages de bâtonnets . . . . .   | 19        |
| 1.2.4 Effet de l'assemblage aléatoire sur les propriétés optiques . . . . .                              | 24        |
| 1.2.5 Applications du couplage plasmonique . . . . .   | 25        |
| 1.2.6 Bilan . . . . .  | 25        |
| 1.3 Modulation active de l'extinction plasmonique . . . . .  | 26        |
| 1.3.1 Agrégation réversible . . . . .  | 26        |
| 1.3.2 Orientation de nanobâtonnets . . . . .   | 26        |
| 1.3.3 Bilan . . . . .  | 28        |
| 1.4 Propriétés plasmoniques des semi-conducteurs dopés . . . . .   | 29        |
| 1.4.1 Transition électronique dans les semi-conducteurs . . . . .  | 29        |
| 1.4.2 Effet du dopage sur la fréquence plasmonique . . . . .   | 29        |
| 1.4.3 Effet de la nature sur la fréquence plasmonique - Sélectivité dans le proche infra-rouge . . . . . | 31        |
| 1.4.4 Effet de la structure sur la fréquence plasmonique . . . . .                                       | 32        |
| 1.4.5 Effet de l'assemblage et de l'orientation sur les propriétés optiques . . . . .                    | 33        |
| 1.4.6 Bilan . . . . .  | 36        |
| 1.5 Problématique . . . . .  | 36        |
| 1.6 Éléments de contexte . . . . .   | 37        |
| <b>2 Synthèse et propriétés optiques de particules dispersées</b>  | <b>39</b> |
| 2.1 Nanocristaux de bronze de tungstène dopés césium $Cs_xWO_{3-\delta}$ . . . . .                       | 41        |
| 2.1.1 État de l'art sur la synthèse . . . . .  | 41        |
| 2.1.2 Choix de la synthèse . . . . .   | 42        |
| 2.1.3 Contrôle de la structure cristalline . . . . .   | 42        |
| 2.2 Contrôle de la morphologie et du rapport d'aspect des particules . . . . .                           | 43        |
| 2.2.1 Plaquettes de rapport d'aspect entre 0,4 et 0,8 . . . . .  | 43        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 2.2.2    | Bâtonnets de rapport d'aspect compris entre 1,6 et 2,6 . . . . .   | 46         |
| 2.2.3    | Optimisation du rapport Cs/W et de la concentration pour l'obtention de<br>Bâtonnets de rapport d'aspect 3 . . . . . | 47         |
| 2.2.4    | Bâtonnets de rapport d'aspect 4,5 . . . . .  | 49         |
| 2.2.5    | Bilan . . . . .  | 49         |
| 2.3      | Fonctionnalisation de surface . . . . .  | 50         |
| 2.3.1    | Stabilité colloïdale . . . . .   | 50         |
| 2.3.2    | Stabilisation des particules dans l'éthanol ou le chloroforme par greffage<br>de PEG-Silane . . . . .                | 53         |
| 2.3.3    | Stabilisation des particules en milieu apolaire par greffage de DMOAP . .  | 57         |
| 2.3.4    | Bilan - Effet de la fonctionnalisation sur les propriétés optiques . . . . .   | 61         |
| 2.4      | Quantification des propriétés optiques . . . . .   | 62         |
| 2.4.1    | Effet du rapport d'aspect sur la position des pics . . . . .   | 62         |
| 2.4.2    | Coefficients d'extinction des nanocristaux de $Cs_xWO_{3-\delta}$ bien dispersés . .                                 | 66         |
| 2.4.3    | Sélectivité de l'absorption pour des applications en contrôle solaire . . . .  | 68         |
| 2.5      | Conclusion . . . . .   | 73         |
| <b>3</b> | <b>Évolution des propriétés optiques lors de l'assemblage</b>  | <b>75</b>  |
| 3.1      | Agrégation aléatoire . . . . .   | 77         |
| 3.1.1    | Effet de l'agrégation sur les propriétés optiques . . . . .  | 77         |
| 3.1.2    | Obstruction géométrique . . . . .  | 79         |
| 3.1.3    | Analyse de l'évolution des propriétés optiques durant l'agrégation . . . . .   | 81         |
| 3.1.4    | Redispersion des particules . . . . .  | 83         |
| 3.1.5    | Conclusion . . . . .   | 84         |
| 3.2      | Vers des assemblages organisés de nanobâtonnets . . . . .  | 84         |
| 3.2.1    | Formation de fagots . . . . .  | 84         |
| 3.2.2    | Trains de fâgots . . . . .   | 86         |
| 3.2.3    | Cinétique d'agrégation . . . . .   | 88         |
| 3.2.4    | Conclusion . . . . .   | 89         |
| 3.3      | Assemblage organisé de nanoplaquettes de $Cs_xWO_{3-\delta}$ . . . . .   | 90         |
| 3.3.1    | Assemblage organisé et propriétés optiques . . . . .   | 90         |
| 3.3.2    | Effet de différents paramètres sur l'assemblage . . . . .  | 95         |
| 3.3.3    | Conclusion . . . . .   | 98         |
| 3.4      | Force motrice d'assemblage . . . . .   | 99         |
| 3.4.1    | Minimisation de la surface exposée . . . . .   | 99         |
| 3.4.2    | Interactions de Van der Waals et anisotropie de la constante de Hamaker  | 99         |
| 3.4.3    | Anisotropie de répartition des ligands de surface . . . . .  | 101        |
| 3.5      | Conclusion . . . . .   | 103        |
| <b>4</b> | <b>Vers une modulation active des propriétés optiques</b>  | <b>105</b> |
| 4.1      | Généralités sur les cristaux liquides . . . . .  | 107        |
| 4.2      | Organisation de nanoparticules dans les cristaux liquides - Effet de la température                                  | 111        |
| 4.2.1    | Utilisation des défauts pour l'assemblage de nanoparticules . . . . .  | 111        |
| 4.2.2    | Stratégie envisagée pour ce travail . . . . .  | 113        |
| 4.2.3    | Incorporation des nanoparticules dans un film de TFCs . . . . .  | 114        |
| 4.2.4    | Incorporation des nanoparticules dans du 8CB sans contrôle de l'organisation   | 116        |
| 4.3      | Caractérisation de l'état de dispersion . . . . .  | 121        |
| 4.3.1    | Suivi de la redispersion par microscopie optique couplée à un spectropho-<br>tomètre . . . . .                       | 121        |

|  |   |            |
|--|---|------------|
| 4.3.2  | Microscopie Électronique à Transmission . . . . .                     | 123        |
| 4.4  | Conclusions et Perspectives . . . . .                                 | 126        |
| <b>Conclusion</b>  |   | <b>129</b> |
| <b>Annexes</b>   |   | <b>131</b> |
| <b>A Stabilité colloïdale et Théorie DLVO</b>  |   | <b>133</b> |
| A.1  | Attractions par Interactions de Van der Waals . . . . .               | 133        |
| A.2  | Répulsions électrostatiques . . . . .                                 | 134        |
| A.3  | Dipôles - Dipôles . . . . .   | 134        |
| A.4  | Force de déplétion . . . . .  | 134        |
| A.5  | Interactions entre les couches de ligands . . . . .                   | 135        |
| A.6  | Simulations numériques et limites du modèle DLVO . . . . .            | 135        |
| <b>B Matériel et méthodes</b>  |   | <b>137</b> |
| B.1  | Protocoles de synthèse . . . . .                                      | 137        |
| B.1.1  | Type de chauffe . . . . .   | 137        |
| B.1.2  | Précurseurs utilisés . . . . .  | 137        |
| B.1.3  | Plaquettes de rapport d'aspect entre 0,4 et 0,8 . . . . .             | 138        |
| B.1.4  | Nanobâtonnets de rapport d'aspect 1,6-2,6 . . . . .                   | 138        |
| B.1.5  | Augmentation de la taille RA=3 . . . . .                              | 139        |
| B.1.6  | Nanobâtonnets de rapport d'aspect 4,5 . . . . .                       | 140        |
| B.1.7  | Lavage des particules après synthèse . . . . .                        | 140        |
| B.2  | Caractérisations . . . . .  | 141        |
| B.2.1  | Microscopie électronique à Transmission (MET) . . . . .               | 141        |
| B.2.2  | Analyse de taille par script python . . . . .                         | 142        |
| B.2.3  | Spectroscopie d'absorption UV-vis-NIR . . . . .                       | 144        |
| B.2.4  | Diffusion des rayons X aux petits angles au CRPP à Bordeaux . . . . . | 147        |
| B.2.5  | Diffusion dynamique de la lumière . . . . .                           | 148        |
| B.2.6  | Caractérisation Infra-rouge à Transformée de Fourier . . . . .        | 148        |
| B.2.7  | Analyse thermo-gravimétrique . . . . .                                | 148        |
| B.2.8  | Analyse élémentaire (ICP) . . . . .                                   | 148        |
| B.2.9  | Microscopie optique . . . . .   | 148        |
| <b>C Script de traitement d'image</b>  |   | <b>151</b> |
| C.1  | Débruitage et binarisation . . . . .                                  | 151        |
| C.2  | Segmentation des objets . . . . .                                     | 153        |
| <b>D Synthèse d'un ligand mésogène organo-silane et greffage à la surface des particules</b> |   | <b>159</b> |
| <b>Liste des références</b>  |   | <b>161</b> |



# Chapitre 1

## Nanoparticules plasmoniques et contrôle de la fréquence de résonance

Ce premier chapitre introduit tout d'abord les propriétés d'extinction plasmonique des nanoparticules métalliques dont l'or. Pour les nanoparticules métalliques la fréquence d'extinction va dépendre de paramètres intrinsèques liés à la synthèse (taille, nature chimique et forme des particules) et également de leur environnement (milieu de dispersion et nanoparticules voisines). Nous détaillerons comment l'assemblage de nanoparticules plasmoniques permet l'émergence d'un comportement collectif. Grâce à une maîtrise des forces entre particules notamment par une modification de la chimie de surface, les assemblages et donc les propriétés optiques résultantes peuvent être modulées de manière réversible grâce à l'utilisation de stimuli extérieurs (température, lumière, pH). Les particules anisotropes peuvent également être alignées pour obtenir des modulations éventuellement dynamiques de leurs propriétés optiques.

Nous souhaitons utiliser des nanoparticules pour le contrôle de la lumière infra-rouge émise par le soleil (780-3000 nm) malheureusement la fréquence plasmonique des métaux nobles est centrée dans le domaine visible et l'infra-rouge très proche (400-1000 nm). Les semi-conducteurs fortement dopés permettent de combler ce manque par une absorption centrée dans l'infra-rouge entre 800 et 4000 nm. Les semi-conducteurs se distinguent des métaux notamment par la possibilité de modifier la fréquence plasmonique par la densité et la nature des porteurs de charges libres. Tout comme l'or, les propriétés optiques de ces particules devraient être modulables par l'orientation ou par organisation mais ces paramètres ont été moins étudiés pour le moment.

### Sommaire du chapitre

---

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| <b>1.1</b> | <b>Résonance Plasmonique dans les métaux nobles . . . . .</b>                        | <b>3</b>  |
| 1.1.1      | Un peu d'histoire . . . . .  | 3         |
| 1.1.2      | Définitions . . . . .  | 4         |
| 1.1.3      | Paramètres modifiant la résonance plasmonique . . . . .                              | 10        |
| <b>1.2</b> | <b>Effet de l'assemblage de nanoparticules sur les propriétés optiques . . . . .</b> | <b>16</b> |
| 1.2.1      | Interactions entre deux nanoparticules voisines . . . . .                            | 16        |
| 1.2.2      | Organisation en chaînes . . . . .  | 18        |
| 1.2.3      | Assemblages de bâtonnets . . . . .   | 19        |
| 1.2.4      | Effet de l'assemblage aléatoire sur les propriétés optiques . . . . .                | 24        |
| 1.2.5      | Applications du couplage plasmonique . . . . .                                       | 25        |
| 1.2.6      | Bilan . . . . .  | 25        |

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| <b>1.3</b> | <b>Modulation active de l’extinction plasmonique . . . . .</b>                           | <b>26</b> |
| 1.3.1      | Agrégation réversible . . . . .  | 26        |
| 1.3.2      | Orientation de nanobâtonnets . . . . .   | 26        |
| 1.3.3      | Bilan . . . . .  | 28        |
| <b>1.4</b> | <b>Propriétés plasmoniques des semi-conducteurs dopés . . . . .</b>                      | <b>29</b> |
| 1.4.1      | Transition électronique dans les semi-conducteurs . . . . .                              | 29        |
| 1.4.2      | Effet du dopage sur la fréquence plasmonique . . . . .                                   | 29        |
| 1.4.3      | Effet de la nature sur la fréquence plasmonique - Sélectivité dans le proche infra-rouge | 31        |
| 1.4.4      | Effet de la structure sur la fréquence plasmonique . . . . .                             | 32        |
| 1.4.5      | Effet de l’assemblage et de l’orientation sur les propriétés optiques . . . . .          | 33        |
| 1.4.6      | Bilan . . . . .  | 36        |
| <b>1.5</b> | <b>Problématique . . . . .</b>   | <b>36</b> |
| <b>1.6</b> | <b>Éléments de contexte . . . . .</b>  | <b>37</b> |

---

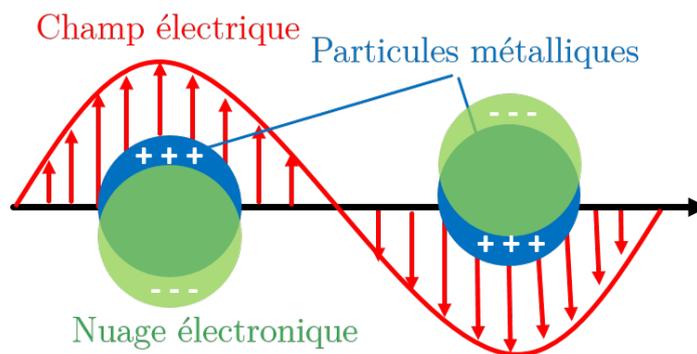
## 1.1 Résonance Plasmonique dans les métaux nobles

### 1.1.1 Un peu d'histoire

Les objets les plus anciens fabriqués en or ont été retrouvés dans la nécropole de Varna en Bulgarie et sont datés du V<sup>e</sup> millénaire avant JC [7]. Depuis cette époque et à travers les siècles, l'or a surtout captivé pour sa couleur jaune et brillante qui attire l'œil et perdure grâce à sa résistance à l'oxydation ; c'est notamment pourquoi il est encore aujourd'hui majoritairement utilisé pour l'orfèvrerie.

À l'échelle nanométrique la couleur de l'or est modifiée. La première utilisation de l'or nanométrique (toujours pour des raisons esthétiques) remonte à l'époque romaine. La pièce la plus célèbre combinant nanoparticules d'or et d'argent est certainement la coupe du roi Lycurgue qui est datée du IV<sup>e</sup> siècle après JC [8]. Cette pièce unique impressionne à la fois par le savoir-faire des artisans verriers maîtrisant la coloration du verre par ajout de métaux précieux lors de la fonte mais aussi par sa couleur qui dépend de l'éclairage. En effet la coupe a une couleur verte lorsque que la lumière est réfléchi, et est rouge lorsqu'elle est regardée en transmission. Cet effet optique illustre parfaitement les propriétés si uniques des nanoparticules métalliques.

Il faudra attendre plusieurs siècles et les travaux de Michael Faraday en 1857 pour mettre en évidence le lien entre taille des particules d'or et leur couleur [9]. Une étude plus complète sur la description de colloïdes d'or est réalisée par Richard Adolf Zsigmondy lorsqu'il rejoint Schott Glass en 1897<sup>(1)</sup>. La compréhension théorique de la coloration des suspensions colloïdales arrive en 1908 avec les recherches de Gustav Mie [10]. Il découvre que l'absorption des suspensions colloïdales est observée uniquement pour des particules de tailles très petites devant la longueur d'onde du rayonnement incident. Il explique que l'absorption est causée par des modes d'oscillations collectives des électrons de conduction lorsqu'ils sont excités par le champ électromagnétique (Figure 1.1).



**Figure 1.1** Oscillation des électrons de la bande de conduction sous l'influence d'un champ électromagnétique incident dans une nanoparticule métallique.

La résonance plasmonique est définie comme une oscillation collective des électrons lorsque le matériau est soumis à un champ électromagnétique. Elle a lieu dans les matériaux possédant suffisamment d'électrons libres (métaux ou semi-conducteurs fortement dopés). Pour les nanoparticules métalliques, cette résonance apparaît dans le domaine UV-visible du spectre solaire et aboutit à une absorption ou à une diffusion de la lumière.

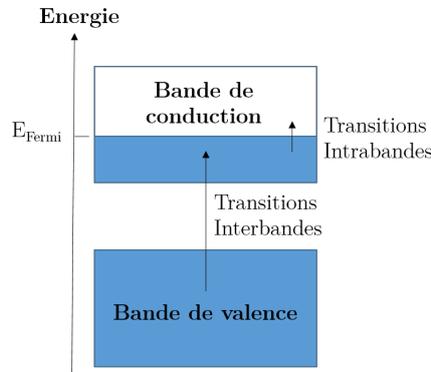
<sup>(1)</sup>Ses travaux ont d'ailleurs été récompensés d'un prix Nobel en 1925.

### 1.1.2 Définitions

Pour caractériser la réponse optique d'une nanoparticule, nous commençons par décrire les constantes optiques du matériau massif. Puis nous utilisons le modèle analytique simple de Drude-Lorentz permettant de quantifier la fréquence plasmonique en nous basant sur les ouvrages de Bohren et Huffman [11] et de Kreibig et Vollmer [12]. Nous appliquons ensuite les résultats obtenus au cas simple d'une sphère de taille réduite devant la longueur d'onde du champ électromagnétique incident grâce à la théorie de G. Mie.

#### Transitions électroniques dans les métaux nobles

La structure électronique des métaux est caractérisée par une bande de valence pleine dans laquelle les électrons sont liés, et une bande de conduction contenant des électrons libres.



**Figure 1.2** Schéma des niveaux électroniques d'un métal noble et des transitions possibles.

Pour les métaux nobles uniquement, la différence d'énergie entre le haut de la bande de valence et celle de conduction est assez faible pour permettre une transition par absorption d'un photon visible (figure 1.2). L'excitation optique des électrons peut donc activer énergétiquement les électrons de valence pour les amener au niveau de Fermi : il est question de transitions inter-bandes. Pour l'or l'énergie nécessaire à une transition inter-bande est de  $\approx 2,3$  eV (absorption du bleu) et explique la couleur jaune à l'échelle macroscopique. Les électrons de la bande de conduction peuvent également être excités et mener à des transitions intra-bandes. Il est nécessaire d'introduire plusieurs notions pour la compréhension de ces transitions optiques.

#### Constante diélectrique

Sous l'action d'un champ électromagnétique de vecteur d'onde  $k$  et de pulsation  $\omega$ ,  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(k_x x - \omega t)$ , le matériau va se polariser et le barycentre des charges positives et négatives ne coïncide plus. Un moment dipolaire macroscopique  $\vec{P}$  va apparaître.

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi(\omega) \vec{E} \quad (1.1)$$

avec  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide,  $\chi$  la susceptibilité électrique du matériau reliant  $\vec{P}$  au champ  $\vec{E}$ .

Le champ d'induction électrique ( $\vec{D}$ ) représente la manière dont le champ  $\vec{E}$  influence le déplacement des charges il s'écrit :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 (1 + \chi(\omega)) \vec{E} \quad (1.2)$$

où  $\varepsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega)$  est la permittivité diélectrique du matériau, dite “constante diélectrique”. Elle peut se décomposer en une partie réelle et une partie imaginaire.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1.3)$$

La partie réelle de la constante diélectrique représente la polarisabilité du matériau tandis que la partie imaginaire permet de jauger des pertes dans le matériau notamment liées à l’inertie des porteurs de charges.

La fonction diélectrique est reliée à l’indice de réfraction imaginaire  $n_0 = n + ik$  par :

$$\varepsilon = n_0^2 \quad (1.4)$$

$n$  est l’indice de réfraction réel et  $k$  représente l’absorption du matériau, ces deux valeurs sont mesurables expérimentalement notamment par éllipsométrie. On obtient alors :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \text{ et } \varepsilon_2 = 2nk \quad (1.5)$$

Pour que l’absorption ait un impact plus important que la réflexion sur les propriétés optiques il faut  $k > n$ . Ainsi, l’absorption plasmonique est généralement associée avec une constante diélectrique réelle négative [13]. Si elle est positive, l’onde incidente est totalement réfléchie.

Pour les métaux nobles, les électrons de la bande de valence et le bande de conduction peuvent être excités par le rayonnement électromagnétique incident. La fonction diélectrique va alors s’écrire de manière additive :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi_{inter}(\omega) + \chi_{intra}(\omega) \quad (1.6)$$

Le modèle de Drude permet d’estimer les transitions intrabandes de la bande de conduction et est complété par le modèle de Lorentz pour décrire les interactions des électrons de la bande de valence avec la lumière. Ces deux modèles sont détaillés dans les deux sous-parties suivantes.

### Modèle de Drude

Le modèle de Drude considère le métal comme un gaz électronique libre de se mouvoir dans un réseau fixe de cations. Lors de l’interaction du matériau avec un champ électrique constant  $\vec{E}$  il est supposé que le mouvement des électrons puisse être décrit par les lois de la mécanique classique.

Les électrons vont donc subir la force de Lorentz définie par :

$$\vec{F} = -e\vec{E} \quad (1.7)$$

Les électrons peuvent également rentrer en collision avec le réseau et perdre une partie de leur énergie à travers différents types d’interactions comme les interactions avec les cations de la matrice générant des phonons (e-p). D’autres pertes peuvent être causées par les collisions entre électrons (e-e) ou par les interactions des électrons avec les défauts de la matrice (e-d) ou encore aux transitions électroniques inter-bandes (ib). La perte d’énergie totale est assimilée à une force de frottement avec un taux de collision global  $\Gamma$  exprimé en  $s^{-1}$ . D’après la règle de Matthiessen [14] on a :

$$\Gamma = \Gamma_{e-p} + \Gamma_{e-d} + \Gamma_{e-e} + \Gamma_{ib} + \dots \quad (1.8)$$

En appliquant le principe fondamental de la dynamique sur un électron, l’équation suivante est obtenue :

$$m_e \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} = -m_e \Gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} - e \vec{E} \quad (1.9)$$

où  $\vec{r}$  désigne la position de l'électron,  $m_e$  sa masse effective,  $e$  sa charge.

En combinant cette équation avec l'équation 1.2 et en sommant sur tous les électrons, il est possible d'obtenir la constante diélectrique du matériau :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (1.10)$$

En posant  $N$  la densité en électrons dans la bande de conduction et  $\omega_p$  la fréquence plasmon volumique définie par :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e}} \quad (1.11)$$

Comme vu précédemment, il y a un changement de comportement entre réflexion de l'onde et l'absorption à partir de :

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} = 0 \text{ donc pour } \omega = \sqrt{\omega_p^2 - \Gamma^2} \quad (1.12)$$

Si on considère que les fréquences de collisions sont petites devant la fréquence plasma on obtient une résonance pour  $\omega = \omega_p$ . La fréquence de résonance va dépendre directement du matériau à travers la densité des électrons  $N$ , leur masse effective  $m_e$  et la charge effective des électrons  $e$ .

Ce modèle est limité puisqu'il considère uniquement les électrons totalement libres de la bande de conduction sans tenir compte de l'absorption des "électrons liés" dans la bande de valence, qui peuvent interagir avec le champ électromagnétique et dont les transitions sont pour l'or dans la même gamme de fréquence.

Dans le cadre du modèle de Drude généralisé, les transitions interbandes (IB) sont considérées par une simple contribution réelle  $\varepsilon_{IB}$  dans l'expression de la constante diélectrique de l'équation 1.6 on a :

$$\varepsilon = \varepsilon_{intra\text{bande}} + \varepsilon_{inter\text{bande}} - 1 = \varepsilon_{Drude} + \varepsilon_{IB} - 1 \quad (1.13)$$

### Modèle de Lorentz

Le modèle de Lorentz permet de calculer de manière plus précise les interactions des électrons de la bande de valence soumis à un champ électrique constant. Les électrons dans la bande de valence sont non seulement soumis aux collisions avec la matrice et à la force de Lorentz mais également à une force de rappel type oscillateur harmonique qui les ramène à leur position initiale car ils sont "liés". Le principe fondamental de la dynamique nous amène à :

$$m_e \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} = -m_e \omega_0^2 \vec{r} - m_e \Gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} - e \vec{E} \quad (1.14)$$

où  $\omega_0$  est la fréquence de l'oscillation de l'électron autour de sa position initiale.

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p'^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1.15)$$

avec  $\omega_p'$  la fréquence plasmon des électrons liés,  $N'$  leur densité, et  $m_e'$  leur masse effective

$$\omega_p'^2 = \frac{N' e^2}{m_e' \varepsilon_0} \quad (1.16)$$

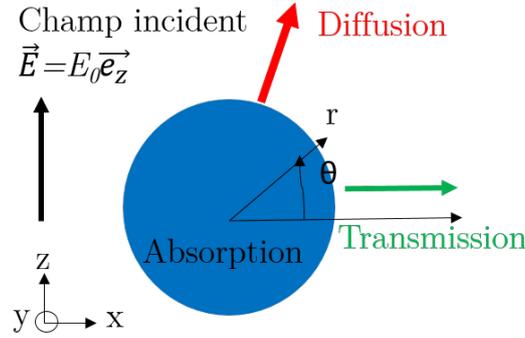
$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \omega_p'^2 \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \quad (1.17)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 1 + \omega_p'^2 \frac{\Gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \quad (1.18)$$

Ce modèle d'oscillateur harmonique permet de décrire la constante diélectrique des électrons qui vont contribuer aux transitions interbandes.

### Cas d'une nanoparticule sphérique- Théorie de Mie

Lorsqu'une nanoparticule sphérique de rayon  $R$  de constante diélectrique  $\varepsilon$  est placée dans un milieu non absorbant de constante diélectrique  $\varepsilon_m$  sous un champ électrique incident linéaire de norme  $E_0$  selon l'axe  $z$ , plusieurs interactions sont possibles : l'absorption ou la diffusion<sup>(2)</sup> ou encore la transmission<sup>(3)</sup> du rayonnement. En faisant l'hypothèse que le champ est homogène dans la particule du fait de sa petite taille (hypothèse quasi-statique) G.Mie [10] a calculé la fréquence de résonance plasmonique en résolvant les équations de Maxwell.



**Figure 1.3** Nanoparticule sphérique soumise à un champ électrique homogène

En distinguant le potentiel à l'intérieur de la particule  $V_{int}$  et à l'extérieur  $V_{ext}$  la loi de Maxwell Gauss nous donne :

$$\Delta(V_{int}(r > R)) = -\frac{\rho}{\varepsilon_m} = 0 \quad (1.19)$$

$$\Delta(V_{ext}(r < R)) = -\frac{\rho}{\varepsilon} = 0 \quad (1.20)$$

En utilisant l'expression du Laplacien en coordonnées sphériques et l'invariance par rotation du problème selon  $z$  on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( r^2 \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right) + \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial V}{\partial \theta} \right) = 0 \quad (1.21)$$

La solution à cette équation s'exprime sous la forme suivante :

$$V(r, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \left( A_n r^n + \frac{B_n}{r^{n+1}} \right) P_n \cos(\theta) \quad (1.22)$$

avec  $A_n$  et  $B_n$  des coefficients entiers et  $P_n(x = \cos \theta)$  des Polynômes de Legendre.

<sup>(2)</sup>déviatoin de la lumière incidente

<sup>(3)</sup>pas de changement de direction : la sphère est traversée par la lumière

Les conditions aux limites sont :

Un champ électrique égale au champ incident en  $r = \infty$  :

$$\vec{E}(r \rightarrow \infty) = \vec{E}_0 \Rightarrow V_{ext}(r \rightarrow \infty) = E_0 r \cos(\theta)$$

La continuité du potentiel en  $r=R$  :  $V_{ext}(r = R) = V_{int}(r = R)$

La continuité du champ d'induction électrique en  $r=R$  :  $D_{ext}(r = R) = D_{int}(r = R)$

Un potentiel qui varie à la frontière de la sphère  $\frac{\partial V_{int}}{\partial r}(r = R) \neq 0$

La résolution de ces équations donne :

$$V_{int}(r, \theta) = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 r \cos(\theta) \quad (1.23)$$

et

$$V_{ext}(r, \theta) = -E_0 r \cos(\theta) + R^3 E_0 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \frac{\cos\theta}{r^2} \quad (1.24)$$

Le deuxième terme de l'équation du potentiel à l'extérieur (1.24) décroît en  $\frac{1}{r^2}$ , c'est un effet de champ proche, localisé autour de la nanoparticule. Ce terme ressemble fortement au potentiel induit par un dipole  $p$  :

$$V = \frac{p \cos\theta}{4\pi\varepsilon_m r^2} \quad (1.25)$$

Par identification on a le moment dipolaire  $\vec{p}$

$$\vec{p} = 4\pi\varepsilon_m R^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \vec{E}_0 = \varepsilon_m \alpha \vec{E}_0 \quad (1.26)$$

avec  $\alpha$  la polarisabilité de la sphère qui représente la capacité des charges de la sphère à se déplacer sous l'action d'un champ électrique.

$$\alpha = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \quad (1.27)$$

Ainsi lors de l'interaction de la nanoparticule avec le champ incident, un dipôle se forme dans la nanoparticule causant un effet de champ proche.

Le potentiel induit à l'intérieur de la sphère (et à l'extérieur) est maximal lorsque  $|\varepsilon + 2\varepsilon_m|^2 = (\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2$  est minimal.

En supposant  $\varepsilon_2 \ll 1$ . Il y a exaltation si  $\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m$ . Cette exaltation correspond aussi à un maximum de la polarisabilité  $\alpha$ .

Par ailleurs on a montré dans le cadre du modèle de Drude généralisé que

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{1Drude} + \varepsilon_{IB} - 1 \quad (1.28)$$

avec

$$\varepsilon_{1Drude} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} \quad (1.29)$$

D'où une résonance à la fréquence  $\omega_r$  :

$$\omega_r = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{\varepsilon_{IB} + 2\varepsilon_m} - \Gamma^2} \quad (1.30)$$

En utilisant le formalisme de Mie, il est également possible de calculer analytiquement les sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction<sup>(4)</sup>. La section efficace  $\sigma$ , exprimée en unité de surface est reliée à la probabilité d'interaction d'un rayonnement avec une particule pour un processus donné.

Il est possible de définir la section efficace d'absorption comme le rapport entre puissance éteinte du champ  $P_{absorbé}(W)$  sur la densité de surface du champ incident  $S (W/m^2)$  :

$$\sigma_{abs} = P_{abs}/S \text{ avec } P_{abs} \propto E_{int}^2 \quad (1.31)$$

Les sections efficaces d'absorption et de diffusion en fonction du vecteur d'onde  $k=2\pi/\lambda$  obtenues sont :

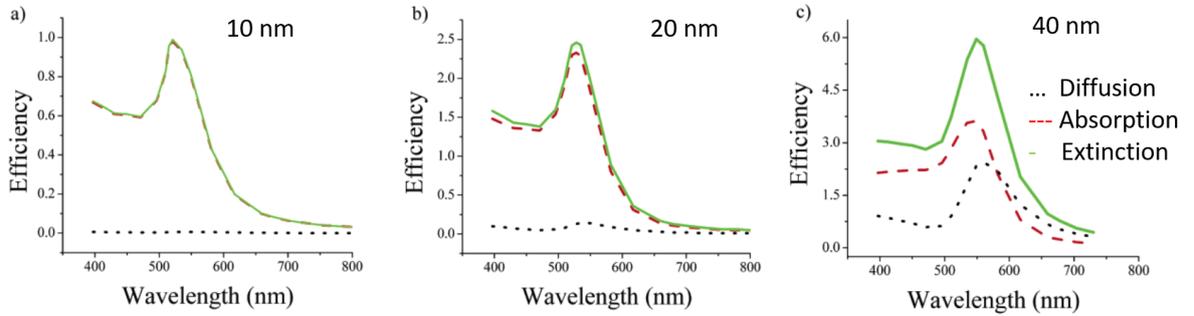
$$\sigma_{abs} = kIm(\alpha) \quad (1.32)$$

$$\sigma_{diff} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 \quad (1.33)$$

On peut noter que l'absorption et la diffusion sont également maximisées pour  $\omega = \omega_r$ . Ces sections efficaces peuvent être reliés à la loi de Beer Lambert dans le cas où les interactions entre particules sont négligeables et le milieu est suffisamment dilué.

Le rapport entre  $\sigma_{abs}$  et  $\sigma_{diff}$  est proportionnel à  $\frac{1}{R^3}$ . L'absorption est souvent le processus dominant pour les petites particules, pour des rayons d'approximativement  $r = \lambda_{reso}/40$ <sup>(5)</sup> la nanoparticule va commencer à diffuser de manière non négligeable la lumière incidente.

Des exemples de spectres d'absorption, de diffusion (et d'extinction) pour différentes tailles de nanoparticules d'or obtenus par simulations numériques sont présentés sur la figure 1.4.



**Figure 1.4** Spectres d'absorption, de diffusion et d'extinction simulés pour des nanoparticules d'or sphériques de rayon 10 nm (a) 20 nm (b) et 40 nm (c) reproduits de [15].

Les propriétés optiques et notamment le rapport entre absorption et diffusion vont donc fortement dépendre de **la taille des particules plasmoniques**. **La nature des particules** va influencer la fréquence plasmonique de surface localisée définie par l'équation 1.30 à travers la fréquence plasmonique de volume  $\omega_p$  et le taux de collisions  $\Gamma$ . Il est également intéressant de noter que la fréquence de résonance est également soumise à **l'influence de l'environnement extérieur** à travers le terme  $\varepsilon_m$ .

<sup>(4)</sup> qui est la somme de l'absorption et la diffusion

<sup>(5)</sup>  $\lambda_{reso}$  représente la longueur d'onde de résonance reliée à la fréquence de résonance l'équation 1.30 par  $\omega = \frac{2\pi}{\lambda}$ .

### 1.1.3 Paramètres modifiant la résonance plasmonique

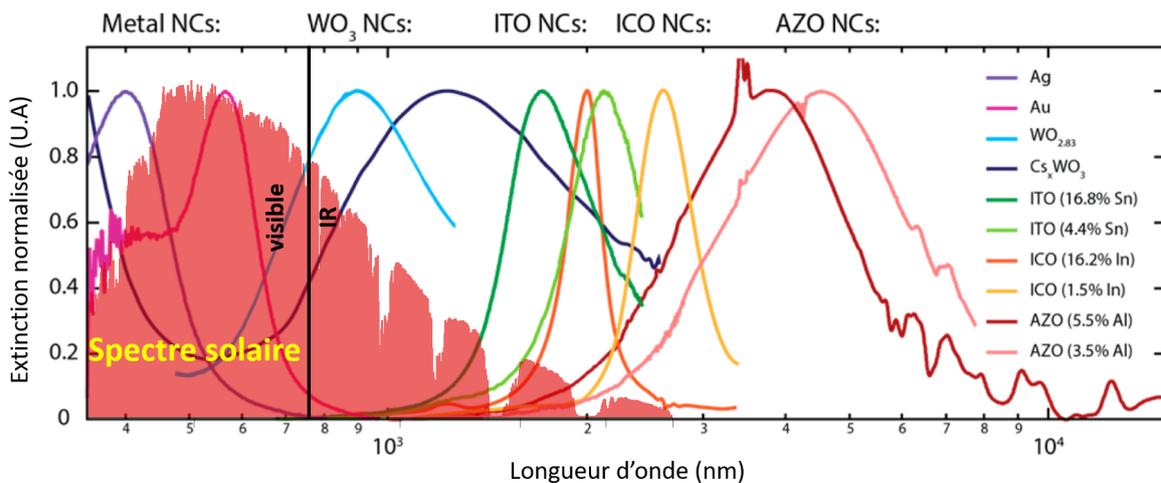
Les paramètres influençant la fréquence plasmonique sont nombreux et la littérature sur le sujet très riche [16] [17] [18]. Deux catégories de facteurs sont distingués :

- Les paramètres intrinsèques dépendant de la fabrication des nanoparticules : taille, forme et composition.
- Les paramètres extrinsèques liés à l'environnement et modulables durant la mise en forme du matériau : indice de réfraction et polarisabilité du milieu, nanoparticules voisines, organisation et orientation des particules.

Nous décrivons ci dessous de manière non exhaustive l'impact de ces différents facteurs sur la fréquence de résonance plasmonique.

#### Nature chimique des nanoparticules

La modification du matériau va entraîner une modification de la constante diélectrique, de la densité de porteur de charges, et du taux de collision des porteurs et donc de  $\omega_r$  définie par l'équation 1.30. Les nanoparticules plasmoniques les plus largement étudiées sont celles de métaux nobles. Comme vu sur la figure précédente 1.4, les nanoparticules d'or vont généralement éteindre la lumière aux alentours de 520 nm. Les nanoparticules d'argent ont une densité de porteur proche de l'or ( $\approx 10^{22} m^{-3}$ ), mais une constante diélectrique différente ils absorbent les longueurs d'onde aux alentours de 400 nm (Figure 1.5).



**Figure 1.5** Spectres d'extinction de différentes particules plasmoniques superposés au spectre solaire reproduit de [19].

Pour diminuer la fréquence de résonance, il est possible de s'intéresser aux semi-conducteurs dopés (SC) qui se distinguent des métaux par une densité de porteurs de charges inférieure ( $10^{18-21}$  vs  $10^{22-23} m^{-3}$ ).

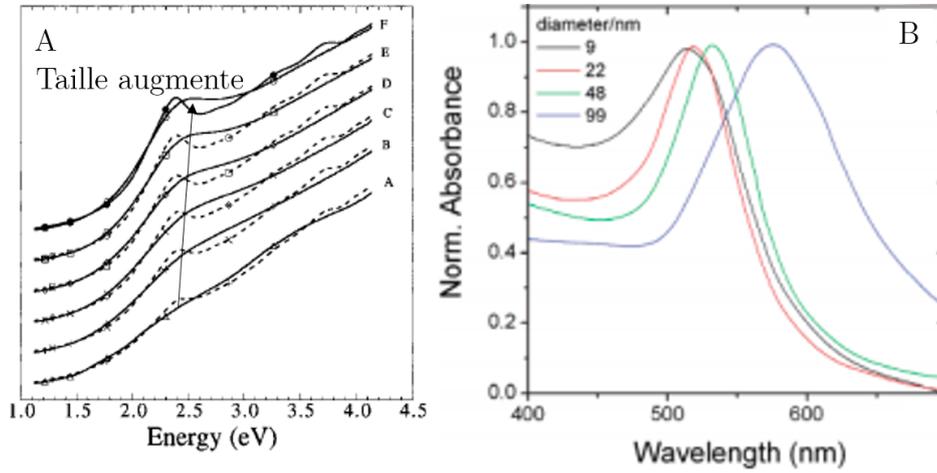
Les travaux précurseurs de T. Nutz [6] sur la synthèse de nanoparticules d'oxyde d'étain dopées avec de l'antimoine avec des propriétés d'absorption dans l'infra-rouge (aux alentours de 2000 nm) ont montré que l'absorption plasmonique était possible dans ces matériaux. Cette découverte a ouvert la voie à un domaine entier de recherches. En modifiant la nature chimie des semi-conducteurs, il est possible de varier fortement la longueur d'onde absorbée (Figure 1.5). Les

nanoparticules d'oxyde de tungstène vont absorber aux alentours de 1200 nm tandis que les oxydes de zinc dopés aluminium (AZO) ont une longueur d'onde de résonance vers 4000 nm.

Les particularités de ces matériaux, découvert récemment, seront détaillées dans la section 1.4 de ce chapitre.

### Effet de la taille

Nous discutons ci-dessous et sur la figure 1.6 de l'effet de la taille sur la résonance de nanoparticules d'or pour des diamètres inférieures à 10 nm, entre 10 nm et 50 nm et au dessus de 50 nm. En dessous de 10 nm les effets de surfaces sont non négligeables et les tailles  $>50$  nm correspond à la limite de l'approximation quasi-statique ( $D=2R \ll \lambda_{incident}$ ).



**Figure 1.6** Évolution de la résonance plasmonique de nanoparticules d'or en fonction de la taille. A- Diamètres compris entre 2 et 3 nm, courbes expérimentales (-) et simulées (—) [20]. B- Diamètres compris entre 10 et 99 nm [21].

Lorsque le libre parcours moyen des électrons ( $\Lambda$ ) devient supérieur à la taille de la nanoparticule, ces derniers vont subir des réflexions diffuses aux interfaces qui augmentent le taux de collision. L'amortissement  $\Gamma_m$  dépend alors du rayon  $R$  de la nanoparticule [22].

$$\Gamma_m = \Gamma + \frac{Av_e}{R} \quad (1.34)$$

Avec  $\Gamma$  l'expression du taux de collision défini précédemment dans l'équation 1.8 et  $A$  une constante,  $v_e$  la vitesse des électrons. Il y a donc un rayon limite  $\approx R < \Lambda/2$  à partir duquel il est nécessaire de tenir compte des réflexions des électrons aux interfaces.

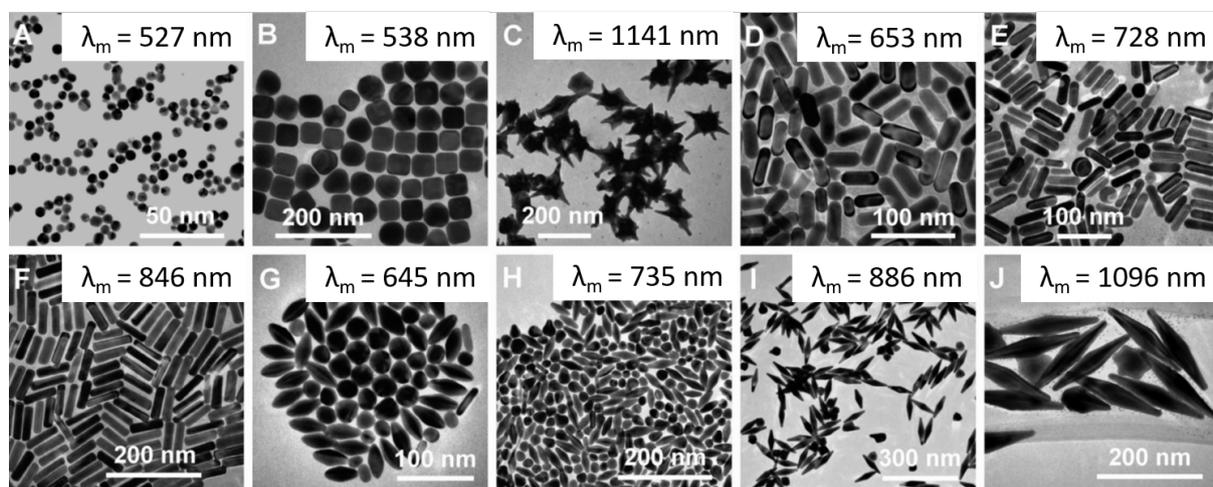
Ainsi, si  $D < 10$  nm, la fréquence de résonance décrite par l'équation 1.30 est censée diminuer avec l'augmentation de la taille de la particule car la diffusion des électrons en surface diminue 1.34. Les observations expérimentales pour des rayons de nanoparticules entre 5 et 10 nm correspondent avec ce qui est attendu. Cependant, pour des tailles plus petites (2-3 nm) le comportement inverse est observé (Figure 1.6-A). Une raison possible est la discrétisation des niveaux d'énergie.

Pour des diamètres compris entre 10 nm et 50 nm, l'effet de la taille sur les propriétés optiques est montré en figure 1.6-B. Elle a globalement peu d'influence sur la fréquence de résonance.

Lorsque le diamètre dépasse 50 nm la bande plasmonique s'élargit et se décale brusquement. L'approximation d'un champ homogène au sein de la particule (approximation quasi-statique) n'est plus valable. L'augmentation de la taille des nanoparticules peut également permettre l'excitation éventuelle de nouveaux modes de résonances à des longueurs d'ondes différentes [23]. Comme vu en figure 1.4 si les particules deviennent assez grandes ( $r \approx \frac{\lambda_{plasmon}}{40}$ ), la diffusion plasmonique devient également non négligeable [15].

### Effet de la forme

La forme des nanoparticules d'or a un effet important sur les propriétés plasmoniques. La diversité des formes de nanoparticules d'or (bi-pyramides, nanobranches, bâtonnets...) obtenues à l'issue des synthèses permet d'obtenir une variété importante de spectres d'extinction avec des maximums localisés de 500 nm jusqu'au proche infra-rouge (Figure 1.7). L'abrupté des faces va également avoir un impact sur la résonance plasmonique de quelques dizaines de nanomètres [24].



**Figure 1.7** Richesse des formes de nanoparticules d'or obtenues dans la littérature et longueur d'onde de résonance maximum associé [25].

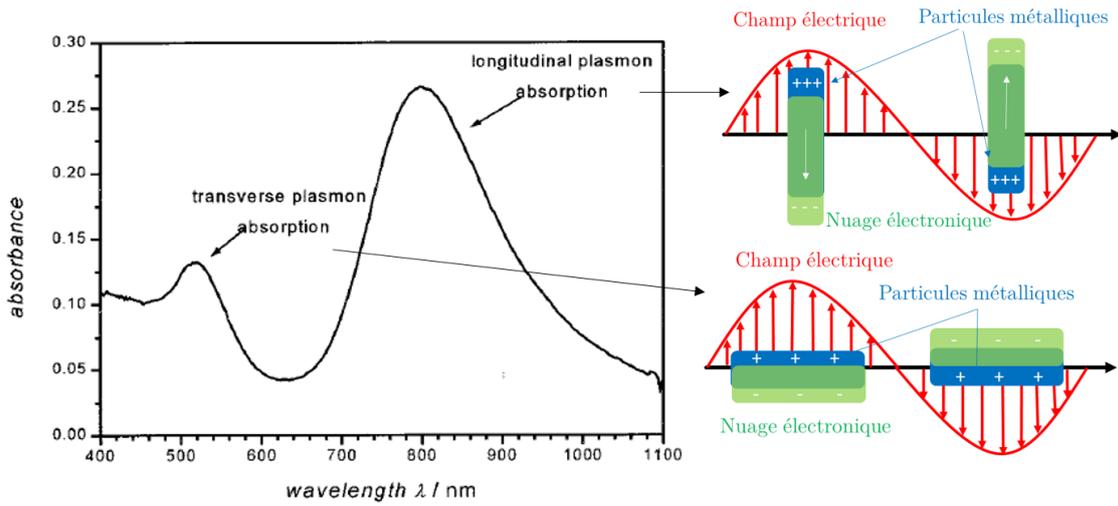
L'intérêt des structures avec des pointes est la localisation de l'exaltation locale du champ électrique sur ces extrémités. Les bâtonnets vont eux posséder des propriétés anisotropes dépendant de l'orientation et de la polarisation. Lorsque l'on mesure le spectre de nanobâtonnets, deux bandes d'absorption sont observées attribuées à l'oscillation des électrons selon l'axe long ou l'axe court du bâtonnet (Figure 1.8).

La longueur plasmonique attribuée à l'axe transverse est centrée aux alentours de 520 nm, ce qui correspond à la résonance d'une nanosphère de diamètre équivalent à la largeur du nanobâtonnet. La longueur d'onde longitudinale est décalée vers les hautes longueurs d'ondes et dépend fortement du rapport d'aspect des nanoparticules<sup>(6)</sup> ce qui est visible sur la figure 1.9 a.

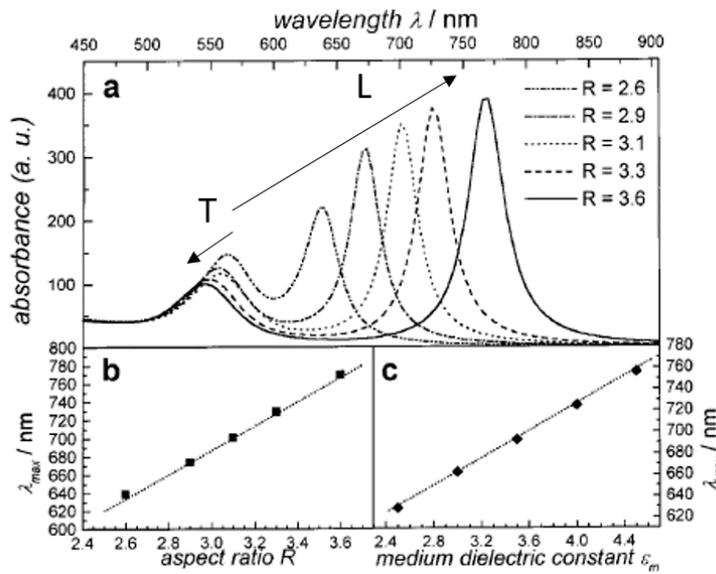
Lorsque l'on augmente le rapport d'aspect des bâtonnets, la longueur d'onde de résonance longitudinale est augmentée linéairement d'après les travaux expérimentaux et numériques de S. Link [26]. Le pic transverse se décale lui légèrement vers le bleu (Figure 1.9).

L'effet du rapport d'aspect semble avoir un impact plus important sur l'évolution de la fréquence longitudinale ( $\Delta\lambda = 150nm$  pour une longueur passant de 28 nm à 40 nm) que l'effet de la taille

<sup>(6)</sup>défini comme le rapport entre la longueur et la largeur du nanobâtonnet



**Figure 1.8** Spectre d’extinction d’une suspension de nanobâtonnets d’or (taille 11 x 44 nm) reporté de [26] et mode d’oscillations des électrons associés selon l’axe longitudinal ou transverse.

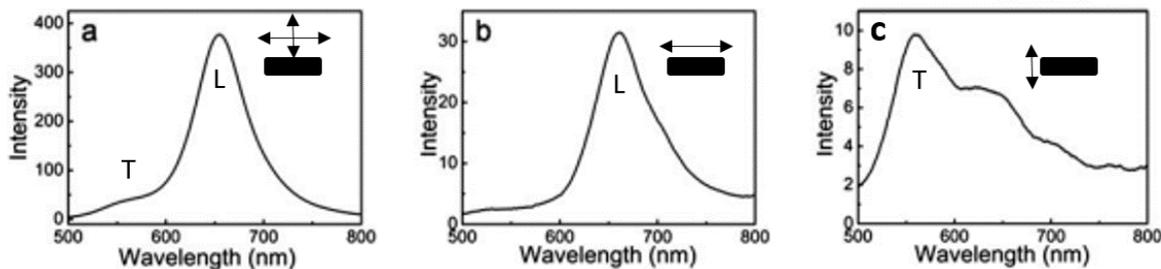


**Figure 1.9** a) Effet du rapport d’aspect (R) sur le spectre d’extinction de nanobâtonnets d’or. b) Position du mode longitudinal en fonction du rapport d’aspect. c) Évolution de la constante diélectrique effective avec la résonance reproduit de [26].

sur une sphère ( $\Delta\lambda = 12nm$  pour un changement de diamètre de 20 nm à 50 nm figure 1.6). Il a été montré analytiquement par R. Gans que l’anisotropie modifie fortement la polarisabilité du matériau et donc la fréquence de résonance [27].

Afin de prouver la dépendance en polarisation des propriétés optiques de bâtonnets, des mesures d’extinction sur bâtonnets uniques peuvent être réalisées [28].

Le spectre de diffusion du bâtonnet en l’absence de polarisation est présenté sur la figure 1.10-a. Quand l’angle de polarisation de la lumière est parallèle à l’axe long du bâtonnet, l’intensité du pic longitudinal à 660 nm est maximisée (b). Pour un angle de polarisation perpendiculaire à



**Figure 1.10** Spectres de diffusion plasmonique d'un nanobâtonnet d'or de diamètre 40 nm et de largeur 75 nm (Rapport d'aspect = 1,8), en lumière non polarisée (a), en polarisation parallèle à l'axe long (b) et à l'axe court (c) [28].

l'axe long, l'intensité du pic transverse vers 550 nm est plus élevée même si le pic longitudinal est toujours visible. La microscopie à champ sombre peut également permettre de remonter à l'orientation des nanoparticules orientés aléatoirement dans un film 3D de polymère [29].

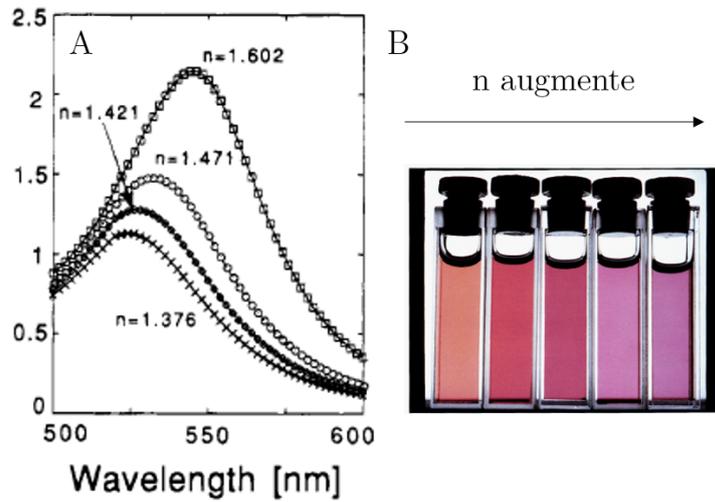
### Effet de l'indice optique du milieu

Précédemment en étudiant l'interaction d'une nanoparticule sphérique avec le champ électromagnétique incident on a montré que la fréquence plasmon d'une nanoparticule dépendait directement de  $\varepsilon_m$  à travers l'équation :

$$\omega = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{\varepsilon_{IB} + 2\varepsilon_m} - \Gamma^2} \quad (1.35)$$

avec  $\varepsilon = n^2$  on a en première approximation en négligeant  $\Gamma$   $\lambda_{resonance} \propto \frac{1}{\omega} \propto n$ . Ainsi l'indice optique du milieu a un impact direct sur la fréquence plasmon.

Une augmentation de cet indice cause un décalage de la bande plasmon vers les grandes longueurs d'ondes (voir figure 1.11). Une modification de l'intensité plasmonique est également observée en effet les sections efficaces d'absorption et de diffusion dépendent directement de la constante diélectrique du milieu d'après les équations 1.33.

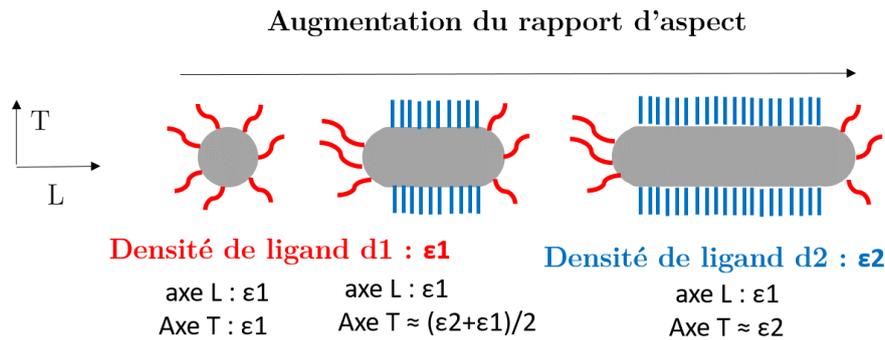


**Figure 1.11** A- Spectres d’extinction expérimentaux de nanoparticules d’or dans différents solvants d’indice de réfraction différents. B- Photographie de suspension de nanoparticule d’or pour des milieux d’indice de réfraction de respectivement 1,336, 1,407, 1,481, 1,525, et 1,583 ( $\pm 0,004$ ) [30].

**Effet de la chimie de surface**

Les molécules greffées à la surface des nanoparticules vont modifier optiquement l’interface avec le milieu environnant et modifier légèrement l’indice de réfraction et donc la longueur d’onde de résonance [18].

L’organisation des ligands dépendant du rayon de courbure des particules [31] et donc du rapport d’aspect, la contribution des ligands à la constante diélectrique varie avec le rapport d’aspect (Figure 1.12). Cet effet indirect est à prendre en compte pour modéliser au mieux l’augmentation de la longueur d’onde du pic longitudinal d’un bâtonnet avec le rapport d’aspect présenté en figure 1.9.



**Figure 1.12** Évolution de la couverture de ligand avec le rapport d’aspect d’un nanobâtonnets et des constantes diélectriques relatives associées

D’autres effets d’interfaces intéressants ont été référencés dans la littérature. En mesurant des spectres d’extinction de nanoparticules d’argent dans des solvants éthyliques d’indices optiques très proches, Pal et son groupe se sont aperçus que la fréquence de résonance dépendait de la

longueur de chaîne du solvant (à indice optique identique) [18]. Ils ont ainsi mis en évidence une réaction plus ou moins importante du solvant avec la surface en tant que donneur d'électron.

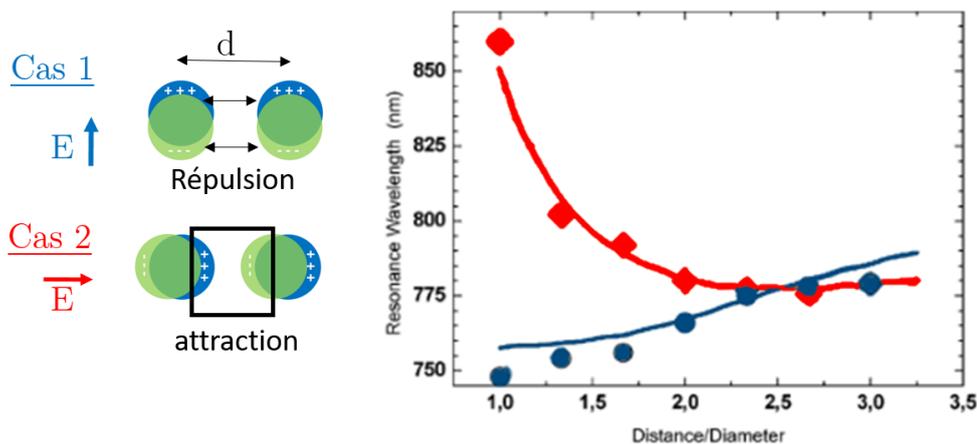
Le voisinage de la particule plasmonique a donc un effet important sur les propriétés optiques qui ne se limite pas aux effets des ligands ou du solvant. En effet la proximité avec d'autres particules va également influencer la fréquence de résonance.

## 1.2 Effet de l'assemblage de nanoparticules sur les propriétés optiques

Dans la section 1.1.2, nous avons vu qu'une particule sphérique de rayon  $R$  soumise à champ électromagnétique irradie son voisinage avec un potentiel évanescent décroissant en  $\frac{1}{R^2}$ . Si l'on place deux particules suffisamment proches, elles vont donc s'irradier mutuellement, le champ électromagnétique incident sera modifié tout comme les réponses plasmoniques des particules. La modification de la réponse plasmonique lorsque les particules sont proches est nommée **couplage plasmonique**. Nous détaillons ici comment interagissent deux particules, puis nous nous intéressons à des ensembles plus organisés avant d'aller vers l'absorption encore mal comprise d'amas aléatoires, pour conclure par une revue rapide des applications associées.

### 1.2.1 Interactions entre deux nanoparticules voisines

Pour débiter cette étude, le plus facile est de considérer deux sphères de rayon  $R$  dans un milieu d'indice  $n$ . Recheberger et ses collaborateurs ont mesuré le couplage entre deux nanosphères d'or de diamètre 150 nm selon l'orientation du champ électrique [32].



**Figure 1.13** Effet du couplage entre deux nanoparticules sur la fréquence plasmonique en fonction de la polarisation et représentation des interactions entre dipôles [32]. Dans le cas d'une polarisation perpendiculaire à l'axe des sphères (cas 1), il y a une répulsion entre les nuages électroniques favorisant la résonance, dont la fréquence augmente lorsque les particules se rapprochent. Dans le cas n°2 il y a des interactions attractives entre les particules réduisant exponentiellement la fréquence de résonance lorsque les particules se rapprochent.

Il faut distinguer deux configurations présentées sur la figure 1.13 une polarisation perpendiculaire à l'axe entre les sphères et une polarisation parallèle à cet axe (cas n°2). Les modulations de la fréquence plasmonique observées en fonction de la distance entre les sphères sont reportées sur la figure 1.13 et peuvent être rationalisées avec un modèle simple de dipôles.

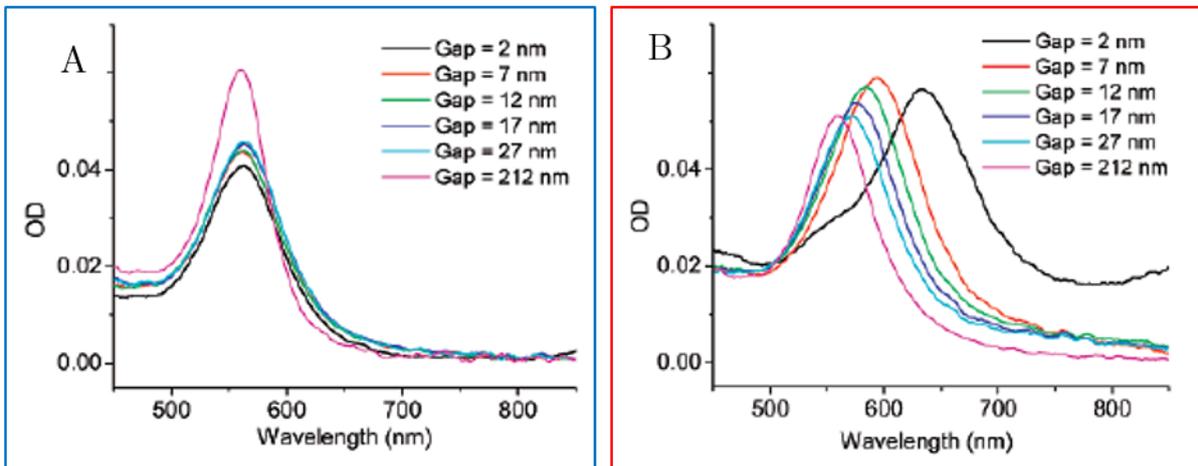
Dans le cas d'une polarisation perpendiculaire à l'axe entre les particules, il va y avoir une répulsion entre les dipôles ponctuels, et donc une augmentation de la fréquence d'oscillation des électrons. Pour une polarisation parallèle, les dipôles instantanés créés par le champ électrique vont être attirés l'un par l'autre et donc réduire la fréquence d'oscillation des électrons ce qui se traduit par un décalage vers le rouge de la résonance plasmonique. Le décalage vers les grandes longueurs d'onde de la résonance plasmonique obéit alors à une loi exponentielle décroissante avec la distance bord à bord des particules  $d$ .

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \propto \exp\left(-\frac{d}{(2R)\tau}\right) \quad (1.36)$$

avec  $\lambda_0$  la longueur d'onde de résonance de la particule isolée,  $\Delta\lambda$  la variation de longueur d'onde de résonance mesurée,  $\tau$  le taux de décroissance.

Cette loi est valide indépendamment de la taille des particules considérées [33]. Elle s'applique à toute particule plasmonique métallique avec  $\tau \approx 0,20$  [34]. Lorsque la distance entre particules est supérieure à  $2,5 \times R$  le couplage devient souvent négligeable.

L'évolution de l'intensité plasmonique lorsque les particules se rapprochent en fonction de la polarisation a été mesuré et simulé par P. Jain [34] et est présenté sur la figure 1.14.



**Figure 1.14** A- Spectres d'extinction mesurés en fonction de la distance entre particules pour une polarisation perpendiculaire à l'axe des particules. B-Spectres d'extinction en fonction de la distance entre particules pour une polarisation parallèle à l'axe des particules [34].

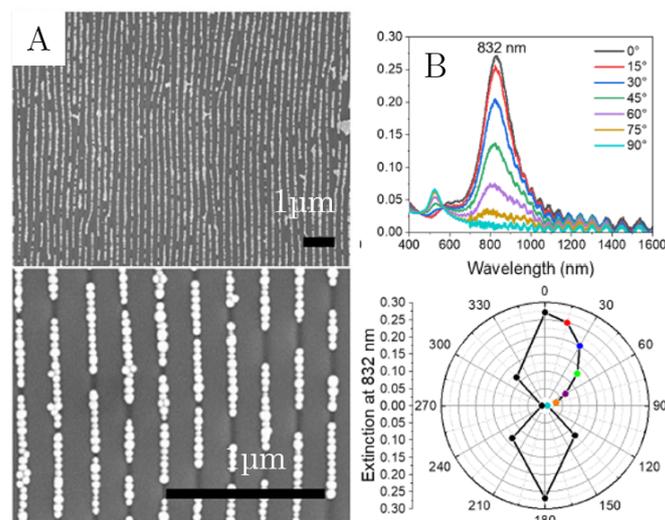
Dans le cas d'une polarisation perpendiculaire à l'axe du dimère l'intensité diminue lorsque les particules se rapprochent à cause d'effet à champ lointain causé par la texturation du substrat (Figure 1.14-A). Une tendance inverse est observée pour un polarisation parallèle à l'axe du dimère. Le changement de fréquence de résonance impacte indirectement la constante diélectrique et notamment sa partie imaginaire reliée aux pertes énergétiques et donc l'intensité de l'absorption.

Lorsque le rapport d'aspect des particules augmente, la polarisabilité augmente pour des raisons géométriques (et donc le moment dipolaire également). Ce qui va alors accroître les interactions dipôles-dipôles intervenant dans le couplage. Le couplage va donc avoir un effet plus important sur les nanobâtonnets que sur les nanosphères [35].

### 1.2.2 Organisation en chaînes

Les interactions entre deux particules isolées ont été très largement étudiées, on s'intéresse maintenant à ce qu'il se passe lorsque qu'on augmente le nombre de particules pour venir former des chaînes. Ce type d'assemblage est cependant difficile à obtenir expérimentalement car les particules sont isotropes. Nous relevons ici deux exemples de la littérature utilisant des matrices structurantes pour réaliser des chaînes de nanoparticules d'or.

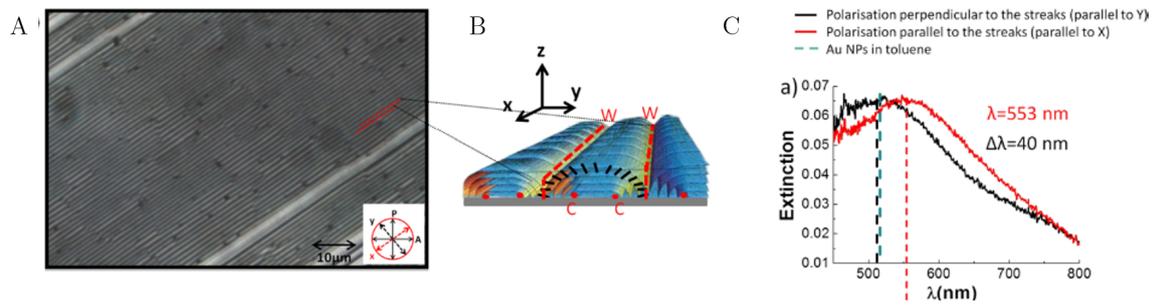
Une voie pour l'assemblage à grande échelle de nanoparticules est le dépôt sur substrat texturé. Dans le papier de M. Gole et al [36], un substrat texturé linéairement traité avec du graphène est utilisé. Les particules se localisent dans les canaux pour maximiser les interactions de Van der Waals avec ces canaux recouverts de graphène, et forment des lignes (Figure 1.15).



**Figure 1.15** A- Images de microscopie électronique d'enfilage de nanoparticules d'or de 50 nm de diamètre .B- Spectres d'extinction en fonction de la polarisation de l'échantillon A [36].

Initialement les nanoparticules d'or absorbent vers 520 nm. En polarisant la lumière l'absorption selon l'axe perpendiculaire aux lignes le spectre d'extinction initial n'est que peu modifié ( $90^\circ$ ). Lorsque l'on polarise la lumière parallèlement aux lignes, la longueur d'onde de résonance est très fortement décalée vers le rouge (832 nm). Ce décalage d'environ 300 nm est supérieur à ce qui a été observé pour les dimères 125 nm et montre donc que les particules n'interagissent pas uniquement avec leurs premiers voisins. Les propriétés optiques résultantes dépendent de la polarisation. La résonance initiale de la particule sphérique se transforme en un comportement collectif semblable à celui d'un bâtonnet.

Afin d'obtenir des chaînes de nanoparticules, le groupe de E. Lacaze utilise une autre technique. Ils piègent des nanosphères d'or dans les structures stries huileuses d'un film de cristal liquide [37]. Ces structures en hémicylindres comprennent deux lignes de défauts où se localisent les nanoparticules notamment pour minimiser l'énergie élastique du système. La géométrie du système et les spectres d'extinction obtenus sont présentés sur la figure 1.16.



**Figure 1.16** A- Image de microscopie entre polariseur et analyseur croisés de structures "stries huileuses" B- Schéma simplifié des stries huileuses où l'emplacement des nanoparticules correspond aux lignes rouges et l'orientation des molécules de cristal liquide est représentée en noir. C- Spectre d'extinction des nanoparticules dans le film en fonction de la polarisation et comparaison avec les nanoparticules dans le toluène [37].

Pour des concentrations faibles, les nanoparticules s'agencent en lignes. Aucun couplage selon l'axe perpendiculaire aux stries n'est observé. Lorsque la polarisation du champ électromagnétique est parallèle aux stries et donc aux lignes de particules, un couplage de 40 nm est mesuré et correspond à ce qui est attendu en simulant la réponse optique d'une chaîne infinie de nanoparticules d'or<sup>(7)</sup>.

### 1.2.3 Assemblages de bâtonnets

Nous venons de voir que lorsque l'on assemble des sphères d'or, les propriétés résultantes peuvent s'apparenter à celles d'un bâtonnet. Il y a deux bandes d'absorption dont les intensités relatives dépendent de la polarisation. Que se passe-t-il lorsque l'on assemble des objets anisotropes dont l'absorption initiale dépend déjà de la polarisation ?

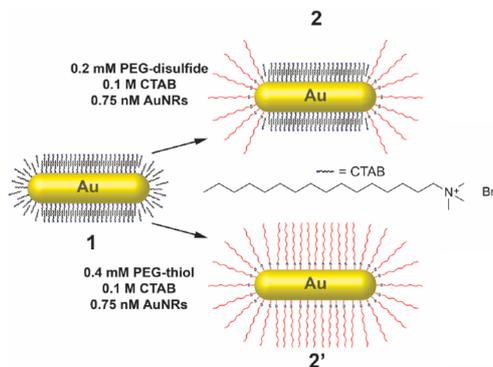
#### Richesse des assemblages

Pour répondre à cette question, il faut réussir à obtenir des structures anisotropes. Les possibilités d'organisations sont plus riches que pour les sphères. Une approche pour l'assemblage de particules consiste à exploiter leur éventuelle anisotropie chimique [38]. Empiriquement, il a été possible dès 2003 d'observer des organisations " bout à bout " de nanobâtonnets d'or synthétisés avec des ligands bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) et fonctionnalisés ultérieurement avec des molécules organiques thiolées réparties de manière inhomogène sur les bâtonnets [39]. L'anisotropie de la répartition des ligands cause des solubilités différentes dans certains solvants et aboutit à des assemblages intéressants.

L'explication initiale expliquant l'inhomogénéité de répartition de ligands, consistait à supposer une densité de ligand CTAB après synthèse inférieure sur les bouts du bâtonnet à cause de la courbure géométrique. Cette inhomogénéité engendrerait une réactivité différente à la fonctionnalisation (figure 1.12). Cependant en 2017 l'équipe du professeur C.J. Murphy a montré que la sélectivité de fonctionnalisation sur une coque de CTAB avec des molécules thiolées ne s'explique

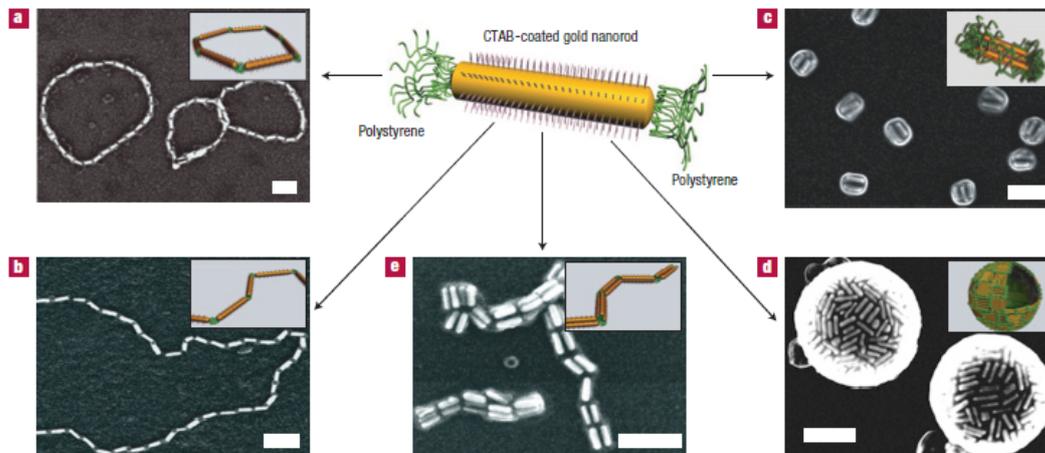
<sup>(7)</sup>Le décalage de la résonance plasmon est assez faible en comparaison avec ce qui a été obtenu par M. Gole [36], cela est certainement lié aux indices optiques des milieux considérés qui sont différents, ou encore à des tailles et distances entre particules différentes.

pas par des raisons géométriques d'inhomogénéité du CTAB mais par une oxydation hasardeuse du précurseur qui mène à un disulfure de réactivité chimique différente des thiols [40] (Figure 1.17).



**Figure 1.17** Greffage de PEG-thiol ou PEG-disulfure à la surface d'un bâtonnet initialement fonctionnalisé avec des molécules de CTAB. En fonction du degré d'oxydation du PEG-thiol une anisotropie de répartition des molécules chimiques à la surface du bâtonnet peut-être observée (2') [40].

La répartition anisotrope des ligands sur la surface des bâtonnets a permis à Nie et al [41] d'obtenir des assemblages de bâtonnets de structures variées (Figure 1.18).



**Figure 1.18** Organisation de nanobâtonnets d'or possédant une anisotropie chimique en solution en fonction du solvant utilisé (a- eau : formamide (94 : 6) (%massique) b- eau : formamide (8 : 2) c- eau : THF (94 : 6) d- eau : THF (8 : 2) e- eau : formamide : THF (15 : 42.5 : 42.5) [41].

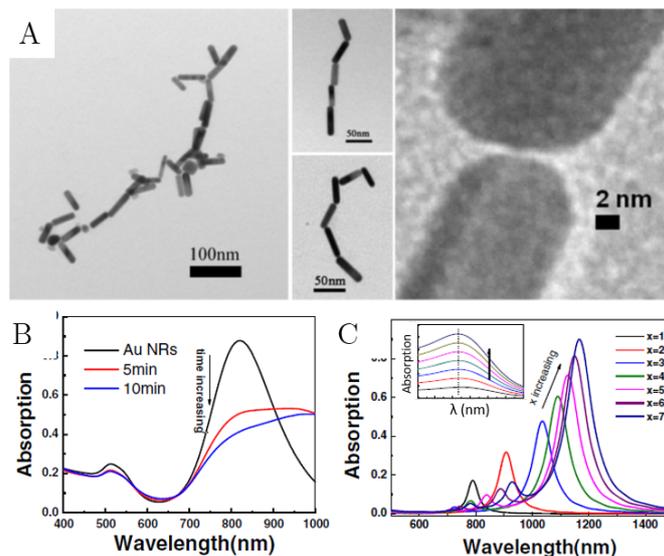
Les bâtonnets d'or sont ici fonctionnalisés avec du CTAB sur leurs longueurs et du PolyStyrène (PS) sur les bouts. Ces deux molécules chimiques ont des solubilités différentes. L'organisation des bâtonnets va donc dépendre fortement du mélange de solvant dans lequel ils sont dispersés. Dans un mélange eau formamide, le CTAB va être bien solubilisé mais pas le PS, ce qui aboutit aux organisations présentées sur la figure 1.18 a-b (en fonction de la fraction en formamide). Dans le THF (le CTAB réparti sur les longueurs des bâtonnets est moins soluble que PS) les

amas obtenus dans des mélanges (eau/THF) vont alors davantage se compacter en sphères denses (c-d). Pour un mélange THF : formamide : eau (42.5 : 42.5 : 15) les amas présentés sur l'encart (e) sont obtenus.

Ainsi grâce à l'anisotropie de chimie de surface et en choisissant le solvant de manière judicieuse, il est possible d'obtenir une richesse importante d'assemblages de nanobâtonnets d'or qui vont montrer des propriétés optiques intéressantes. Nous commençons par discuter des propriétés optiques d'assemblages en lignes puis "côte à côte".

### Chaînes de nanobâtonnets

J. Liu et al ont mesuré les propriétés optiques d'enfilade de bâtonnets qu'ils ont comparé à des simulations (Figure 1.19).



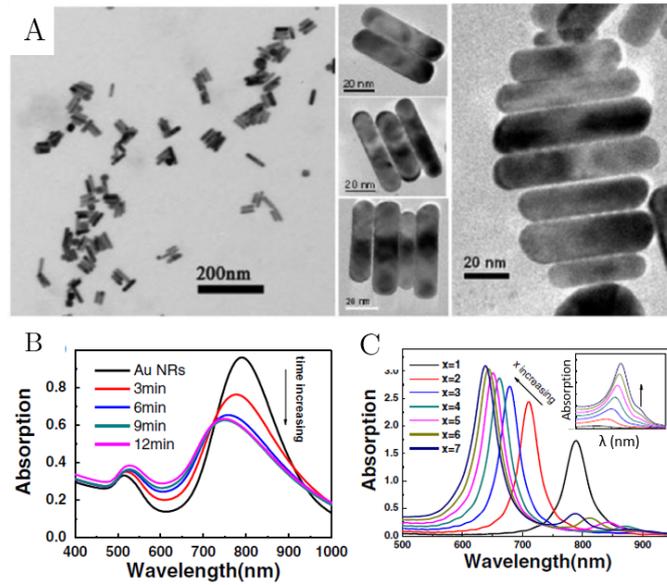
**Figure 1.19** A- Images de microscopie électronique à transmission de bâtonnets d'or assemblés en chaînes. B- Spectres d'extinction expérimentaux obtenus durant la formation de chaînes. C- Spectres simulés de chaînes de nanobâtonnets en fonction du nombre de particules assemblées [42].

Durant la formation des chaînes de particules, la bande plasmonique longitudinale s'élargit et est décalée vers le rouge. Nous retrouvons ici le fait que quand des nanoparticules plasmoniques s'approchent selon un axe, la résonance selon cet axe est décalé vers le rouge (Figure 1.13). L'intensité de la bande plasmonique obtenue durant la formation de l'assemblage est moins intense que ce qui est attendu par les simulations (Figure 1.19-B-C) mais aucune explication n'est fournie.

### Organisation "côte à côte" de nanobâtonnets

Toujours en jouant sur la chimie de surface, les mêmes auteurs ont également décrit l'effet d'une organisation "côte à côte" sur les propriétés optiques (Figure 1.20).

Le rapprochement se fait selon l'axe transverse, donc la longueur d'onde de résonance polarisée parallèlement à cet axe (transverse) est décalée vers le rouge comme pour les dimères. Le



**Figure 1.20** A- Images de microscopie électronique à transmission de bâtonnets d'or assemblés "côte à côte". B- Spectres d'extinction expérimentaux obtenus durant la formation de ces ensembles. C- Spectres simulés de nanobâtonnets "côte à côte" en fonction du nombre de particules assemblées [42].

pic longitudinal est lui décalé vers le bleu. Ces tendances sont en accord avec les simulations numériques [15] même si les intensités expérimentales sont également diminuées.

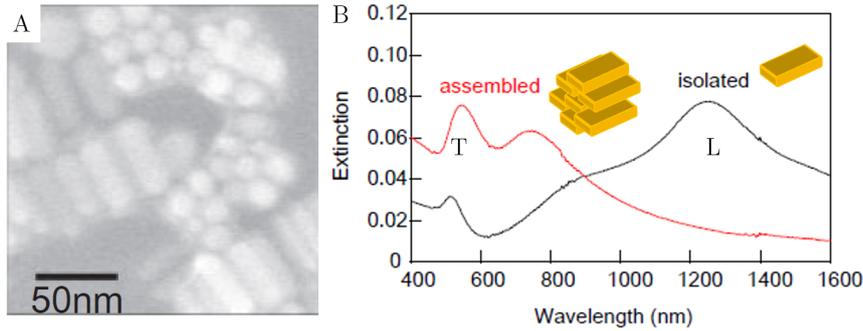
Il est intéressant de noter que peu importe l'organisation des bâtonnets<sup>(8)</sup> la résonance longitudinale est plus sensible que la transverse au couplage (décalage maximal de respectivement 400 nm et 15 nm). Il est possible de comprendre ce résultat par la création d'un dipôle de taille plus grande selon l'axe long que l'axe court créant un couplage plus élevé.

### Fagots hexagonaux

Dans certains cas, pour minimiser le rapport surface / volume les bâtonnets peuvent s'organiser en fagots. Une image de microscopie de bâtonnets en fagots est présentée sur la figure 1.21.

La bande transverse (520 nm) semble peu impactée par l'assemblage tandis que la bande longitudinale est décalée vers le bleu de près de 500 nm. Les auteurs ont simulés la réponse optique de fagots et montrent que plus le nombre de bâtonnets est important plus la bande longitudinale est décalée par rapport à la position initiale.

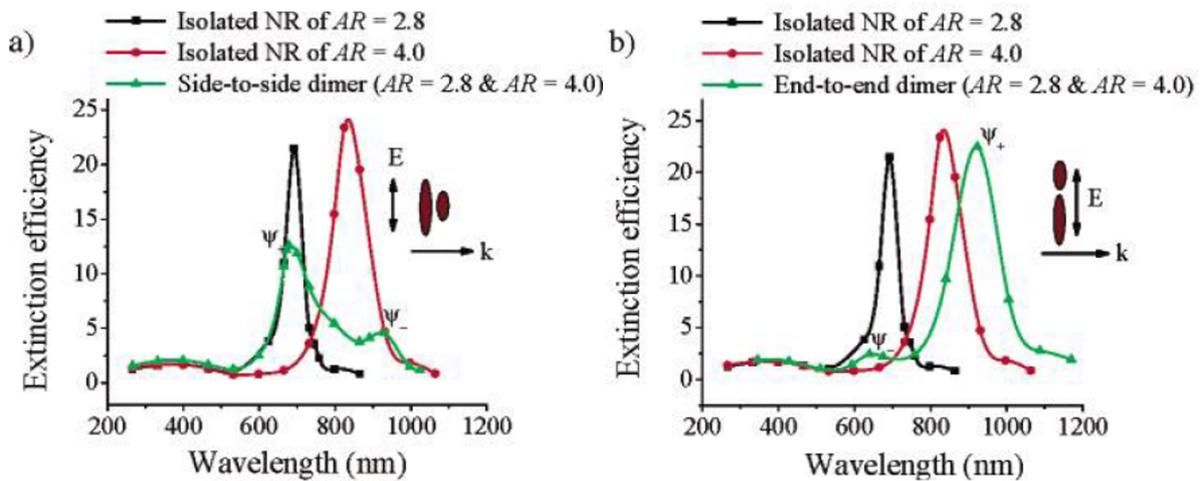
<sup>(8)</sup>"côte à côte" ou en chaînes



**Figure 1.21** A-Image de microscopie électronique en balayage de nanobâtonnets d'or assemblés en fagots. B-Spectres d'extinction avant et après assemblage [43].

### Assemblage et perte d'intensité plasmoniques

Dans les différents exemples d'assemblage de nanobâtonnets d'or présentés ci-dessus, nous avons pu remarquer qu'expérimentalement l'intensité de la résonance plasmonique était parfois inférieure aux attentes des simulations. Cela peut s'expliquer en considérant un modèle de dipôles liants et anti-liants [44]. Lorsque l'assemblage est bien maîtrisé (chaîne parfaite de nanoparticule), les dipôles vont interagir de manière liante (augmentation de l'intensité). Lorsqu'une brisure de la symétrie du système (taille différentes, défauts d'assemblage) a lieu, le couplage anti-symétrique devient permis. Il y a une perte de cohérence entre les oscillations des dipôles ce qui aboutit à un amortissement et une perte de l'intensité plasmonique.



**Figure 1.22** Spectres d'extinction du mode longitudinal en polarisation d'un dimère de deux nanobâtonnets d'or de largeur égale (21 nm) mais rapport d'aspect différent (2,8 et 4,0 respectivement) se touchant en fonction de l'organisation comparé aux spectres des bâtonnets d'or isolés [45]. Dans le cas a), il y a une brisure de symétrie entraînant du couplage anti-liant et une perte de l'intensité éteinte, ce qui n'est pas observé sur la figure b).

En calculant la réponse plasmonique longitudinale d'un dimère hétérogène (deux bâtonnets de longueur différente) en fonction de la configuration, P. Jain montre que lorsque qu'il y a une

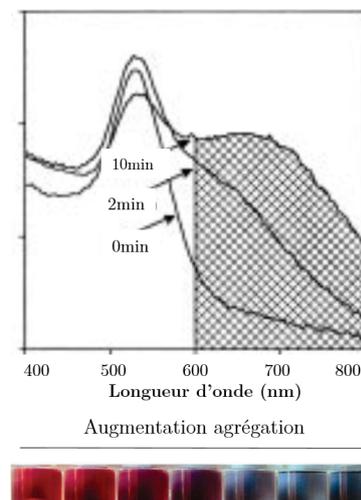
rupture de symétrie (a) et que les bâtonnets se touchent, une baisse d'absorption est observée (Figure 1.22).

## Bilan

Lorsque deux particules se rapprochent, la longueur d'onde de résonance selon l'axe du dimère est décalée vers le rouge de manière exponentielle quand la distance inter-particule diminue. La longueur d'onde de résonance selon l'axe perpendiculaire, est elle, décalée légèrement vers le bleu. L'importance de ce décalage de pic va dépendre du rapport d'aspect de la structure créée et de la distance interparticules. Ces tendances sont conservées pour des lignes de particules. Cependant, lorsque l'on considère des assemblages en solution, il devient plus difficile de discuter quantitativement du changement de fréquence de résonance et surtout des modifications d'intensités qui apparaissent à cause de brisures de symétries difficiles à prédire par les simulations.

### 1.2.4 Effet de l'assemblage aléatoire sur les propriétés optiques

Lorsque les particules sont arrangées de manière aléatoire au sein d'un amas, il est beaucoup plus difficile d'anticiper ou de comprendre les propriétés optiques de l'ensemble car la configuration n'est pas maîtrisée. En effet, les brisures de symétries sont nombreuses et le nombre de particules est un frein aux simulations numériques. Empiriquement, il a été remarqué très vite que la formation d'amas entraîne une apparition de modes plasmoniques à des longueurs d'ondes plus élevées de par le changement de couleur des solutions (du rouge au violet) (Figure 1.23).



**Figure 1.23** Spectre d'extinction d'une suspension de nanoparticules d'or pendant l'agrégation mettant en évidence l'apparition de bande vers 620 nm [46]. Effet de l'agrégation sur la couleur d'une suspension de nanoparticules d'or [47].

L'agrégation des particules est également accompagnée d'un élargissement de la bande plasmonique visible sur la figure 1.23. Il serait intéressant de quantifier la stabilité d'une solution ou la distance moyenne entre particules en analysant son spectre d'extinction. Weisbecker [46] propose d'apprécier la stabilité d'une suspension de nanoparticules d'or ( $\lambda_{\text{résonance}} = 520\text{nm}$ ) en définissant le paramètre de floculation qui est l'intégrale de l'absorption comprise entre 600 et 800 nm. Plus ce paramètre est élevé, plus les particules sont agrégées.

Le sens physique de ce paramètre reste flou, car même si le déplacement de la résonance peut être attribué au couplage et donc à la distance entre particules, il est difficile de rationaliser la baisse d'intensité pour remonter par exemple à une taille d'amas.

La baisse d'intensité observée pourrait également être liée au fait que lorsque qu'une particule est au centre d'un agrégat elle reçoit moins de lumière que si elle était isolée. Son absorption effective sera ainsi limitée. Une autre explication est la perte d'ordre dans l'agrégat entraînant un amortissement de la résonance plasmonique.

### 1.2.5 Applications du couplage plasmonique

Bien que l'évolution du signal plasmonique avec l'agrégation aléatoire ne soit que peu comprise pour le moment, le couplage plasmonique a permis l'émergence de nombreuses applications dont quelques-unes sont détaillées ci-dessous. Pour une liste plus exhaustives, des revues de la littérature sont disponibles [48], [49].

#### *Spectroscopie Raman exaltée*

La Spectroscopie Raman permet de déterminer les modes de vibrations des molécules par la diffusion inélastique de phonons. Les nanoparticules d'or induisent une exaltation locale du champ électromagnétique, si la molécule à détecter se trouve en son voisinage, le signal Raman qui est proportionnel au champ électromagnétique est fortement augmenté [50]. Ainsi, l'augmentation de la diffusion plasmonique liée à l'agrégation permet d'améliorer le signal Raman [51]. Zhong et ses collaborateurs [52] ont étudié les propriétés d'exaltation Raman en fonction de l'agencement de nanobâtonnets d'or. Ils ont montré que l'augmentation du signal Raman dépend fortement de l'organisation et était optimale pour des bâtonnets placés "côte à côte".

#### *Capteurs colorimétriques*

Une modification chimique du milieu peut mener à l'agrégation de nanoparticules d'or causant un changement de couleur visible à l'oeil nu. C'est pour cette propriété intéressante que les nanoparticules d'or sont un matériau de choix pour la détection. En modifiant leur surface judicieusement il est possible de les utiliser pour la détection chimique ou biologique [53]. Les capteurs développés avec des particules organisées collectivement affichent une meilleur sélectivité et sensibilité ainsi qu'une durée de vie plus longue et une gamme de mesure plus large [54].

#### *Autres Applications*

La dépendance de la fréquence plasmon avec la distance entre particules permet par l'acquisition d'un spectre optique d'obtenir la distance entre deux nanoparticules métalliques. En liant deux nanoparticules par une molécule organique il est alors possible d'obtenir la longueur de la molécule on parle d'une "règle nanométrique" [55]. Il a également été possible de moduler la distance entre particules en liant les particules par un polymère agissant comme un ressort, la température pouvant causer une variation de la taille du polymère et donc du plasmon il est possible de réaliser des thermomètres locaux [56].

### 1.2.6 Bilan

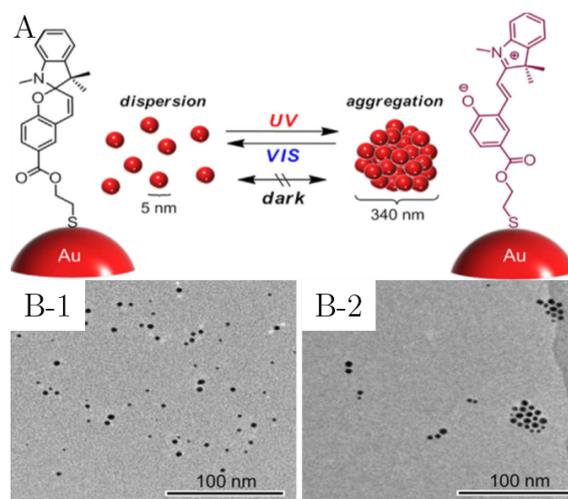
Dans cette partie, nous avons montré qu'il était possible de moduler les propriétés optiques de particules plasmoniques en les organisant. Si l'organisation est ordonnée et parfaitement maîtrisée, seul la fréquence de résonance est impactée. Dans le cas d'une agrégation, l'intensité plasmonique chute et la longueur d'onde de résonance et la largeur sont augmentées.

## 1.3 Modulation active de l'extinction plasmonique

### 1.3.1 Agrégation réversible

Il est possible de tirer profit de cette diminution d'intensité ou des changements de fréquence plasmonique de manière dynamique sous l'action de différents stimuli (Lumière, pH ou encore électrique [57]) [58]. Pour ce faire il est important de maîtriser parfaitement les interactions entre particules décrites par la théorie DLVO (Annexe A) à travers notamment les ligands de surface. Il faut greffer une molécule qui soit à la fois active mais ne mène pas à l'agrégation irréversible.

L'agrégation réversible de nanoparticule d'or sous exposition lumineuse peut être obtenue en utilisant des molécules photo-stimulables comme des azobenzènes ou des spiropyrans. Les formules chimiques de ces familles de molécules sont modifiées spécialement pour favoriser ou non l'agrégation sous leur forme stable et photo-stimulée. Un exemple utilisant des nanoparticules greffées avec une molécule de type spiropyran est présenté sur la figure 1.24 ci-dessous.



**Figure 1.24** A- Modification de la surface d'une nanoparticule d'or après exposition aux UV menant à l'agrégation. B- Images de Microscopie Electronique à Transmission des états dispersés et agrégés correspondants [59].

Sous l'action des UV, un cycle de la molécule de spiropyran s'ouvre modifiant ainsi la réactivité de la surface en créant des charges ponctuelles qui mènent à l'agrégation des particules. Si cette molécule reste à l'abri de la lumière ou sous lumière visible, elle retrouve sa formule chimique initiale et les particules se redispersent.

D'autres groupes se sont également intéressés au greffage de molécule protique dont la forme va varier avec le pH de la solution pour obtenir une agrégation réversible sensible au pH [60].

En utilisant des polymères thermosensibles dont la miscibilité dépend de la température, l'organisation de nanoparticules d'or peut être également modifiée réversiblement avec la température [61].

### 1.3.2 Orientation de nanobâtonnets

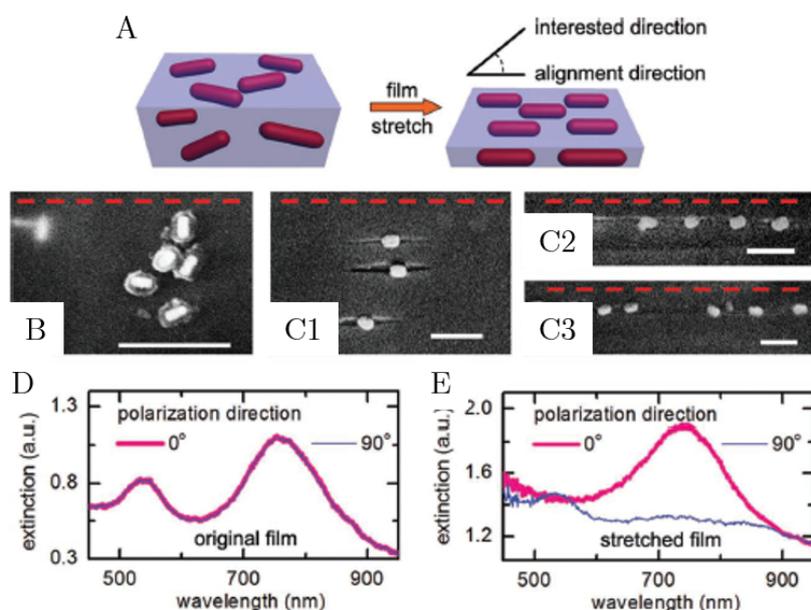
Nous avons vu précédemment que les nanobâtonnets d'or possédaient deux fréquences d'oscillation cohérente des électrons correspondant à leurs deux axes de symétrie (Figure 1.8). Ainsi, en

polarisant la lumière et en modifiant de manière contrôlée l'orientation des bâtonnets il devrait être possible de sélectionner l'un des deux modes d'extinction.

### Sous stimuli mécanique (irréversible)

Pour modifier à l'échelle macroscopique l'orientation de nanobâtonnets d'or S. Liu propose de piéger les bâtonnets dans une matrice polymère puis d'allonger le polymère latéralement ce qui va contraindre le milieu mécaniquement et forcer l'orientation des bâtonnets (Figure 1.25).

Les images de microscopie avant et après élongation montrent bien un alignement des nanoparticules parallèlement à la direction de la contrainte. Cet alignement permet d'obtenir des propriétés optiques qui dépendent de la polarisation (Figure 1.25-E). En modifiant la polarisation de la lumière incidente il est possible de sélectionner le mode d'absorption longitudinal ou transverse.



**Figure 1.25** A- Processus d'alignement de nanobâtonnets d'or dans une matrice PVA sous contrainte mécanique. B et C- Images de microscopie électronique en tranche du film avant et après l'élongation du film, les bâtonnets sont les objets blancs visibles. D et E- Spectres optiques en fonction de la polarisation avant et après l'élongation [62].

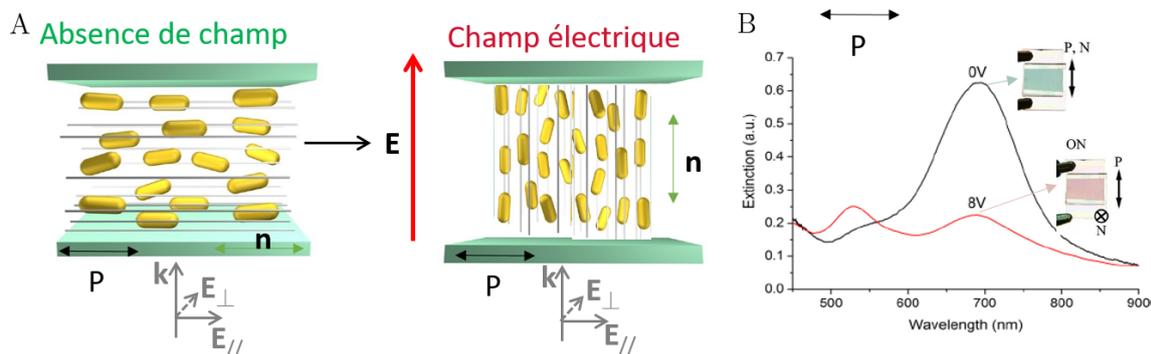
La réversibilité de l'orientation n'est pas mentionnée dans cet article. Cependant, en relaxant les contraintes dans le polymères, en chauffant, il devrait être possible de revenir à l'état initial.

### Sous champ électrique

Le groupe d'Ivan Smalyukh a utilisé une autre stratégie pour piloter de manière réversible l'orientation de nanobâtonnets d'or par rapport à la lumière incidente [2]. Ils sont incorporés à une matrice cristal liquide organique répondant au champ électrique. Le composite est ensuite inséré dans une cellule électro-optique. En maîtrisant la chimie de surface du substrat, il est possible de contraindre l'orientation des cristaux liquides et de diriger les nanoparticules. Dans l'exemple

montré sur la figure 1.26, les bâtonnets et les cristaux liquides sont orientés parallèlement au substrat. Si la lumière est polarisée dans la même direction, le mode longitudinal absorbant vers 700 nm est majoritairement excité (Figure 1.26-B). Visuellement la cellule est donc de la couleur complémentaire du rouge : verte.

En appliquant un champ électrique, les cristaux liquides s'alignent perpendiculairement aux substrats de la cellule et peuvent entraîner avec eux les nanoparticules anisotropes. La suspension devient rose car le mode transverse est sélectionné et a sa bande localisée vers 500 nm.



**Figure 1.26** A- Orientation des nanobâtonnets d'or et des cristaux liquides avant et après application du champ électrique. B- Spectre d'extinction avec une polarisation parallèle à la direction initiale des cristaux liquides avant et après application du champ électrique et photo de la cellule pour apprécier le changement de coloration.

Les avantages de cette technique sont que le champ électrique nécessaire à l'alignement est plutôt faible ( $\approx 8$  V), la réponse est rapide (1 s), et il y a une réversibilité de l'orientation. Ainsi les cristaux liquides semblent une bonne matrice pour tirer profit des propriétés d'absorption anisotropes des nanobâtonnets plasmoniques en sélectionnant, de manière réversible, le mode longitudinal ou transverse.

### 1.3.3 Bilan

La résonance plasmonique peut encore être modulée après synthèse en jouant sur l'orientation ou l'organisation des nanoparticules. Des stimuli extérieurs (Température, Champ électrique...) peuvent être plébiscités pour permettre une modification réversible des propriétés optiques.

Les propriétés plasmonique des nanoparticules métalliques anisotropes dépendent de leur orientation. En orientant les bâtonnets grâce à une matrice cristal liquide, il est possible d'obtenir des propriétés d'extinction dépendant du champ électrique appliqué.

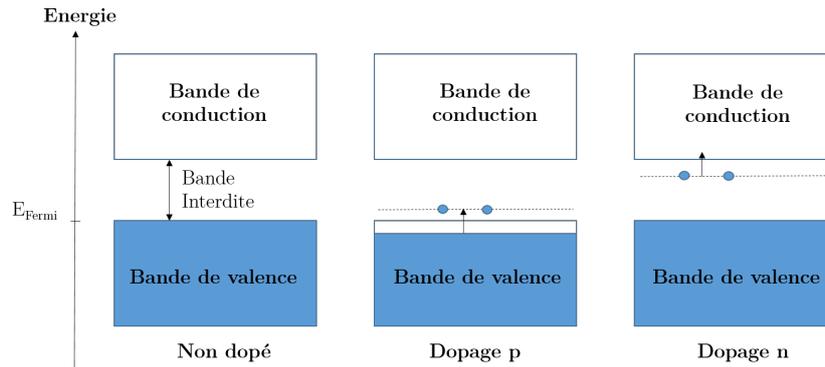
L'organisation des particules en solution et donc les propriétés optiques vont dépendre fortement de la surface des nanoparticules, en y greffant des molécules réagissant au pH, aux UV ou à la température il est possible d'obtenir des variations d'absorption dans le domaine visible du spectre solaire qui peuvent être réversibles.

## 1.4 Propriétés plasmoniques des semi-conducteurs dopés

### 1.4.1 Transition électronique dans les semi-conducteurs

Afin de réduire la fréquence plasmonique du matériau massif exprimée par l'équation 1.30, il est possible de diminuer la densité de porteur de charges et ainsi favoriser l'absorption dans l'infra-rouge en s'intéressant aux semi-conducteurs fortement dopés.

Les semi-conducteurs se distinguent des métaux nobles par une bande de conduction vide. L'énergie de bande interdite permet de quantifier l'écart entre les bandes de valence et de conduction.



**Figure 1.27** Niveaux d'énergie électronique dans des semi-conducteurs non dopés, dopés p et dopés n.

Le dopage des semi-conducteurs est indispensable pour avoir des porteurs de charges libres pouvant rentrer en résonance avec le rayonnement électromagnétique incident. On distingue deux type de dopage : par l'apport de trous (dopage p) ou d'électrons (dopage n). Dans la majorité des cas, la contribution à la polarisabilité des électrons liés subissant des transitions inter-bandes, ne chevauche pas énergétiquement les transitions des électrons libres responsables du plasmon. On peut donc considérer leur contribution à la constante diélectrique constante [63].

### 1.4.2 Effet du dopage sur la fréquence plasmonique

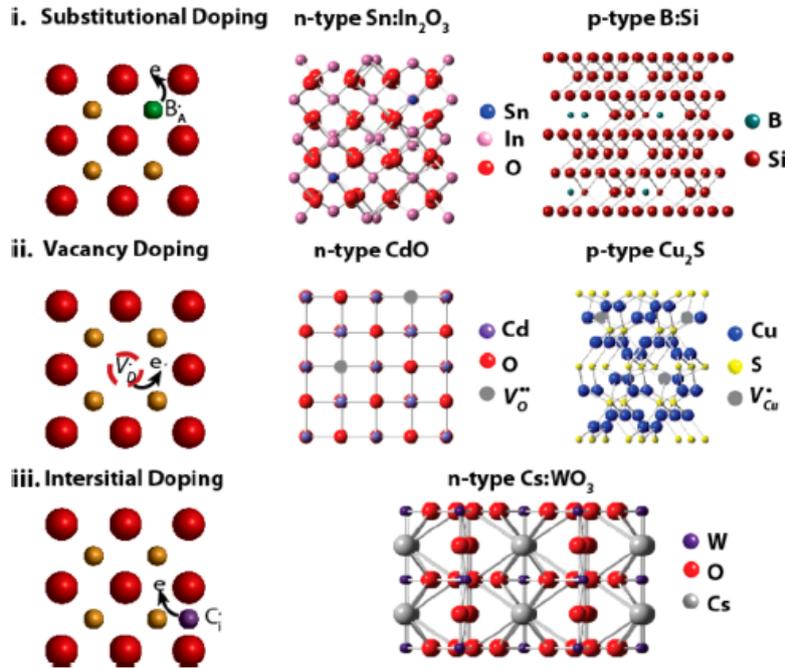
Pour rappel la fréquence plasmonique de volume est définie par :

$$\omega = \sqrt{\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e}} \quad (1.37)$$

avec N la densité de porteurs de charge, e la charge leur charge,  $m_e$  leur masse effective et  $\varepsilon_0$  la constante diélectrique dans le vide.

La quantité de porteurs de charges, par la concentration en dopant, est modulable dans les semi-conducteurs contrairement aux métaux. Des densités de porteurs de charges comprises entre  $10^{18} - 10^{21} \text{cm}^{-3}$  peuvent être obtenues. D'après l'équation plus cette densité est faible, plus l'extinction plasmonique sera éloignée dans les longueurs d'ondes infra-rouges. Trois classes de semi-conducteurs fortement dopés ont été étudiées : les oxydes métalliques [6] [64] [65], les chalcogénures de métaux [66] [67], et semi conducteurs dits "III-V" [68]. Nous nous intéressons majoritairement aux oxydes métalliques, car les chalcogénures de métaux peuvent avoir leur transition interbandes dans le domaine visible, et les semi conducteurs "III-V" absorbent les infra-rouges plus lointains.

Il y a différentes manières de doper une structure (Figure 1.28). Le dopage par substitution permet d'ajouter un porteur de charge libre à la structure. La création de lacune permet d'apporter deux porteurs de charge. Le dopage interstitiel apporte lui un porteur de charge. Le type de dopage va donc permettre d'augmenter plus ou moins la densité d'électrons libres dans le matériau.



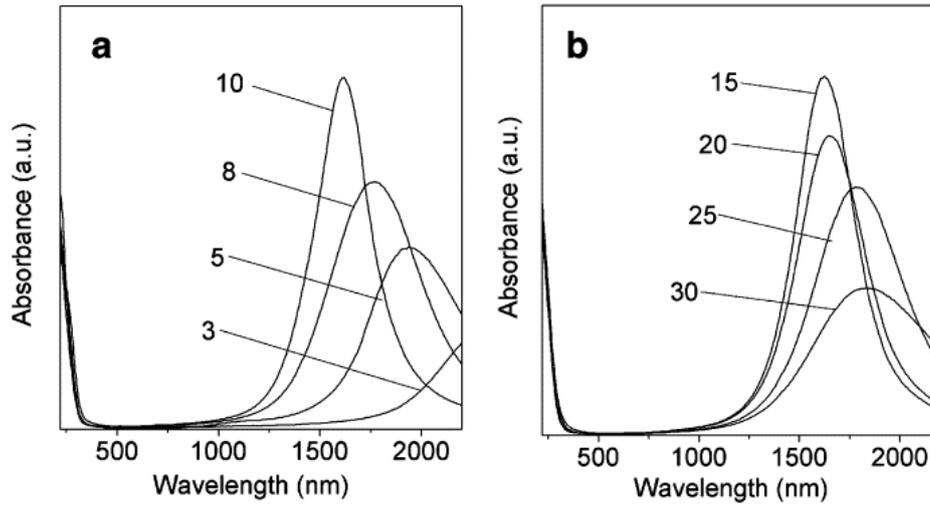
**Figure 1.28** Dopages possibles dans une matrice d'oxyde métallique (Métaux en orange, et oxygènes en rouge). i-par substitution ii- par lacune iii- par dopage interstitiel [19] [69].

Pour les oxydes métalliques comme l'oxyde de tungstène WO<sub>3-x</sub> le dopage est intrinsèque et provient des lacunes d'oxygène. La quantité de lacunes peut être modifiée avec la pression en oxygène. Les chalcogénures de métaux comme Cu<sub>2-x</sub>S sont dopés avec des trous et comportent des lacunes de cuivre dont la quantité est contrôlable par oxydation/réduction ou échange cationique.

Le dopage aliovalent dans l'ITO Sn :In<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub> est obtenu par substitution ou dopage interstitiel. En fonction des niveaux d'énergie du système, les porteurs de charges peuvent être compensés ou participer activement à la résonance plasmonique (Figure 1.29).

A quantité d'oxygène constante et pour des densités d'étain inférieures à 10%, la fréquence plasmonique augmente avec le taux de dopage causant un décalage vers le bleu de la bande plasmonique et une augmentation de son intensité. Le dopage par substitution permet alors d'augmenter la densité de porteur de charge (régime extrinsèque). Passé une certaine concentration, les ions étain vont réagir avec les lacunes d'oxygènes et former des complexes localisés. La densité de lacune d'oxygène active diminue et donc la fréquence plasmonique est réduite. Ce régime dit de compensation se traduit par un décalage vers le rouge de la bande plasmonique et une réduction de son intensité quand le dopage en étain augmente (Figure 1.29-b). La répartition des dopants au sein de la nanoparticule va également avoir un impact sur la fréquence plasmon [71]<sup>(9)</sup>.

<sup>(9)</sup>Les auteurs montrent que les impuretés de surfaces dans les nanoparticules d'indium dopé étain créent une



**Figure 1.29** Spectres d'extinction de nanoparticules d'oxyde d'indium en fonction du dopage en étain [70]. a- Entre 3 et 10% de dopage en étain, la densité de porteur de charges libres augmente, l'intensité plasmonique augmente et la longueur d'onde de résonance est décalée vers le bleu. b- Au dessus de 15 % les charges ajoutées sont piégées dans la matrice par les lacunes d'oxygènes, les effets opposés sont observés.

### 1.4.3 Effet de la nature sur la fréquence plasmonique - Sélectivité dans le proche infra-rouge

Les semi-conducteurs, avec leur densité de porteurs inférieurs aux métaux absorbent donc dans l'infra-rouge. Sur la figure 1.5, il est possible de voir l'influence de la nature des oxydes fortement dopés sur l'absorption plasmonique et leur recouvrement avec le spectre solaire.

Dans le cadre de cette thèse nous souhaiterions utiliser des nanoparticules plasmoniques qui absorbent sélectivement la partie infra-rouge du spectre solaire en vue d'aboutir à des applications pour le vitrage.

Les paramètres couramment calculés pour quantifier l'absorption de la lumière solaire d'un système sont la transmission lumineuse et la transmission infra rouge. La transmission lumineuse est définie comme la fraction d'énergie solaire visible transmise. Il s'agit de la convolution du spectre de transmission de l'échantillon ( $T(\lambda)$ ) avec le spectre solaire ( $S(\lambda)$ ) divisé par "l'énergie solaire" totale émise dans le domaine visible (équation 2.7). La transmission infra-rouge totale est définie de manière analogue en changeant les bornes d'intégration par l'équation 2.8. <sup>(10)</sup>

$$\text{Transmission Lumineuse} = \frac{\int_{380}^{780} S(\lambda)T(\lambda)d\lambda}{\int_{380}^{780} S(\lambda)d\lambda} \quad (1.38)$$

$$\text{Transmission Infrarouge} = \frac{\int_{780}^{3000} S(\lambda)T(\lambda)d\lambda}{\int_{780}^{3000} S(\lambda)d\lambda} \quad (1.39)$$

---

anisotropie du pic plasmonique qui s'élargit vers les grandes longueurs d'onde. Cette élargissement asymétrique peut disparaître en ajoutant des dopants à la surface des nanoparticules.

<sup>(10)</sup>L'influence du spectre de réception de l'oeil est ici négligée car il n'a que peu d'influence dans le domaine visible et aucune dans l'infra-rouge.

Pour quantifier la sélectivité de l'absorption dans l'infrarouge et discriminer les systèmes absorbant dans le domaine visible, X. Zeng et al [72] proposent de définir un paramètre valant 1 si le système absorbe totalement les longueurs d'ondes infrarouges émises par le soleil et pas du tout la lumière visible et 0 si la lumière visible est absorbée totalement mais pas les infrarouges (équation 1.40).

$$\text{Sélectivité} = \frac{1}{2}(1 + TL - TIR) \quad (1.40)$$

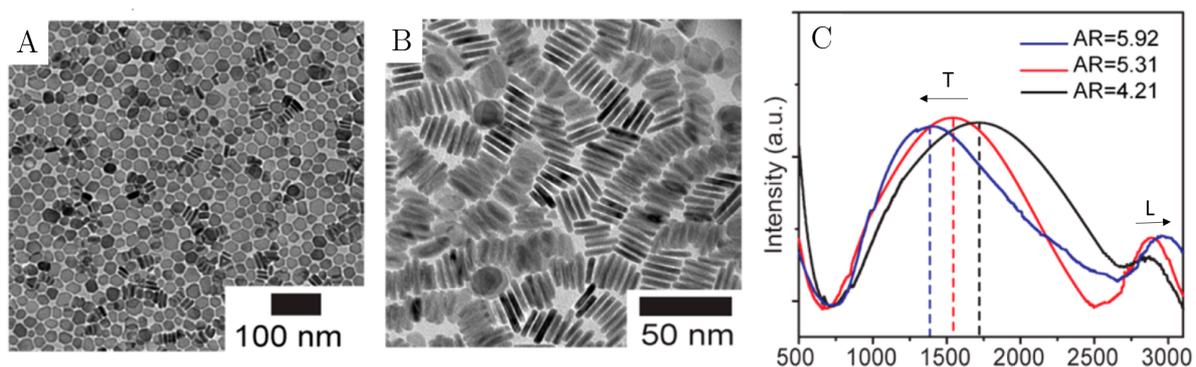
Ils comparent plusieurs systèmes absorbant les infrarouges  $Cs_xWO_{3-\delta}$ ,  $WO_{3-x}$  et les nanoparticules d'oxyde d'indium dopé étain. Ils obtiennent une meilleure sélectivité pour les nanoparticules de  $Cs_xWO_{3-\delta}$  que pour les autres systèmes (respectivement 0,75 vs 0,6 et 0,43).

#### 1.4.4 Effet de la structure sur la fréquence plasmonique

Contrairement à la synthèse des nanoparticules métalliques qui est très aboutie, la synthèse colloïdale des semi-conducteurs fortement dopés est en voie de développement. Il est encore difficile de comprendre parfaitement les mécanismes de synthèse de ces systèmes et donc de maîtriser parfaitement la taille ou la forme des particules obtenues. En effet les processus de croissances cristallines réalisés dans des solvants à haut point d'ébullition sont très sensibles aux agents facettant présents, aux considérations cinétiques de décomposition des précurseurs, aux variations de températures. Plus de détails sur ces enjeux de synthèse sont disponibles dans les revues de A. Agrawal et J. Heuer [69] [73].

##### *Effet de la forme*

Quelques travaux montrent que tout comme les nanoparticules métalliques la forme influence les propriétés plasmoniques des semi conducteurs [64] [74] [75]. Un exemple pour des plaquettes de chalcogénures de cuivre est présenté en figure 1.30.

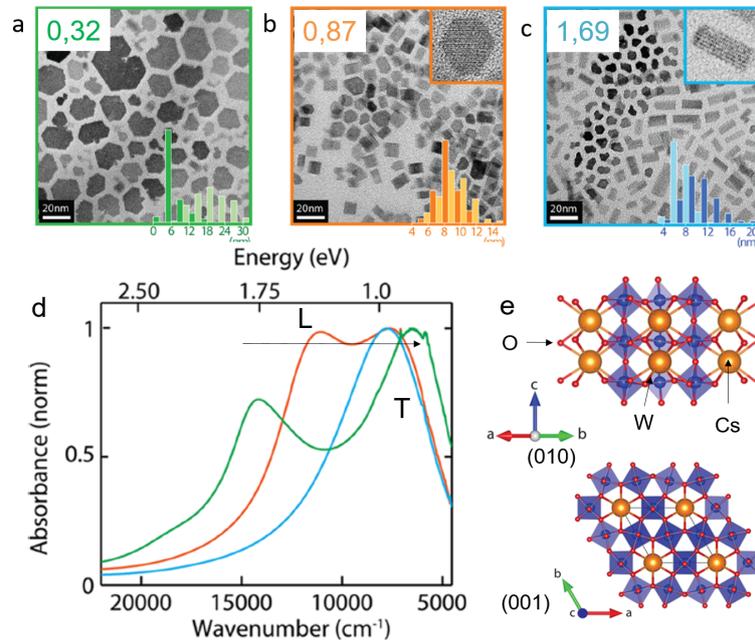


**Figure 1.30** A et B- Images de microscopie électronique à balayage de plaquettes de  $Cu_{7.4}S_4$  (A-B). C- Spectres d'extinctions des plaquettes en fonction de leur rapport d'aspect et attribution des modes transverse et longitudinaux. [76]

En s'aidant de simulation, les auteurs attribuent la bande vers 1500 nm à la résonance transverse et la bande vers 3000 nm à la résonance longitudinale. Cette dernière est moins intense que la résonance transverse contrairement à ce qui a été observé pour les nanoparticules métalliques.

La bande transverse se décale vers le bleu avec l'augmentation du rapport d'aspect, et la bande longitudinale vers le rouge, ce qui est en adéquation avec les résultats obtenus pour l'or.

Un autre système anisotrope intéressant de la littérature est le bronze de tungstène hexagonal dopé césium présenté sur la figure 1.31.



**Figure 1.31** Images de microscopie électronique à transmission de nanoparticules d'oxydes de tungstène dopé césium de différent rapport d'aspect (a-0,32, b-0,87, c-1,69) et spectres d'extinction correspondants (d), et maille cristalline des particules synthétisées (e) [77].

Les propriétés optiques de ces particules ont été mesurées pour différents rapports d'aspect. Une bande d'absorption est commune aux trois échantillons aux alentours de 1 eV et correspond selon les auteurs à l'oscillation des électrons selon l'axe transverse, hexagonal, des nanoparticules. L'autre pic correspondrait à la bande longitudinale, et va se décaler vers les basses énergies avec l'augmentation du rapport d'aspect. Les attributions des pics sont plus claires que l'exemple précédent.

#### *Effet de la maille cristalline*

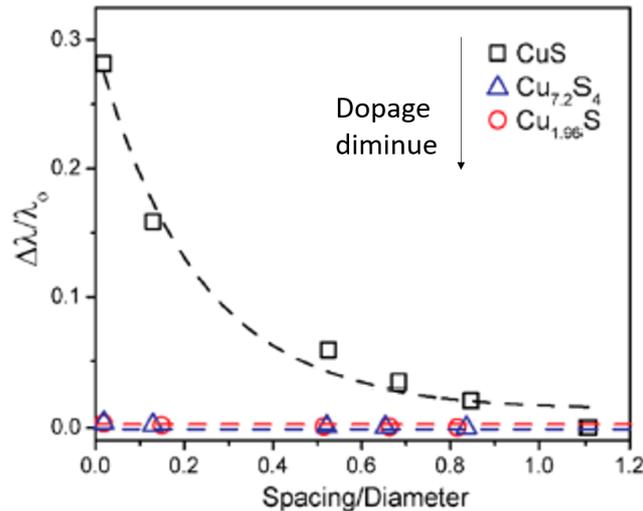
Contrairement aux nanoparticules d'or, pour un rapport d'aspect proche de 1, il y a une division des bandes longitudinales et transverses qui sont à des positions différentes. Les auteurs expliquent cette différence par une anisotropie de la maille cristalline provoquant une anisotropie de la constante diélectrique et donc une fréquence de résonance dépendante de l'axe considéré. Cet effet n'a jamais été observé pour les métaux.

### 1.4.5 Effet de l'assemblage et de l'orientation sur les propriétés optiques

#### Couplage et semi-conducteurs plasmoniques

L'assemblage de nanoparticules métalliques a permis de mettre en évidence des interactions de couplage modulant les propriétés optiques et aboutissant à de nombreuses applications. Les études sur les interactions interparticules dans les semi-conducteurs plasmoniques sont beaucoup plus limitées. En 2014, S. Hsu et all montrent que la fréquence de résonance plasmonique peut

dépendre de la distance moyenne entre particules (Figure 1.32). Ils montrent donc qu'il y a un couplage entre particules.



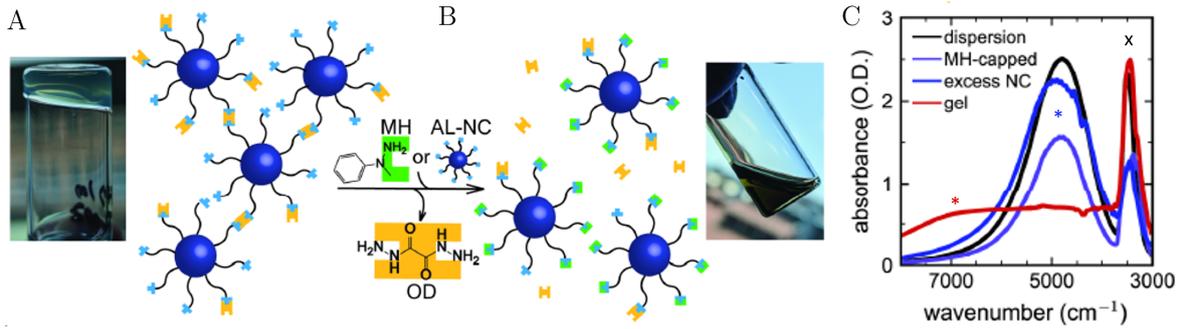
**Figure 1.32** Effet de la distance inter-particules (normalisée par la taille) sur le décalage de la fréquence de résonance plasmonique pour des chalcogénures de cuivre avec différents dopages en lacunes de cuivre [76].

Pour un taux de lacunes de cuivre élevé, la fréquence de résonance augmente exponentiellement quand la distance moyenne entre particules diminue selon une loi analogue à ce qui avait été observé pour les particules métalliques dans l'équation 1.36. Cependant, si la quantité de cuivre augmente, la densité de trou diminue et il n'est plus observé de couplage entre les nanoparticules. L'existence du couplage plasmonique entre semi-conducteurs semble donc conditionné à la densité de porteurs de charge.

D'autres travaux montrent le développement de détecteurs infra-rouges basés sur la modulation des propriétés optiques avec le couplage plasmonique entre nanoparticules semi-conductrices [78] [79]. Ces détecteurs présentent notamment l'avantage de pouvoir détecter une agrégation des particules et également des échanges cationiques.

Plus récemment, D. Miliron et ses collaborateurs ont observé des effets de couplage dans des nanoparticules d'oxyde d'indium dopé étain. Ils ont travaillé sur l'assemblage et le désassemblage de ces nanoparticules par l'utilisation d'un gel dont le principe est détaillé sur la figure 1.33.

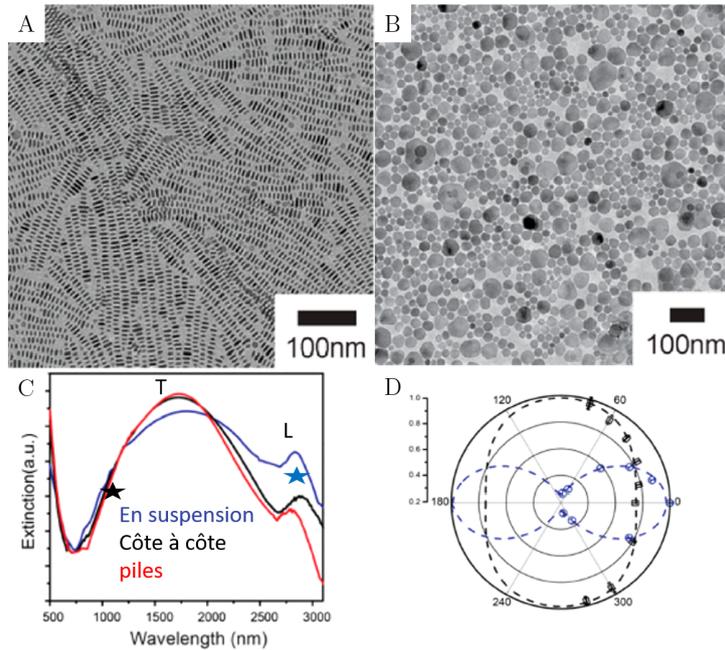
Par un contrôle précis de la chimie de surface, ils font réagir les ligands de surface avec un liant ajouté à la solution. Un réseau gélifié de particules se forme et les propriétés optiques sont modulées à cause du couplage entre particules. Cette organisation est réversible en modifiant le rapport nanoparticules/liants, par ajout de ligands ou de particules qui vient modifier l'équilibre. Ce changement d'organisation s'accompagne d'une modulation de 70 % de l'absorption plasmonique.



**Figure 1.33** Suspension de nanoparticules d’oxyde d’étain dopé indium A- en gel B- en solution. C- Spectre optiques en fonction de l’état de la solution [80]. Les étoiles représentent la position du pic plasmonique, et la croix un pic indésiré de la cuvette.

**Dépendance en polarisation de la résonance plasmonique dans les semi-conducteurs**

Les synthèses de nanoparticules plasmoniques semi-conductrices anisotropes décrites dans la littérature sont peu nombreuses. A notre connaissance, seul la publication de S. Hsu [76] s’intéresse expérimentalement à l’impact de l’orientation de nanoparticules anisotropes de semi-conducteurs sur les propriétés plasmoniques.



**Figure 1.34** Image de microscopie électronique à balaye de films de  $Cu_{1.7}S$  en assemblage "côte à côte"(A) ou en pile (B). C- Spectres d’absorbance des films en fonction de l’assemblage comparé au spectre mesuré en solution colloïdale et effet de la polarisation sur les intensités mesurées à  $\lambda=1232$  nm  $\lambda=2895$  nm (positions repérées par des étoiles).

Ils synthétisent des nanodisques de  $Cu_{1.7}S$  de rapport d’aspect 5 qu’ils déposent sur un substrat de manière à obtenir des assemblages "côte à côte" ou en pile (Figure 1.34). La configuration des

particules déposées parallèlement ou perpendiculairement au substrat peut mettre en évidence une éventuelle absorption anisotrope. L'agencement en pile pourrait permettre d'isoler l'absorption transverse, tandis que l'agencement "côte à côte" devrait voir son absorption modulée par la polarisation pour sélectionner le mode longitudinal ou transverse.

Malgré un assemblage régulier des particules, l'effet de l'orientation des particules sur les spectres optiques de la figure 1.34 reste très limité. Les auteurs essayent de montrer l'effet de la polarisation sur le spectre optique d'une couche de plaquettes organisées "côte à côte" en relevant l'intensité en fonction de la polarisation aux deux positions repérées par des étoiles. Cependant, les longueurs d'ondes semblent avoir été sélectionnées de manière arbitraires et contestables, ( $\lambda = 1232$  nm ne correspond pas à la position exacte du pic transverse). De plus l'effet de la polarisation sur l'intensité est visible uniquement à une longueur d'onde.

Ainsi à l'heure actuelle, la dépendance en polarisation de l'extinction plasmonique dans les semi-conducteurs anisotropes n'a pas été montrée de manière claire.

### 1.4.6 Bilan

Il est intéressant de comparer les nanoparticules de semi-conducteurs fortement dopés au système modèle des nanoparticules d'or. Les observations réalisées sur les nanoparticules métalliques semblent être valables pour les semi-conducteurs mais quelques spécificités subsistent.

La composition des nanoparticules va modifier la constante diélectrique du matériau et donc la résonance des porteurs de charges. La richesse des compositions possibles semble cependant plus riche que pour les métaux de par la quantité importantes d'éléments à combiner. La forme des particules peu également modifier la résonance. De plus l'absorption plasmonique dans les nanoparticules semi-conductrice semble affectée par l'environnement et les particules voisines.

Les semi-conducteurs présentent de nouvelles possibilités par rapport à leurs homologues métalliques. L'absorption et diffusion plasmonique de ces matériaux est centrée uniquement dans l'infra-rouge. Ce qui donner lieu au développement d'applications pour le contrôle solaire ou pour le secteur biomédical [81]. La phase cristalline est un nouveau levier pour modifier l'extinction plasmonique [82]. Le dopage est également une manière supplémentaire pour changer la fréquence de résonance (type, quantité, répartition). L'état des défauts est de plus modifiable notamment par photochimie [83] ou électrochimie [84].

## 1.5 Problématique

A l'heure actuelle, les études sur les semi-conducteurs se concentrent principalement sur leur principale singularité : la possibilité de modifier le matériau à travers la maîtrise du dopage. Cependant, les effets de la forme ou encore de l'environnement et du couplage sur les propriétés plasmoniques sont encore peu étudiés. Nous essayerons de comprendre quel est l'effet de l'assemblage de nanoparticules semi-conductrices sur leurs propriétés optiques.

Nous décidons de travailler sur des nanoparticules de  $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$  puisqu'il s'agit à l'heure actuelle d'un des systèmes les plus sélectifs pour contrôler l'absorption dans le proche infra-rouge sans modifier l'absorption dans le domaine visible. De plus les nanoparticules de bronze de tungstène dopé césium ont une anisotropie de maille cristalline qui facilite la synthèse de particules anisotropes notamment susceptibles de s'organiser. L'organisation orientée des particules pourrait prouver l'anisotropie des propriétés optiques. Nous chercherons tout d'abord à bien disperser les particules pour avoir un état de référence propre des propriétés d'absorption de particules individuelles. Nous comparerons ce système et son efficacité d'absorption aux autres

systèmes plasmoniques référencés dans la littérature. Dans un second temps, nous chercherons à comprendre comment l'agrégation ou l'assemblage permet de moduler l'extinction plasmonique. Cette étude est intéressante, car la nature plasmonique des particules de  $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$  est un sujet de controverse, et une modification des propriétés avec l'assemblage permettrait de montrer le caractère plasmonique de l'absorption dans l'infra-rouge. De plus, l'étude du couplage et des propriétés anisotropes pour des semi-conducteurs plasmoniques est très peu exploré dans la littérature. Nous ne pouvons pas affirmer au regard de la littérature que l'assemblage des particules de  $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$  va générer les mêmes modulations que ce qu'il se passe pour les nanoparticules métalliques. Une matrice cristal liquide sera ensuite utilisée pour organiser les particules, si possible de manière active, et ainsi modifier leurs propriétés. Cet axe est encore assez peu développé même pour les particules métalliques et pourrait permettre d'orienter nos bâtonnets pour prouver la dépendance en polarisation de leur spectre d'absorption. Nous explorerons également la possibilité d'utiliser la combinaison des nanoparticules de  $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$  avec des cristaux liquides pour développer des verres actifs dans l'infra-rouge.

D'où la nouveauté de mon travail de thèse portant sur la maîtrise dynamique ou non du spectre d'absorption des nanocristaux de  $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$  et son recouvrement avec le spectre solaire par orientation et assemblage.

## 1.6 Éléments de contexte

Cette thèse a été réalisée grâce à un financement cifre de Saint-Gobain entre le laboratoire "Physique de la Matière Condensée" (PMC) de l'École Polytechnique et le laboratoire mixte entre Saint Gobain et le CNRS "Surface du Verre et Interface" (SVI).

Les oxydes de tungstène dopés césium, sont un des systèmes les plus prometteurs pour les applications en contrôle infra-rouge et suscitent donc l'intérêt de Saint-Gobain. La synthèse de nanocristaux anisotrope de  $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$  a ouvert la voie à l'étude de l'influence du rapport d'aspect sur les propriétés plasmoniques de semi-conducteurs. Suite à son postdoctorat Jongwook Kim a transféré cette synthèse au laboratoire Physique de la Matière Condensée de l'école Polytechnique .

Dès 2017, Yannis Cheref a développé durant sa thèse la synthèse colloïdale de ces nanocristaux au laboratoire. Il a cherché à comprendre la synthèse de ces composés, maîtriser la pureté de la phase obtenue et à maximiser l'anisotropie des particules obtenues. La maîtrise du rapport d'aspect des particules synthétisées permet notamment de moduler les fréquences de résonance et notamment le recouvrement avec le spectre solaire.

Un financement de l'agence nationale de la recherche a été obtenu en 2018 en collaboration entre (PMC), (SVI) et le Centre de Recherche Paul Pascal de Bordeaux (CRPP). Un des buts de cette collaboration était la compréhension des propriétés d'absorption des nanoparticules de  $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$  . Pour ce faire, nous avons étroitement collaboré avec Florian Lochon (CRPP) qui a durant sa thèse débutée en 2019 et a notamment modélisé les propriétés optiques de nos nanoparticules. Cette collaboration a également permis d'évaluer la possibilité d'incorporer ces nanocristaux dans une matrice cristal liquide pour tendre vers des applications de vitrages actifs dans le domaine infra-rouge. L'étude de système actifs basés sur des cristaux liquides étant une des thématiques du laboratoire SVI, nous avons travaillé avec Giuseppe Boniello durant son postdoctorat.



## Chapitre 2

# Synthèse de nanoparticules de $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$ et propriétés optiques de particules dispersées

Ce deuxième chapitre s'intéresse à la synthèse colloïdale de nanoparticules de  $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$  et la caractérisation de leurs propriétés optiques. La modification des paramètres de synthèse et des précurseurs permet d'obtenir des particules de rapport d'aspect et de dopage différents, ce qui permet de modifier la résonance plasmonique. Nous discuterons de la reproductibilité des protocoles de synthèse proposés ainsi que de l'augmentation des quantités synthétisées pour faciliter les caractérisations ultérieures. Le lien entre morphologie des particules et propriétés optiques n'est pas évident, en effet les particules après synthèse ne sont pas stables et les propriétés optiques en sont altérées. La fonctionnalisation des particules est donc une étape indispensable pour quantifier les propriétés de particules isolées. Nous proposons plusieurs protocoles pour stabiliser les particules : en solvant apolaire ou en solvant polaire. Finalement, nous terminerons ce chapitre en quantifiant l'effet du rapport d'aspect sur les propriétés optiques : la sélectivité de l'absorption dans l'infra-rouge de l'absorption ainsi que le coefficient d'extinction. Il est important de tenir compte de tous ces paramètres afin de tendre vers des applications en contrôle solaire.

### Sommaire du chapitre

---

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>2.1</b> | <b>Nanocristaux de bronze de tungstène dopés césium <math>\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}</math></b>    | <b>41</b> |
| 2.1.1      | État de l'art sur la synthèse   | 41        |
| 2.1.2      | Choix de la synthèse  | 42        |
| 2.1.3      | Contrôle de la structure cristalline  | 42        |
| <b>2.2</b> | <b>Contrôle de la morphologie et du rapport d'aspect des particules</b>                                 | <b>43</b> |
| 2.2.1      | Plaquettes de rapport d'aspect entre 0,4 et 0,8   | 43        |
| 2.2.2      | Bâtonnets de rapport d'aspect compris entre 1,6 et 2,6  | 46        |
| 2.2.3      | Optimisation du rapport Cs/W et de la concentration pour l'obtention de Bâtonnets de rapport d'aspect 3 | 47        |
| 2.2.4      | Bâtonnets de rapport d'aspect 4,5   | 49        |
| 2.2.5      | Bilan   | 49        |
| <b>2.3</b> | <b>Fonctionnalisation de surface</b>  | <b>50</b> |
| 2.3.1      | Stabilité colloïdale  | 50        |

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| 2.3.2      | Stabilisation des particules dans l'éthanol ou le chloroforme par greffage de PEG-Silane . . . . . | 53        |
| 2.3.3      | Stabilisation des particules en milieu apolaire par greffage de DMOAP . . . . .                    | 57        |
| 2.3.4      | Bilan - Effet de la fonctionnalisation sur les propriétés optiques . . . . .                       | 61        |
| <b>2.4</b> | <b>Quantification des propriétés optiques . . . . .</b>  | <b>62</b> |
| 2.4.1      | Effet du rapport d'aspect sur la position des pics . . . . .                                       | 62        |
| 2.4.2      | Coefficients d'extinction des nanocristaux de $Cs_xWO_{3-\delta}$ bien dispersés . . . . .         | 66        |
| 2.4.3      | Sélectivité de l'absorption pour des applications en contrôle solaire . . . . .                    | 68        |
| <b>2.5</b> | <b>Conclusion . . . . .</b>  | <b>73</b> |

---

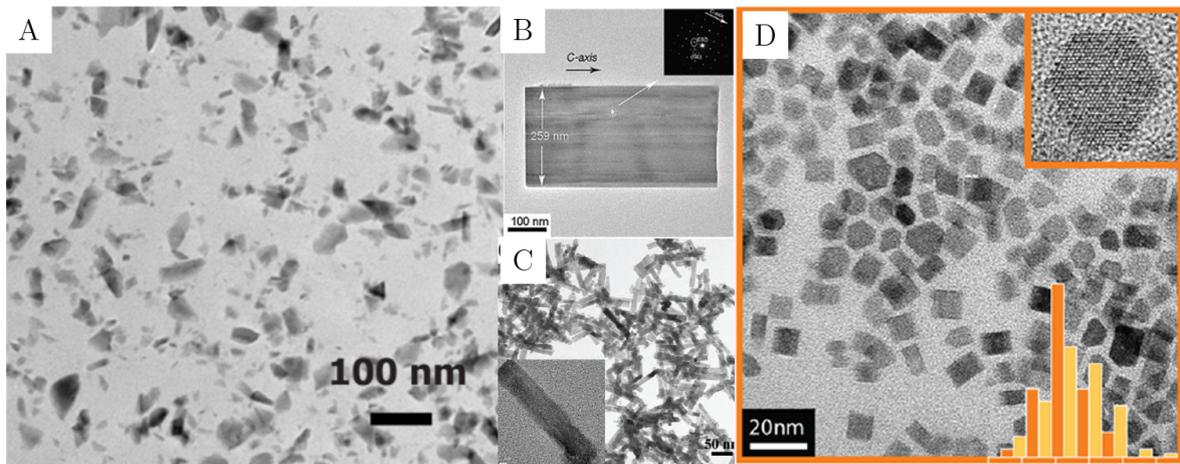
## 2.1 Nanocristaux de bronze de tungstène dopés césium $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$

### 2.1.1 État de l'art sur la synthèse

La synthèse de nanocristaux de  $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$  de structure cristalline bronze de tungstène hexagonale, a déjà été partiellement étudiée dans la littérature. Trois voies de synthèse de cette phase se distinguent :

- Synthèse par voie solide
- Synthèse hydrothermale ou solvothermale
- Synthèse par décomposition thermique dans un solvant à haut point d'ébullition

Des images de microscopie électronique à transmission des particules obtenues à l'issue de ces différents types de synthèse sont présentées sur la figure 2.1.



**Figure 2.1** Images de microscopie électronique à transmission de nanoparticules d'oxydes de tungstène dopé césium en fonction de la méthode de synthèse. A- Voie solide après broyage [85] B et C- Synthèse solvothermale [86] D- Synthèse par injection à chaud des précurseurs dans un solvant à haut point d'ébullition [77].

La première voie de synthèse à l'état solide, initialement proposée par Magnéli [87] consiste à broyer les précurseurs afin de maximiser la surface spécifique de chaque grain puis de les chauffer à haute température (typiquement entre 700 et 1200°C) pour faire diffuser les espèces et obtenir le composé souhaité. Une fois la phase voulue synthétisée, il est possible de la broyer pour obtenir des particules plus fines. Le contrôle sur la forme ou même la taille des particules est très limité. Les particules obtenues sont souvent polycristallines.

Les synthèses dites hydro ou solvothermales, selon qu'elles se fassent en milieu aqueux ou non, se réalisent en enceinte fermée sous pression à une température supérieure à la température d'ébullition du solvant. Les synthèses de tungstates par voie hydrothermales sont assez répandues. Elles permettent l'obtention de particules de tailles et de morphologies assez diverses et relativement contrôlées. De plus, elles sont en général assez faciles à mettre en œuvre et permettent d'obtenir une quantité importante de produit.

La synthèse de nanocristaux par dégradation thermique rapide des précurseur est plus récente et a émergé dans les années 1990 [88]. Les réactifs sont mis en présence à haute température ( $\approx 300^\circ\text{C}$ ) dans un solvant à haut point d'ébullition, ce qui permet une décomposition rapide des

précurseurs organométalliques. Les nucléi vont croître tous en même temps. Les nanoparticules obtenues ont donc une bonne homogénéité en taille et sont monocristallines.

### 2.1.2 Choix de la synthèse

Nous choisissons de synthétiser les nanocristaux de  $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$  par décomposition thermique des précurseurs dans un solvant à haut point d'ébullition en nous basant sur les travaux de J. Kim et al [77]. Ce type de synthèse permet notamment de contrôler facilement l'atmosphère de la réaction.

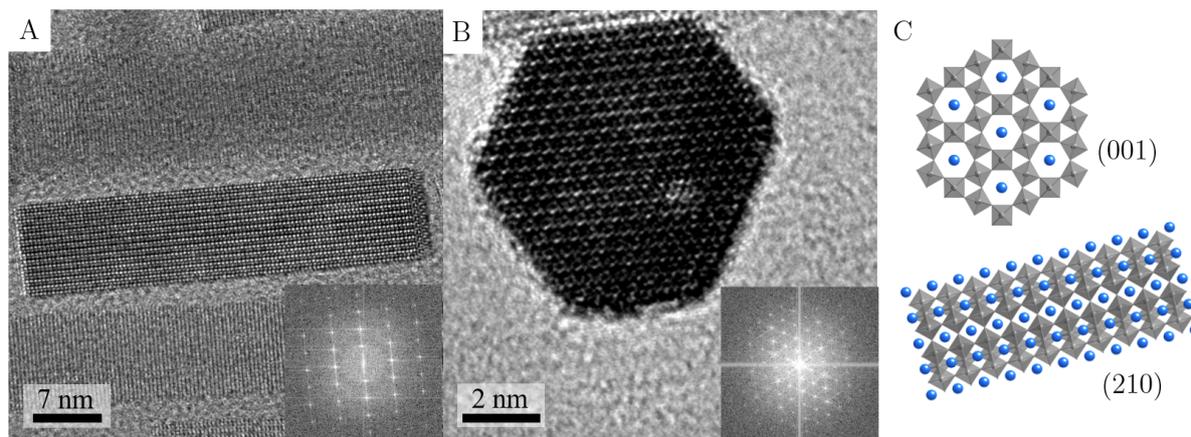
Nous la réalisons sous gaz inerte ( $\text{N}_2$ ) grâce à l'utilisation d'une rampe de Schlenk afin de favoriser l'apparition de lacunes d'oxygène pouvant participer à la résonance plasmonique. Nous décidons de simplifier le mélange de solvant initialement présenté dans la littérature (oleylamine et acide oléique) et d'utiliser uniquement de l'acide oléique pour diminuer le nombre de paramètres. En faisant varier le type de chauffe (directe ou par injection à chaud), le type de précurseur, leur quantité, leur concentration nous obtenons des particules de différents rapports d'aspect de 0,4 à 4,6. L'obtention de particules de différentes tailles et rapports d'aspect peut permettre de moduler les propriétés optiques de façon analogue à ce qui a été étudié pour l'or [26]. Les détails des protocoles de synthèses et de caractérisations sont présentés dans l'annexe B.1.

La majorité des protocoles décrits ont été initiés dans le cadre de la thèse de Yannis Cheref. Durant ma thèse, nous avons surtout travaillé à l'augmentation des quantités synthétisées (de 15 mg initialement à 175 mg). Cette étape est importante car elle permet de travailler sur des lots identiques lors des caractérisations avec des techniques consommatrices en particules (comme l'analyse élémentaire qui requiert  $\approx 15$  mg). Nous avons également exploré la synthèse de bâtonnets plus grands ( $L \approx 80$  nm) que ce qui a été obtenu jusqu'à présent ( $L \approx 40$  nm). Nous présentons ici quel est l'impact des différents protocoles de synthèse sur la taille des particules obtenues et leur structure.

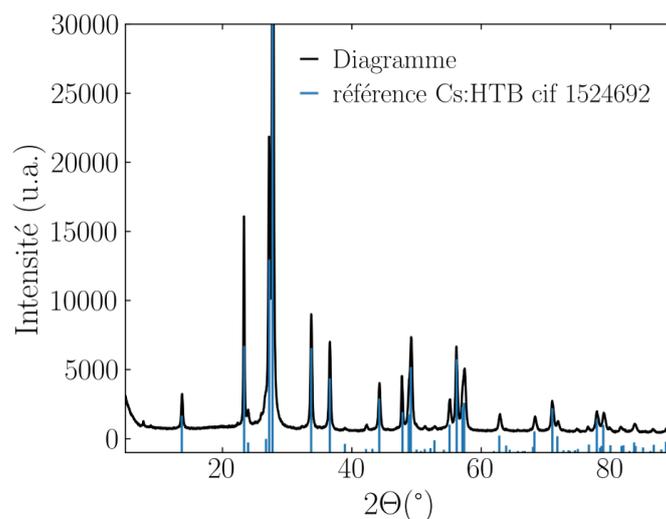
### 2.1.3 Contrôle de la structure cristalline

Des images de particules obtenues au Microscope électronique à Transmission (MET) haute résolution sont présentées sur la figure 2.2. L'image A montre un nanobâtonnet couché sur la grille de carbone, la résolution de l'image permet de visualiser les successions d'atomes de tungstène et de césium orientés selon le plan (210) de la maille cristalline bronze de tungstène hexagonale dopé césium (Cs-HTB), dont la représentation est visible sur l'image C. Sur l'image B, un bâtonnet debout de la base hexagonale est visible, il est orienté selon le plan (001) de la maille cristalline. Il est possible d'y distinguer les tunnels de césium. La transformée de Fourier de l'image nous permet de confirmer à la fois la monocristallinité et la phase cristalline ainsi que l'orientation des particules.

Le diagramme de Diffraction des rayons X (DRX) de la figure 2.3 permet de confirmer que la phase obtenue à l'échelle macroscopique est une phase bronze de tungstène dopé césium pure et ce, pour toutes les synthèses présentées par la suite. Grâce à un affinement de Rietveld, nous déduisons des diagrammes DRX des tailles de cristallites anisotropes que nous pouvons comparer aux tailles de particules mesurées par MET.



**Figure 2.2** Images prises au Microscope électronique à transmission (MET) des particules obtenues après les synthèses décrites dans le paragraphe B.1. A- Image d'un bâtonnet positionné horizontalement et de sa transformée de Fourier. B- Image d'un bâtonnet posé verticalement et de sa transformée de Fourier. C- Orientations de la maille cristalline dans les configurations A et B obtenues après analyse de la transformée de Fourier



**Figure 2.3** Diagramme de DRX des nanoparticules synthétisées et des pics de références de la phase bronze de tungstène hexagonale (en bleu)

## 2.2 Contrôle de la morphologie et du rapport d'aspect des particules

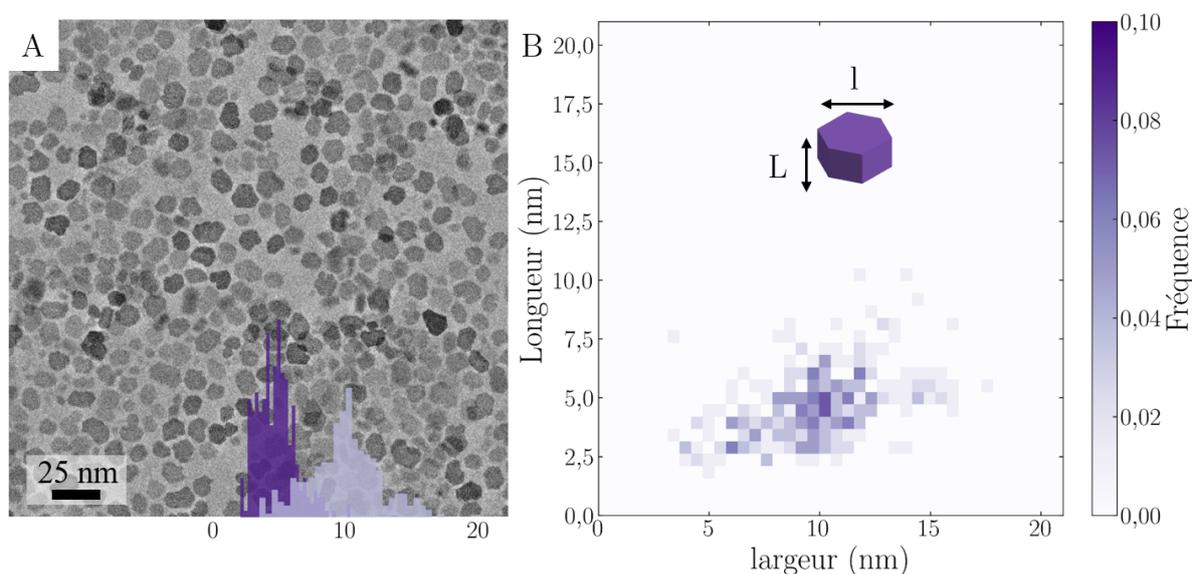
### 2.2.1 Plaquettes de rapport d'aspect entre 0,4 et 0,8

Le premier protocole de synthèse développé au laboratoire (détaillé en annexe B.1.3) utilise des précurseurs halogénés comme source d'ions métalliques :  $WCl_4$  et  $CsCl$ . Ce choix se base sur les travaux de J. Kim [77]. Les précurseurs sont pré-solubilisés dans l'acide oléique pour permettre une injection à chaud du tungstène à  $300^\circ C$  favorisant la monodispersité. Il est possible de varier légèrement le rapport d'aspect des particules en modifiant le rapport  $Cs/W$ . La quantité de césium a été fixée pour avoir  $Cs/W=0,33$  ce qui correspond à la quantité maximale de césium

intercalable dans la structure cristalline.

### Rapport stœchiométrique Cs/W=0,33

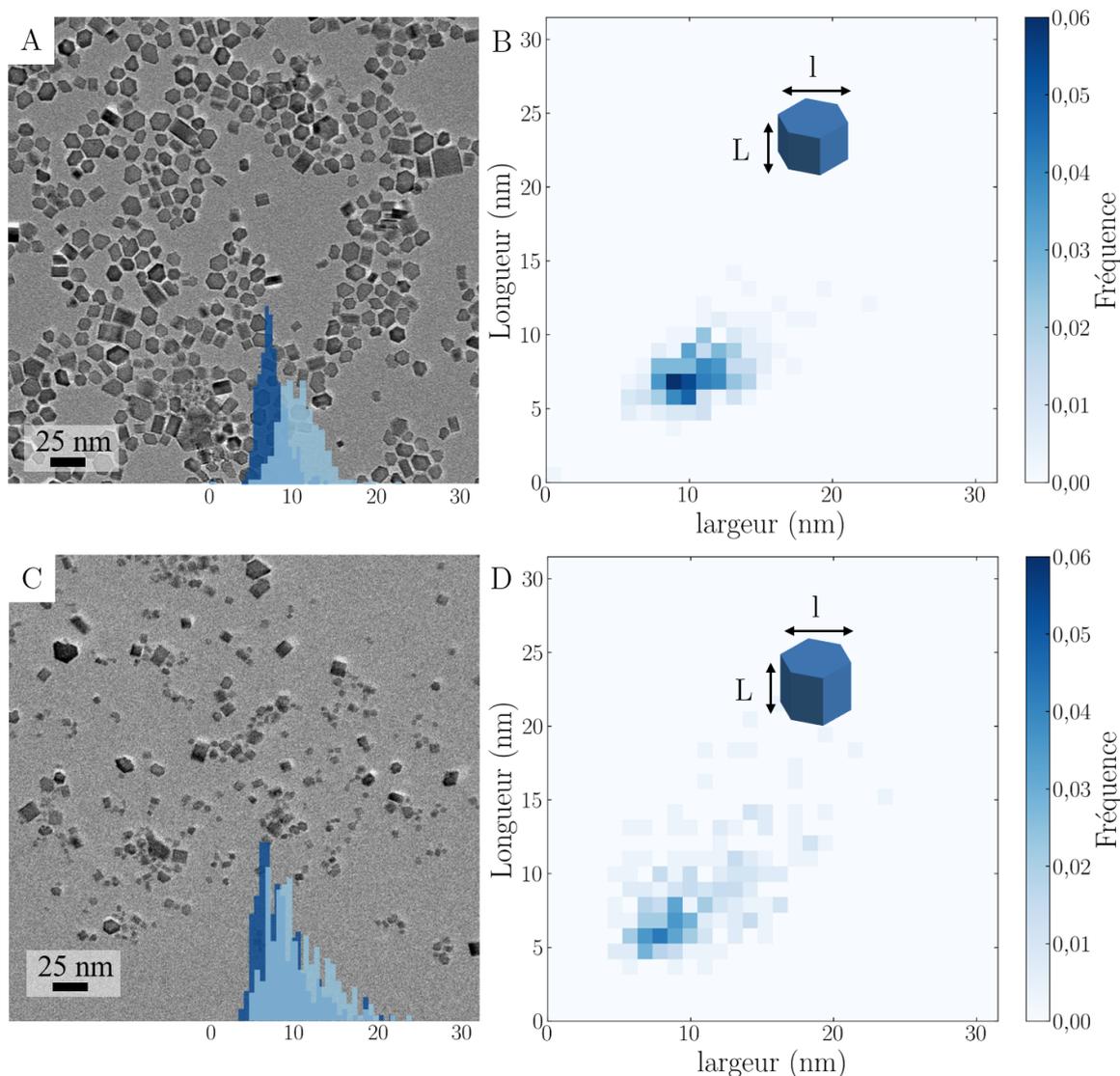
L'utilisation de précurseurs chlorures en proportion stœchiométrique ( $\frac{Cs}{W} = 0,33$ ) permet l'obtention de plaquettes hexagonales dont les images sont visibles sur la figure 2.4. Les tailles des particules obtenues sont mesurées manuellement sur ImageJ sur un échantillon statistique de 300 particules. En parallèle un script d'analyse d'image a été développé et est présenté en annexe C. Les plaquettes synthétisées ont une largeur de  $9,9 \pm 2,7$  nm et une longueur de  $4,7 \pm 1,4$  nm. Le rapport d'aspect moyen des particules correspondant à la pente de la figure 2.4-C est d'environ 0,46.



**Figure 2.4** A- Image de Microscopie Électronique à Transmission des nanoplaquettes de rapport d'aspect 0,46 et histogramme des largeurs et longueurs mesurées. B- Histogramme de taille 2D mettant en évidence la densité de particules d'un couple de taille (L,l) donné.

Du fait du faible rapport d'aspect des particules, les faces hexagonales sont plus visibles sur les images de microscopie électronique à transmission. Les arrêtes semblent rognées, contrairement à ce qui est observé lorsque l'on ajoute du césium en excès (Figure 2.5). La régularité des particules et la croissance selon les axes (100) et (010) semblent donc limitées par un manque de césium. Par ailleurs sur le diagramme DRX, une phase parasite de chlorure de césium peut être observé. Le césium introduit dans les réactifs n'a donc pas été consommé uniquement pour former les plaquettes. Ce qui peut expliquer le rendement de la réaction qui est de 61 % d'après les analyses élémentaires ICP.

Cette synthèse est particulièrement reproductible, même après une augmentation de concentration d'un facteur 4 et de l'accroissement du volume initial d'un facteur 2,5. Sur les quatre synthèses analysées, le rapport d'aspect des particules est compris entre 0,46 et 0,54 et la largeur moyenne entre 10,7 et 11,9 nm, la longueur moyenne appartient à l'intervalle [4,7 nm ; 5,5nm].

Augmentation de la quantité de césium initiale -  $Cs/W=6$ 

**Figure 2.5** Images de Microscopie Électronique à Transmission de nanoplaquettes de rapport d'aspect 0,7 (A) et 0,8 (B) et histogramme des largeurs et longueurs mesurées. C et D- Histogrammes de taille 2D mettant en évidence la densité de particules d'un couple de taille (L,l) donné.

Une augmentation de la quantité de précurseurs césium permet d'obtenir des plaquettes de forme plus régulières et de rapport d'aspect légèrement supérieur (0,7). Les images des particules et les histogrammes des tailles sont visibles sur la figure 2.5 A et B. La largeur moyenne des particules est de  $10,7 \pm 2,4$  nm et la longueur de  $7,4 \pm 1,6$  nm. La forte concentration en césium initiale favorise cependant l'apparition de cristaux de chlorure de césium comme produit secondaire.

La reproductibilité de cette synthèse est également très bonne et ce même après l'augmentation importante des quantités synthétisées d'un facteur 10. Cependant, parfois, le rapport d'aspect des particules obtenus est de 0,8 (Figure 2.5 C-D). En observant le tracé de longueur en fonc-

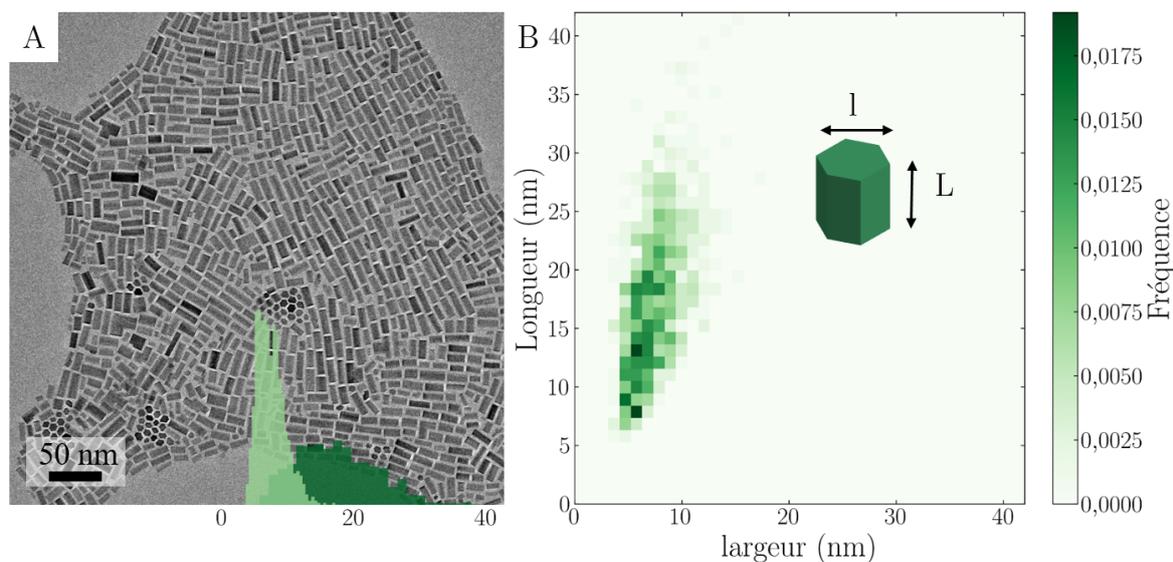
tion de la largeur (Figure 2.5-D), on observe que cette augmentation du rapport d'aspect est accompagnée par l'apparition de particules plus grandes que précédemment. L'histogramme des tailles est également élargi. Une explication pourrait être une croissance plus rapide favorisant le mûrissement d'Oswald.

Pour cette synthèse, le rendement mesuré après lavage par analyse ICP est d'environ 65%.

### 2.2.2 Bâtonnets de rapport d'aspect compris entre 1,6 et 2,6

Malgré différents essais réalisés par Yannis, l'utilisation de précurseurs chlorures permet uniquement d'accéder à des rapports d'aspects de particules limités. Les précurseurs jouant un rôle important dans la morphologie des particules obtenues, ils ont été changés par de l'hexacarbonyle de tungstène et du carbonate de césium. Le carbonate de césium se solubilise bien dans l'acide oléique dans des conditions standards (dégazage sous chauffage), ce qui n'est pas le cas de l'hexacarbonyle de tungstène. Il est donc rajouté à la synthèse sous forme de poudre directement. Cependant, la réaction de dissolution du précurseur peut rentrer en compétition avec la formation des nanocristaux et complexifier la maîtrise de la synthèse. Les détails expérimentaux sont présentés dans l'annexe B.1.4.

Des images de microscopie électroniques des particules obtenues sont présentées sur la figure 2.6.



**Figure 2.6** A- Image de Microscopie Électronique à Transmission de nanobâtonnets de rapport d'aspect 2,4 et histogramme des largeurs et longueurs mesurées. B- Histogramme de taille 2D mettant en évidence la densité de particules d'un couple de taille (L,l) donné.

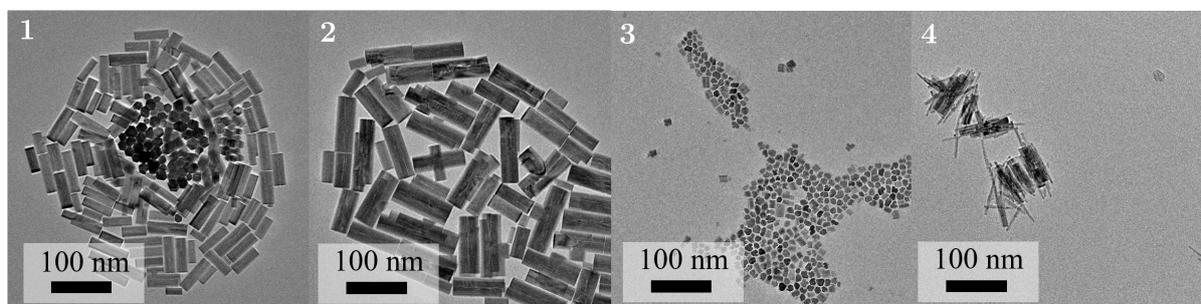
Cette synthèse est plus sensible que les précédentes aux détails expérimentaux (dégazage, flux d'azote, contrôle de température). En effet tous ces paramètres peuvent influencer l'équilibre entre formation des nucléi et dissolution de l'hexacarbonyle de tungstène. Un meilleur dégazage ( $10^{-3}$  mbar semble favoriser l'apparition de rapport d'aspect plus grands (jusqu'à 2,6) tandis qu'un dégazage standard ( $10^{-2}$  mbar) permet d'obtenir des particules de rapport d'aspect 2,4 et de longueur  $17,6 \pm 6,5$  nm et de largeur  $7,4 \pm 2,0$  nm présentées sur la figure 2.6-A. Sur

cette image de microscopie ce sont les rectangles qui sont majoritaires, le rapport d'aspect des particules étant supérieur à 1, les bâtonnets vont surtout se poser horizontalement sur la grille de microscopie. La monodispersité ( $\approx 38\%$ ) est moins bonne que pour les échantillons précédents. Ce qui peut s'expliquer par le type de chauffe qui est différent. La chauffe du précurseur sous forme de poudre favorise la superposition entre les étapes de nucléation et de croissance. De plus, le précurseur de tungstène se dissolvant au fur et à mesure de la chauffe, l'étape de nucléation dure plus longtemps.

Le rendement obtenu pour cette synthèse est de  $50\%$  ce qui est inférieur aux synthèses précédentes pour deux raisons. Le rapport Cs/W mesuré dans les particules est de  $0,25$  alors que le rapport Cs/W introduit initialement est de  $0,15$  ; il n'y a donc pas assez de césium pour obtenir un rendement de  $100\%$ . De plus il est possible qu'une partie de l'hexacarbonyle se sublime. La reproductibilité de cette synthèse n'est pas très bonne, le rapport d'aspect des particules obtenues est compris entre  $1,6$  et  $2,6$ . Cependant, nous avons tout de même réussi à augmenter les quantités synthétisées d'un facteur  $10$ . Il faut de plus faire attention à ne pas augmenter la concentration en précurseur de tungstène en dessus de  $0,018$  mmol/mL au risque de former des particules inhomogènes de structures "étoiles" similaires à celles présentées sur la figure 2.8-6.

### 2.2.3 Optimisation du rapport Cs/W et de la concentration pour l'obtention de Bâtonnets de rapport d'aspect 3

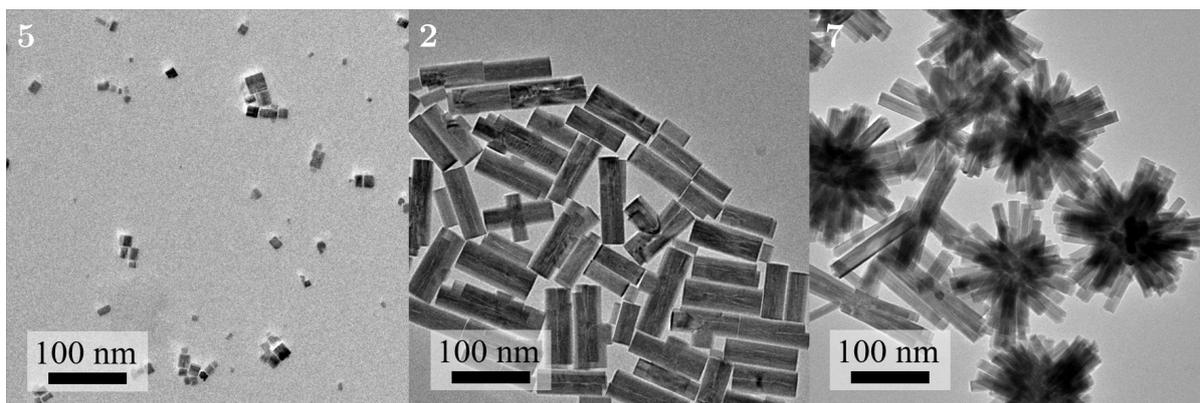
L'augmentation du rapport Cs/W pouvant mener à l'apparition d'une autre phase d'après les travaux de Y. Cheref ; j'ai exploré l'effet de la sous-stoechiométrie en césium sur la morphologie des particules. Les images de microscopie électronique correspondantes sont présentées sur la figure 2.7 et peuvent être comparées aux bâtonnets de la figure précédente obtenus pour un rapport Cs/W= $0,15$ .



**Figure 2.7** Images de Microscopie Électronique à Transmission des particules obtenues après modification du rapport Cs/W à une concentration fixée à  $0,2$  mmol/mL 1- Cs/W =  $0,084$  2- Cs/W =  $0,08$  3 - Cs/W =  $0,075$  4 - Cs/W =  $0,04$ . Les numéros des échantillons correspondent aux synthèses détaillées dans la section annexe B.1.5 et le tableau B.3.

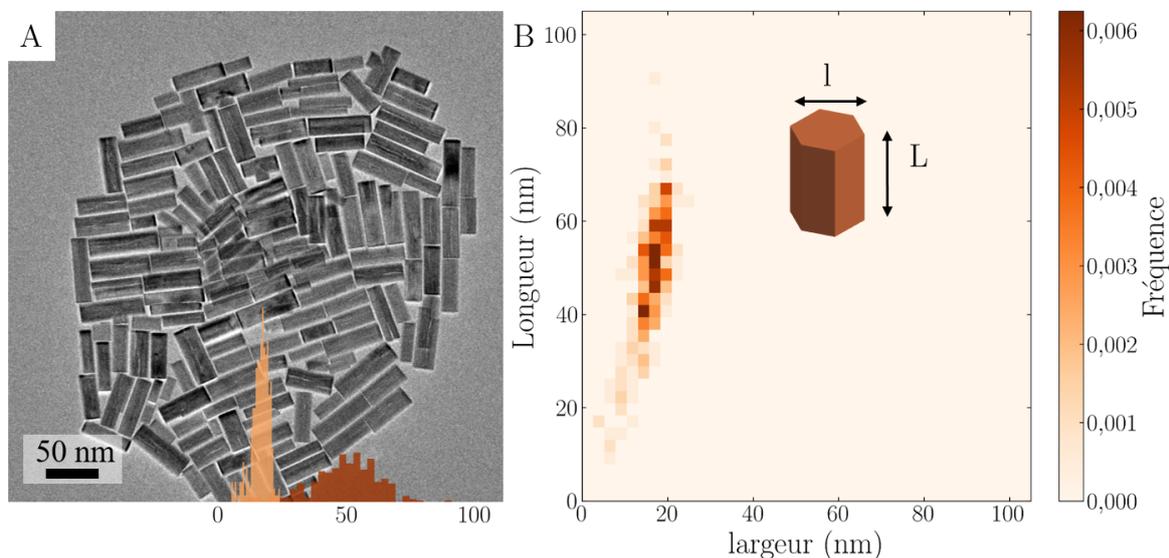
Qualitativement, la diminution du rapport Cs/W de  $0,15$  à  $0,08$  permet d'obtenir des bâtonnets plus grands de rapport d'aspect proche de  $3$ . Cependant, si la quantité de césium devient inférieure à  $0,075$ , les particules semblent comporter davantage de défauts, les faces hexagonales semblent notamment tronquées. Pour un rapport Cs/W =  $0,04$  des nano-aiguilles semblent fusionnées aux bâtonnets.

Afin de comprendre si seul le rapport Cs/W est responsable de l'augmentation de la taille des particules, nous avons fait varier la concentration en précurseur de  $0,05$  à  $0,22$  mmol/mL et avons obtenu les particules présentées sur la figure 2.8.



**Figure 2.8** Images de Microscopie Électronique à Transmission des particules obtenues après modification du rapport Cs/W fixé à 0,08 pour différentes concentrations en tungstène 5- 0,05 mmol/mL 2- 0,2 mmol/mL 7- 0,22 mmol/mL. Les numéros des échantillons correspondent aux synthèses détaillées dans la section B.1.5 et le tableau B.3.

Pour un rapport Cs/W sous stoechiométrique fixé, l'augmentation de la concentration s'accompagne d'un accroissement de la taille des particules. Nous pouvons supposer que la nucléation se fait sur les sites césium. Cependant, si la concentration en tungstène dépasse 0,2 mmol/mL, des étoiles non maîtrisées sont synthétisées. L'obtention de grands bâtonnets est donc le résultat à la fois d'une concentration en précurseur élevée et d'un faible taux de césium initial.



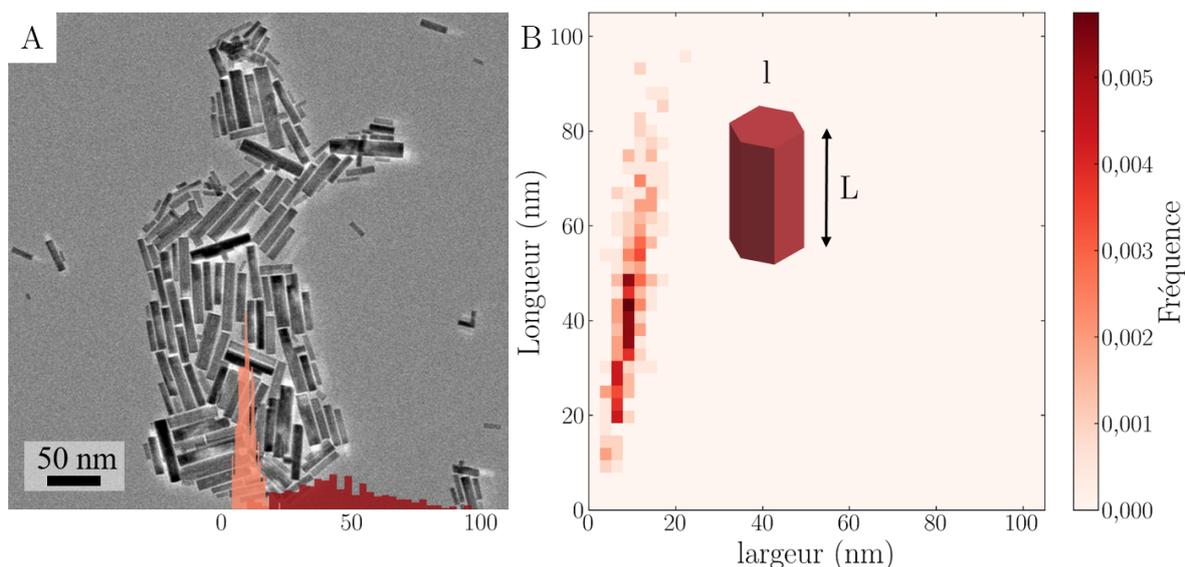
**Figure 2.9** A- Image de Microscopie Électronique à Transmission de nanobâtonnets de rapport d'aspect 3 et histogramme des largeurs et longueurs mesurées. B- Histogramme de taille 2D mettant en évidence la densité de particules d'un couple de taille (L,l) donné.

Les bâtonnets de référence que l'on étudiera par la suite ont un rapport d'aspect de 3 et sont présentés sur la figure 2.9. Ils ont pour largeur  $18,5 \pm 3,2$  nm et une longueur de  $54,3 \pm 13,3$  nm. Le rendement de cette synthèse est de 42 %. La quantité de césium injectée correspond à

un rapport  $Cs/W=0,08$ , le rapport  $Cs/W$  mesuré par analyse élémentaire ICP est de  $0,18$  dans les particules, le rendement maximal est donc de  $44\%$ .

#### 2.2.4 Bâtonnets de rapport d'aspect 4,5

Généralement, les synthèses par injection à chaud permettent d'avoir des particules de taille plus homogène. Yannis a donc cherché à pré-solubiliser l'hexacarbonyle de tungstène afin de pouvoir l'injecter à la solution à haute température pour déclencher la nucléation rapidement. La pré-solubilisation de l'hexacarbonyle de tungstène dans l'acide oléique, est assez dure à maîtriser ; en effet il est difficile d'utiliser le vide ou la température pour favoriser la solubilisation car il s'agit d'un composé volatil. Une fois l'hexacarbonyle de tungstène préparé, il est injecté au milieu réactionnel à  $300^\circ\text{C}$ . Les particules obtenues sont présentées sur la figure 2.10, elles ont une longueur de  $44,8 \pm 17,9\text{ nm}$  et une largeur de  $9,7 \pm 3\text{ nm}$  et donc un rapport d'aspect de 4,6.



**Figure 2.10** A- Image de Microscopie Électronique à Transmission de nanobâtonnets de rapport d'aspect 4,6 et histogramme des largeurs et longueurs mesurées. B- Histogramme de taille 2D mettant en évidence la densité de particules d'un couple de taille  $(L,l)$  donné.

Des tentatives d'augmentation de la quantité de particules par une augmentation du volume de réaction ou de la concentration ont échouées et mené à la synthèse de bâtonnets avec des excroissances. Le rendement de cette réaction est très faible ( $16\%$ ), nous pensons qu'une partie de l'hexacarbonyle de tungstène se sublime durant sa solubilisation dans l'acide oléique.

#### 2.2.5 Bilan

Nous avons synthétisé des particules de  $Cs_xWO_{3-\delta}$  de phase Cs-HTB de rapports d'aspect compris entre  $0,47$  et  $4,6$ . Le bilan des rendements obtenus, des rapports  $Cs/W$  introduits (i) et mesurés dans les particules finales (f), des tailles mesurées au MET et des tailles de cristallites sont présentés dans le tableau 2.1.

| RA   | $\eta$ (%) | Cs/W (i) | Cs/W (f) | Taille MET (nm) |                 | Taille cristallites DRX (nm) |    |
|------|------------|----------|----------|-----------------|-----------------|------------------------------|----|
|      |            |          |          |                 |                 |                              |    |
| 0,47 | 62         | 0,33     | 0,28     | $9,9 \pm 2,7$   | $4,7 \pm 1,4$   | 10                           | 4  |
| 0,7  | 66         | 6        | 0,36     | $10,7 \pm 2,4$  | $7,4 \pm 1,6$   | 10                           | 5  |
| 2,4  | 50         | 0,15     | 0,25     | $7,4 \pm 2$     | $17,6 \pm 6,5$  | 13                           | 19 |
| 3    | 42         | 0,08     | 0,18     | $18,5 \pm 3,2$  | $54,3 \pm 13,3$ | 17                           | 61 |
| 4,6  | 16         | 0,15     | 0,23     | $9,7 \pm 3$     | $44,8 \pm 17,9$ | 10                           | 41 |

**Tableau 2.1** Tableau récapitulatif des rapports d'aspect pour les différentes synthèses réalisées, du rendement, du taux Cs/W introduit (i) et dans les particules finales (f) et des tailles de particules obtenues par MET en comparaison avec les tailles des cristallites obtenues par l'affinement Rietveld des diagrammes DRX.

Les synthèses utilisant des précurseurs chlorures mènent à l'obtention de particules de plus petit rapport d'aspect (0,4-0,8) que celles utilisant le carbonate de césium et l'hexacarbonyle de tungstène (rapports d'aspect entre 1,6 et 4,6). Il est probable que des ions chlorures s'adsorbent à la surface des nanoparticules en complément des ligands acide oléique natifs et limitent ainsi leur croissance. Les ions chlorures sont en effet connus pour être des agents facettant durant la croissance des cristaux, grâce à leur stabilité, leur électronégativité et leur dureté modulable [89].

L'utilisation du précurseur de tungstène hexacarbonyle aboutit à des rendements de synthèse plus faible notamment à cause de sa sublimation facile. Le rapport Cs/W étant plus élevé dans les particules que dans les précurseurs, il pourrait être intéressant d'augmenter la quantité de césium initiale. La synthèse par injection à chaud permet d'obtenir des particules de plus grand rapport d'aspect, cependant, le rendement est pour l'instant très faible ce qui peut être limitant pour l'utilisation des particules. De plus, nous n'avons pas réussi à augmenter le volume de synthèse ou la concentration en précurseur pour obtenir davantage de particules. Une synthèse produit à l'heure actuellement seulement 4 mg de particules.

Les tailles des particules obtenues par analyse des images TEM sont très proches des tailles de cristallites déduites des analyses de Rietveld des diagrammes DRX. Nous pouvons donc affirmer que les synthèses aboutissent à la formation de monocristaux nanométriques.

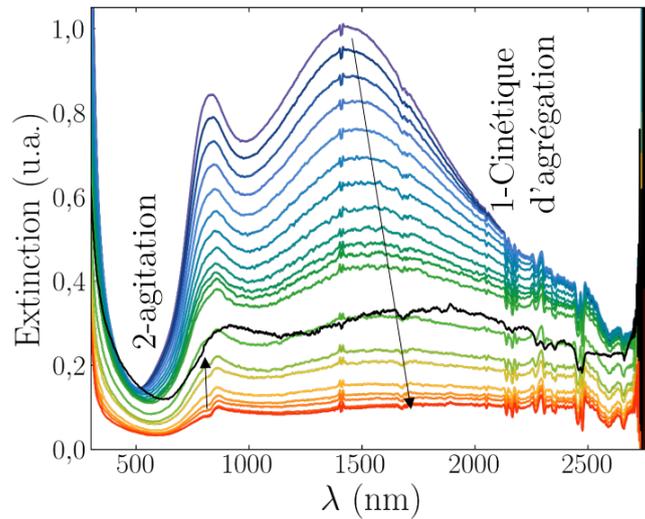
## 2.3 Fonctionnalisation de surface

### 2.3.1 Stabilité colloïdale

Après synthèse, les nanoparticules ont des molécules d'acide oléique à leur surface car il s'agissait du solvant et du ligand de la réaction de synthèse. Malheureusement, il s'avère que ce ligand est labile, et il est courant que les particules floculent après synthèse. Nous avons tout de même cherché à mesurer leur propriétés optiques.

#### Mesure optiques

Afin de faire des liens entre morphologie des particules et propriétés optiques, le spectre d'extinction d'une suspension de nanoplaquettes de rapport d'aspect 0,7 a été mesuré grâce à spectrophotomètre UV-visible infra-rouge dans les conditions expérimentales d'extinction décrites dans la partie B.2.3. La manière d'interpréter les résultats optiques est également détaillée dans ce même annexe. Des spectres d'extinction de la suspension sont pris toutes les heures pendant 20h. Ils sont tracés sur la figure 2.11.



**Figure 2.11** Évolution du spectre d'extinction de plaquettes de rapport d'aspect 0,7 diluées dans du tétrachloroéthylène à  $\approx 0,10$  mg/mL. Un spectre est mesuré toutes les heures (1). Au bout de 20 h la solution est agitée et la courbe noire est mesurée (2).

Deux bandes d'absorption sont visibles initialement aux alentours de 850 nm et 1500 nm, ce qui est cohérent avec les travaux réalisés par J. Kim et al [77]. Ces deux bandes sont identifiées comme étant la résonance plasmonique des électrons libres selon l'axe longitudinale et l'axe transverse respectivement.

L'intensité d'absorption baisse considérablement au cours du temps, la forme des bandes et leurs positions changent également. Il est dès lors compliqué de choisir quelle est l'intensité de l'absorption ou la longueur d'onde de résonance des particules. Pour comprendre ce qu'il se passe nous listons plusieurs paramètres susceptibles de modifier la résonance :

- l'oxydation des particules qui mène à une baisse de l'intensité plasmonique et à un décalage de la fréquence de résonance vers les grandes longueurs d'ondes [90]
- la floculation devrait uniquement mener à une baisse de l'intensité
- l'agrégation de particules plasmonique peut également mener à une baisse de l'intensité plasmonique et à un décalage de la fréquence de résonance vers les grandes longueurs d'ondes d'après les travaux sur les particules métalliques détaillés en section 1.2.4.

Comme les mesures ont été réalisées dans une cuvette étanche et que nous obtenons des résultats similaires en prenant les spectres directement dans la boîte à gant, nous rejetons l'hypothèse d'une oxydation des particules. De plus, l'oxydation n'est pas censée à priori augmenter la largeur des bandes plasmoniques car elle change juste la densité de porteurs de charge, mais pas le taux de collision des porteurs.

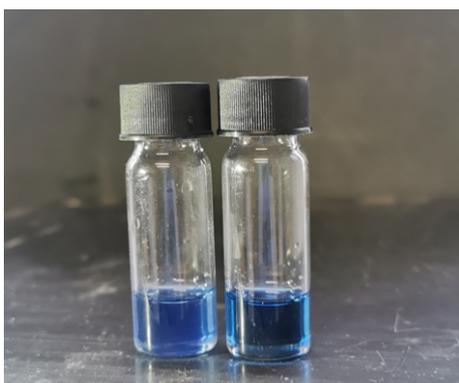
Il ne peut pas s'agir seulement d'une floculation des particules qui devrait causer uniquement une baisse d'intensité car un décalage de la bande plasmonique est observé. Une mesure est réalisée après 20 h sous agitation afin de s'affranchir des effets liés à la floculation (spectre noir de la figure 2.11). Ce spectre ne correspond pas au spectre des particules initialement mesuré. Nous pensons donc qu'une agrégation des particules a modifié les propriétés optiques des particules. En observant attentivement, l'extinction est amplifiée aux alentours de 500 nm, ce qui est explicable par une hausse de la diffusion de Rayleigh liée à une augmentation de la taille des amas en solution. Il y a donc de l'agrégation des particules après la synthèse lors de la

dilution des particules dans le tétrachloroéthylène, même s'il s'agit d'un solvant apolaire censé stabiliser les nanoparticules.

Nous déduisons ici quelque chose de fondamental pour notre projet : l'agrégation des particules va, comme ce qui a été observé dans le cas des nanoparticules métalliques, modifier les propriétés optiques (position des pics et intensité) des suspensions. Si nous voulons quantifier l'effet du rapport d'aspect sur la position des bandes d'absorption, il est donc essentiel de s'assurer de la bonne stabilité colloïdale des particules. Une étape de fonctionnalisation est donc nécessaire pour stabiliser les particules et mesurer les propriétés optiques de particules parfaitement dispersées.

### Appréciation visuelle de la stabilité colloïdale

Il est possible d'évaluer visuellement la qualité d'une suspension de nanoparticules. Le premier critère visuel est la non flocculation des particules après plusieurs heures au repos. La deuxième observation est plus délicate, il s'agit d'observer la couleur de la solution. En cas d'agrégation, la diffusion de Rayleigh ou de Mie va causer une diffusion de la lumière qui vient se superposer à la couleur bleue de la suspension causée par l'absorption du rouge. Une photo de suspension avant et après fonctionnalisation (état agrégé et dispersé respectivement) est visible sur la figure 2.12. Les concentrations des deux suspensions sont identiques, celle de gauche est cependant plus diffusante et plus claire que celle de droite et finit par flocculer après 1 h.



**Figure 2.12** Photographie d'une suspension de nanocristaux de  $Cs_xWO_{3-\delta}$  avant ( à gauche ) et après fonctionnalisation ( à droite ).

### Choix des ligands

L'augmentation de la stabilité colloïdale passe par l'échange de l'acide oléique natif avec un autre ligand. Ce ligand devra favoriser les forces répulsives (électrostatiques ou stériques) entre particules décrites par la théorie DLVO présentée en annexe A. Pour une bonne dispersion en solvant apolaire, il faut sélectionner des ligands possédant de longues chaînes carbonnées, qui ont une bonne affinité à la fois avec la surface des nanocristaux et avec le solvant considéré. En solvant polaire, les ligands chargés pourront favoriser les répulsions entre particules.

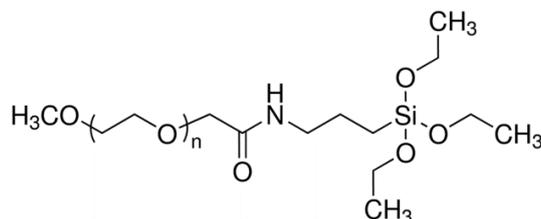
Même s'il n'y a pas dans la littérature de description précise de l'état de surface des oxydes de tungstène, des protocoles de greffage de ligands sont proposés. La majorité d'entre eux se basent sur une stratégie d'augmentation de la répulsion stérique entre nanoparticules, en proposant notamment de greffer des chaînes polymères à la surface. Ainsi X. Liang et al proposent de modifier la surface de nanoparticules de  $Cs_xWO_{3-\delta}$ , initialement nue, avec du polyvinylpyrrolidone en l'adsorbant par simple mélange sous chauffage [91]. Les interactions entre la surface

et le polymère sont des interactions hydrophiles faibles mais suffisantes pour obtenir la stabilité colloïdale désirée dans l'éthanol. De manière analogue, du Polyéthylène glycol (PEG) est utilisé pour disperser des nanoparticules de  $WO_{3-x}$  dans des milieux aqueux pour des applications photo-thermales [92]. Cette fois ci selon les auteurs, la coquille d'acide oléique est directement encapsulée par le PEG. D'autres protocoles proposent également d'utiliser du PEG mais qui possède un groupe fonctionnel pouvant former une liaison avec la surface de manière à améliorer la force des interactions, il peut s'agir de PEG-carboxylique [93] ou de PEG-silane [94]. Nous avons cherché à reproduire la fonctionnalisation PEG-carboxylique mais sans succès. Les bâtonnets utilisés dans la publication ont été synthétisés par voie solvothermale et ont une chimie de surface certainement différente des nôtres sans acide oléique.

Le protocole de greffage de PEG-silane sur des tungstates proposé dans la littérature se réalise sur des particules dénudées de ligands en milieu aqueux. Nous avons la contrainte de travailler en boîte à gant à l'abri de l'oxygène et de l'humidité sur des particules non stables en solvant polaires. Nous n'avons donc pas pu le mener à bien. Nous nous sommes alors inspirés des travaux de C. Barrera et al [95] dans lequel les auteurs greffent du PEG-Silane à la surface de nanoparticules d'oxyde de fer dans du toluène. Nous avons choisi d'adapter ce protocole.

### 2.3.2 Stabilisation des particules dans l'éthanol ou le chloroforme par greffage de PEG-Silane

Le PEG-Si commercial utilisé à une longueur de chaîne de 5000 kDa et la formule chimique présentée sur la figure 2.13.



**Figure 2.13** Formule chimique du polyéthylène glycol silane greffé à la surface de nos nanoparticules.

#### Protocole expérimental

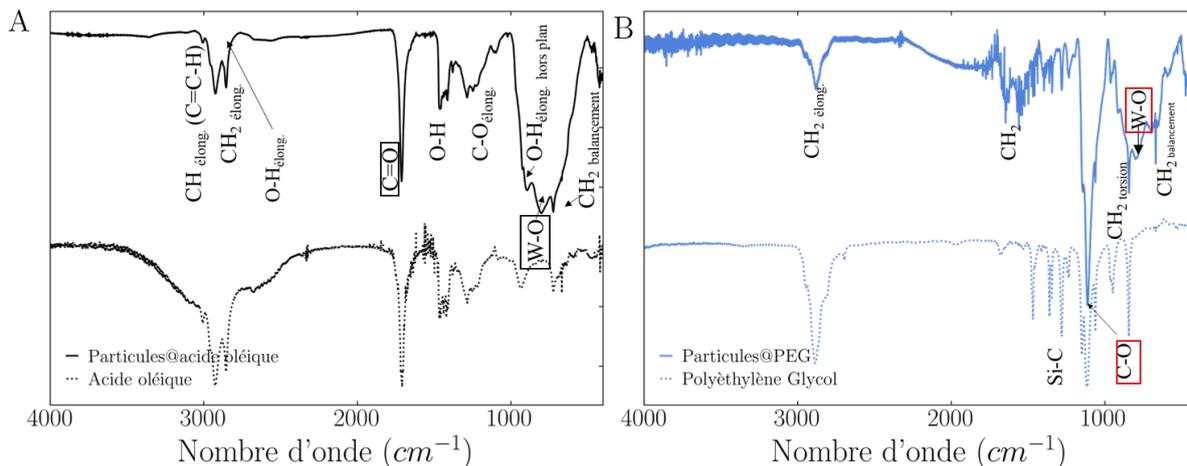
A 5 mg de particules dans 2 mL de toluène sont ajoutés 25 mg de PEG-Si ( $M = 5000$  kDa) et 10  $\mu$ L d'acide acétique. Le mélange est ensuite laissé au bain à ultrasons pendant 1 h. Les particules sont finalement lavées trois fois selon les conditions suivantes :

- toluène : diethylether (1 : 3) 4000 G 5 min
- chloroforme : octane (1 : 3) 4000 G 5 min
- ultrasons : 10 min
- chloroforme : octane (1 : 3) 4000 G 5 min
- ultrasons : 10 min

Entre chaque cycle de lavage, la suspension est laissée aux ultrasons 10 min afin d'éliminer de potentiels amas. La suspension finale est obtenue dans le chloroforme ou l'éthanol. A l'issue de ce protocole, la stabilité est bonne, indépendamment du rapport d'aspect des particules. En cas de besoin il peut être répété une seconde fois.

### Caractérisations

La réussite du greffage se traduit par une bonne stabilité visuelle des particules dans des solvants polaires comme l'éthanol dans lequel les particules sans fonctionnalisation s'agrègent. Il est également possible de confirmer le greffage chimique par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (figure 2.14).

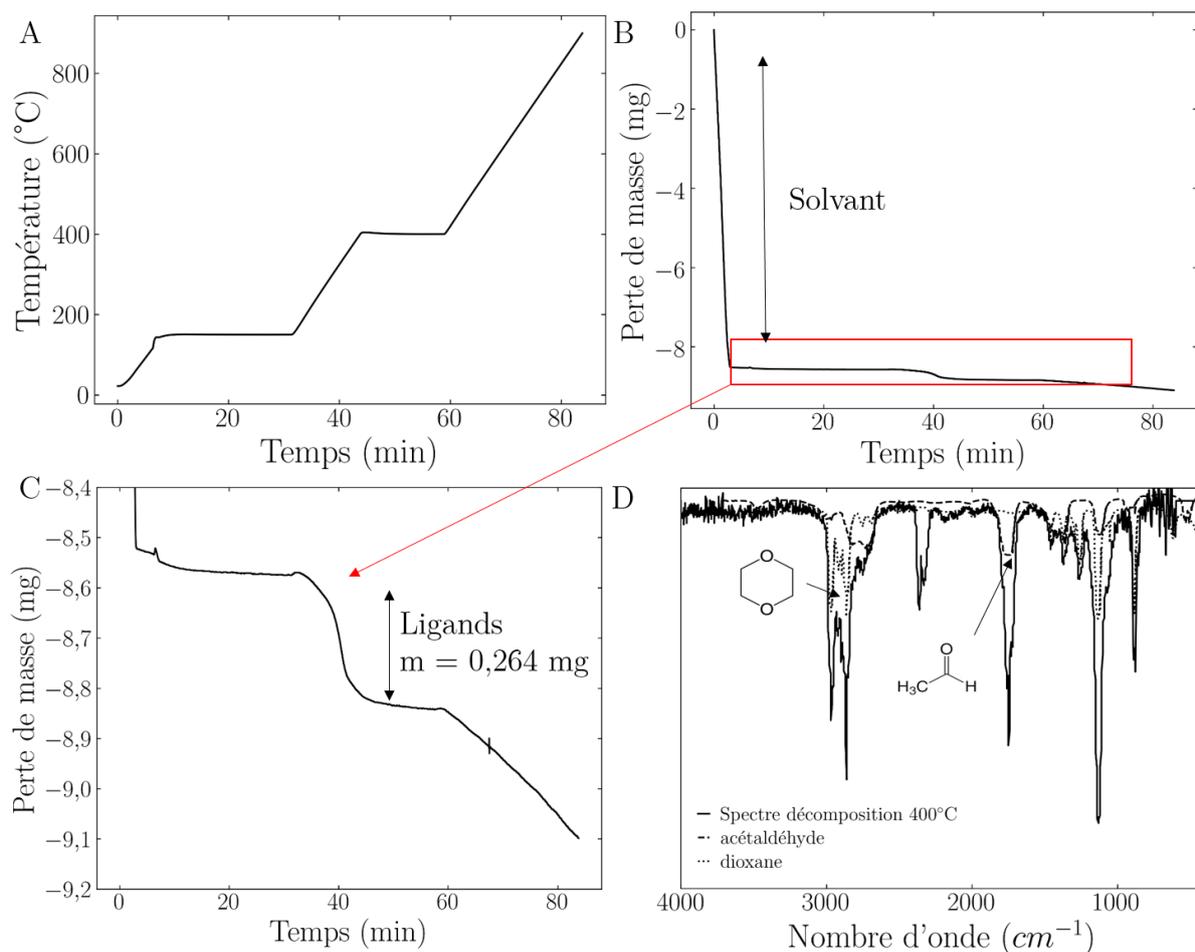


**Figure 2.14** Spectres Infrarouge à transformée de Fourier de l'acide oléique et des particules après synthèse fonctionnalisées avec l'acide oléique (A), de particules fonctionnalisées avec du PEG-Silane et du PEG-Silane (B)

Le spectre de l'acide oléique contient notamment une bande à  $1700\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison C=O. Après la fonctionnalisation, cette liaison disparaît, ce qui confirme la réalisation du greffage. Aux alentours de  $803\text{ cm}^{-1}$ , les bandes larges correspondent à l'empreinte d'oxydes de tungstène (W-O ou W-O-W). Le pic fin visible à  $1121\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux fonctions ester du PEG-silane. Le rapport entre ces deux derniers pics peut permettre de quantifier de manière semi-quantitative le greffage.

Afin de quantifier la quantité de PEG-Si greffé, une analyse thermogravimétrique a été réalisée sous air. Les plaquettes de rapport d'aspect 0,5 utilisées ont été pré-oxydées à l'étuve pendant deux jours afin d'éviter des gains de masse liés à l'oxydation des lacunes d'oxygène. Nous avons utilisé un appareil couplé à un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier afin de vérifier que les pertes de poids mesurées correspondaient effectivement à des produits de dégradation du PEG-Si. Les particules préalablement lavées trois fois sont introduites dans le creuset sous forme de solution fortement concentrée ce qui permet d'éviter autant que possible la manipulation de nanoparticules sous forme de poudre. La puissance de chauffe est fixée à  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , un premier palier est réalisé à  $150^\circ\text{C}$  afin d'évaporer le solvant. Le second palier à  $400^\circ\text{C}$  permet de dégrader thermiquement les ligands organiques et de mesurer les pertes de masse correspondantes tout en évitant le changement de phase de nos particules pouvant se produire à  $550^\circ\text{C}$  [96]. L'échantillon est ensuite porté à  $900^\circ\text{C}$  afin de favoriser le frittage des particules et de limiter une fois encore la manipulation de nanoparticules sous forme de poudre. La courbe de chauffe est visible sur la figure 2.15-A. Les pertes de masses sont reportées sur la figure 2.15-B et C.

Grâce aux spectres infra-rouges réalisés tout au long de la mesure, on confirme que des molécules organiques se désorbent de l'échantillon uniquement entre  $300$  et  $400^\circ\text{C}$  (figure 2.15-D). Les produits de dégradation du polyéthylène glycol-silane sont du 1,4-dioxane et de l'acétaldéhyde, ce qui est cohérent avec la littérature [97]. Les pertes après  $400^\circ\text{C}$  ne sont pas accompagnées



**Figure 2.15** A- Rampe de température utilisée pour l'analyse. B- Pertes de masse en fonction du temps et zoom sur la perte des ligands (C). D-Spectre Infra-Rouge à transformée de Fourier à 40min.

de dégagement de molécules organiques. Nous supposons qu'il s'agit d'un problème de ligne de base. La quantité de perte organique est visible sur la figure 2.15-C. Nous pouvons en déduire la quantité de ligands greffés définie par l'équation 2.1

$$\text{Quantité de ligands} = \frac{\text{Pertes}(150^\circ\text{C} - 400^\circ\text{C})}{\text{Masse}(400^\circ\text{C})} = 31\% \quad (2.1)$$

En connaissant la surface et le volume de nos nanoplaquettes, et en supposant qu'il y ait peu de condensation inter-silane, il est possible de remonter à une densité de ligand avec l'expression ci-dessous :

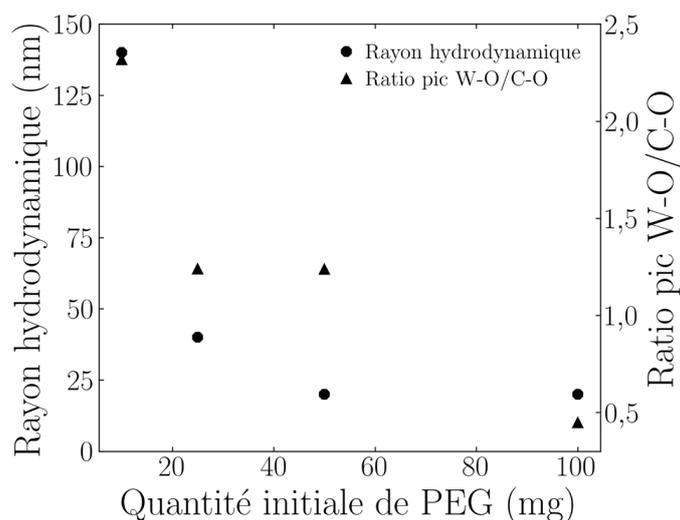
$$\text{Densité} = \frac{\text{Quantité de ligands } N_a d V}{M_{\text{ligands}} S} = 0,3/\text{nm}^2 \quad (2.2)$$

avec "Quantité de ligands" le pourcentage de ligands calculé ci dessus,  $M_{\text{ligands}}$  la masse molaire des ligands hydrolysés,  $N_a$  le nombre d'Avogadro,  $d$  la densité de  $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$ ,  $V$  le volume d'une nanoparticule et  $S$  sa surface.

### Optimisation du mode opératoire et Mécanisme possible

Nous avons cherché à optimiser les paramètres de fonctionnalisation, et notamment la quantité de PEG-Si initiale et son influence sur la quantité de PEG-Si effectivement greffée en surface. Nous avons donc mesuré de manière semi-quantitative le rapport entre le pic de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à  $770\text{cm}^{-1}$  correspondant aux liaisons W-O et celui correspondant aux liaisons ether (figure 2.14). Lorsque l'on augmente la quantité initiale de réactif, la quantité de polymère greffée augmente jusqu'à un facteur deux en quadruplant la masse initiale de réactif.

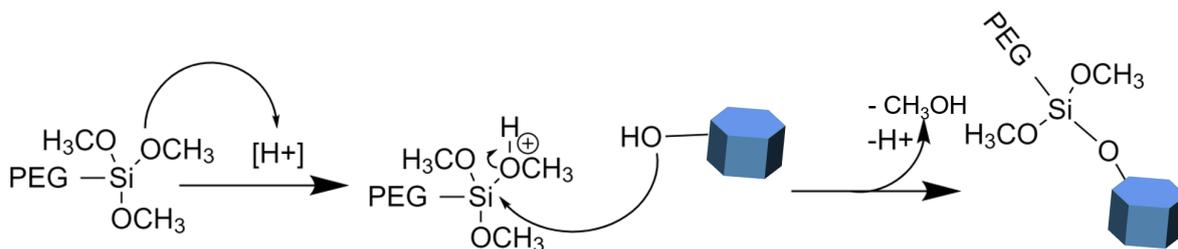
En parallèle, l'évolution de la stabilité colloïdale est suivie en mesurant le rayon hydrodynamique des amas de particules par Diffusion Dynamique de la Lumière (figure 2.16). Cette mesure n'est cependant pas quantitative car le modèle de traitement des données suppose des particules sphériques. Le rayon hydrodynamique des amas diminue lorsque l'on ajoute du PEG-Si au milieu réactionnel, et stagne pour une valeur entre 25 et 50 mg (pour 5 mg de particules). Ainsi pour des quantités de PEG supérieures à 25 mg, la densité de ligand de surface augmente sans spécialement améliorer la stabilité colloïdale.



**Figure 2.16** Effet de la quantité de réactif sur la quantité relative de PEG-Si greffé (ratio mesurés sur les pics de spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier) et sur la stabilité colloïdale de la suspension mesurée par Diffusion Dynamique de la Lumière et quantifiée par le rayon hydrodynamique.

Des expériences ont également été menées avec différentes quantités d'acide acétique pour s'assurer notamment de sa nécessité. Sans acide acétique, les particules sont stabilisées par le PEG-Si grâce à des interactions hydrophiles-hydrophiles, cependant les cycles de lavages viennent détruire cette stabilité. Des quantités d'acide oléique très faibles sont suffisantes pour greffer durablement le PEG-Si à la surface des particules (quelques  $\mu\text{L}$ ). Son rôle est certainement catalytique.

Nous proposons ici sur la figure 2.17 un mécanisme de greffage covalent du PEG-Si à la surface. Nous supposons ici que les sites actifs de la particules sont des sites OH. Deux étapes sont proposées : un échange de proton entre l'acide acétique et le PEG-silane, suivi d'une condensation du PEG-Si activé sur les sites OH à la surface de la nanoparticule.



**Figure 2.17** Mécanisme proposé de fonctionnalisation des nanocristaux de  $Cs_xWO_{3-\delta}$  par du PEG-Si.

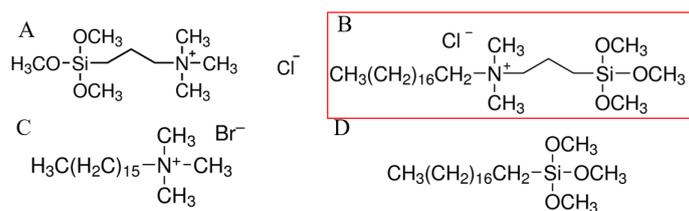
Une autre possibilité est l'estérification de l'acide acétique sur  $W-OH$  qui libérerait des  $OH^-$  favorisant la condensation du PEG.

### 2.3.3 Stabilisation des particules en milieu apolaire par greffage de DMOAP

Afin de compléter le protocole de greffage de PEG-Si permettant une stabilisation des particules en milieu polaire, nous avons cherché à disperser les particules en milieu apolaire. Nous avons donc cherché dans la littérature quel autre type de molécule était greffé à la surface de tungstates.

K. Deng et al proposent de greffer un silane avec une fonction ammonium quaternaire (chlorure de N-triméthoxysilylpropyl-N,N,N-triméthylammonium (TMAPS)) dont la formule chimique est visible en figure 2.18-A sur des particules de  $WO_{3-x}$ . Cette fonctionnalisation leur a permis de pré-stabiliser les nanoparticules avant de venir enrober les ammoniums avec des ligands anioniques afin de disperser les particules en milieu aqueux pour des applications biologiques [98].

Nous nous sommes intéressés à d'autres molécules proches mais avec des chaînes alcanes plus longues pour une stabilisation dans des solvants apolaires polarisables et notamment le DMOAP (Figure 2.18-B).



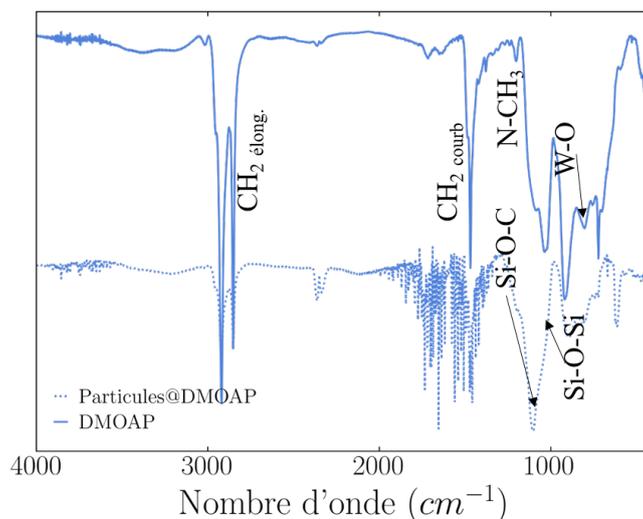
**Figure 2.18** Formules chimiques des ligands utilisés dans cette partie A- Chlorure de N-triméthoxysilylpropyl-N,N,N-triméthylammonium (TMAPS), B- Chlorure de Diméthyl-octadécyl[3-(triméthoxysilyl)propyl]ammonium (DMOAP), C- Bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), D- Octadécyltriéthoxysilane (OTS).

### Protocole expérimental

Une solution contenant 5 mg de plaquettes, 2 mL de toluène, et 50  $\mu$ L de DMOAP (à 42% dans le méthanol) est placée aux ultrasons. La solution devient translucide au bout de quelques minutes, mais le temps de réaction est fixé à 1 h.

- toluène : éthanol (1 : 3) 4000 G 5 min
- toluène (10 mg/mL) : méthanol (1 : 6) 4000 G 5min

La stabilité des particules dans des solvant apolaires comme le toluène ou le tétrachloroéthylène augmente avec la quantité de lavages. Le greffage est confirmé par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (figure 2.19) par la disparition de la liaison C=O vers  $1700\text{ cm}^{-1}$  et l'apparition de bandes intenses à  $1086\text{ cm}^{-1}$  et  $1035\text{ cm}^{-1}$  et  $921\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la zone des liaisons silane. Le pic localisé à  $1086\text{ cm}^{-1}$  était déjà présent dans le DMOAP (Si-O-C) à  $1106\text{ cm}^{-1}$  mais se décale de  $20\text{ cm}^{-1}$ , l'hydrolyse du DMOAP n'est donc peut-être pas complète. Ce pic et celui à  $1035\text{ cm}^{-1}$  peuvent également possiblement être attribué à l'oscillation d'une liaison Si-O-W [99].



**Figure 2.19** Spectres infra-rouge à transformée de Fourier du DMOAP et des particules après fonctionnalisation avec le DMOAP.

Des analyses de pertes thermogravimétriques de l'échantillon ont été réalisées afin de mesurer les pertes organiques (14%). En supposant une mono-couche de ligands cela correspond à une densité de ligand de 1,5 ligand par  $\text{nm}^2$ . Le greffage du DMOAP semble donc plus efficace que celui du PEG probablement limité par la gêne stérique des chaînes polymères empêchant une accroche sur la surface.

Il est également possible de greffer du TMAPS avec un protocole analogue réalisé dans un mélange toluène : diméthylformamide (1 : 1). Les particules sont alors stables dans des solvants fortement polaires comme le méthanol ou le diméthylformamide.

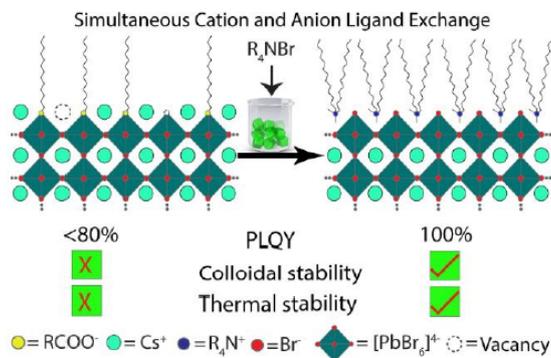
### Mécanisme

Dans le but de comprendre les interactions du DMOAP avec la surface, et notamment de connaître l'importance des deux groupes fonctionnels présents dans la molécule, l'ammonium et le silane, nous avons essayé de greffer des molécules similaires portant l'une ou l'autre fonction chimique. Nous avons sélectionné le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) et le triméthoxy-octylsilane (OTS) dont les formules sont visibles sur la figure 2.18.

Le CTAB, qui contient uniquement un ammonium quaternaire, stabilise instantanément les nanoplaquettes. Une étude utilise également un ammonium quaternaire<sup>(1)</sup> pour stabiliser des nanocristaux de perovskite, elle montre que l'efficacité de la réaction résulte d'un double échange

<sup>(1)</sup>le bromure de didecyl-diméthylammonium

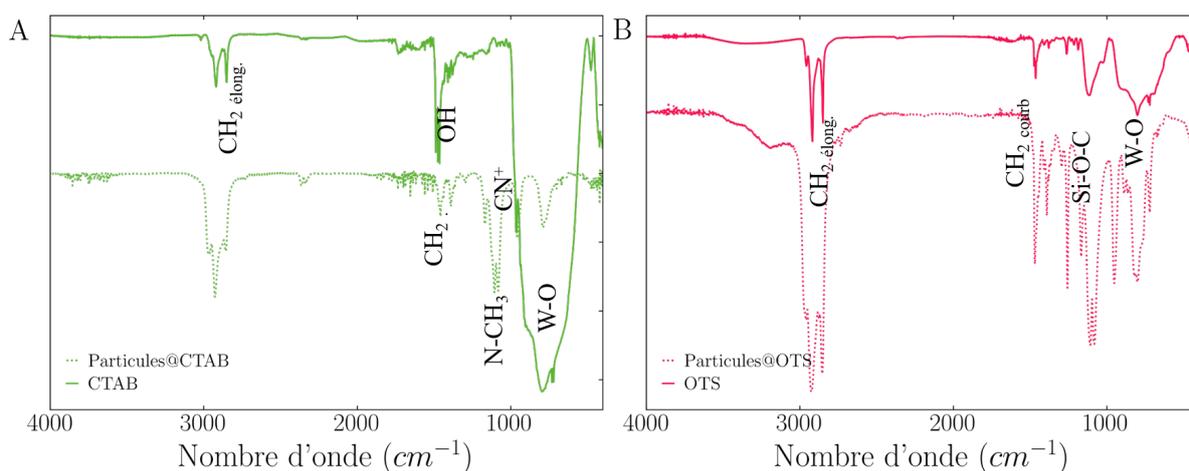
ionique entre des ions césium de surface avec les cations ammoniums et des oléates avec les bromures (Figure 2.20) [100].



**Figure 2.20** Mécanisme de fonctionnalisation de bromure d'ammonium à la surface de perovskite d'après M. Imran et al [100].

Il est possible d'imaginer un scénario analogue pour nos nanoplaquettes qui contiennent probablement un excès de césium en surface. En effet, les analyses élémentaires effectuées reportent un rapport  $Cs/W=0,36$  avant fonctionnalisation ce qui est supérieur à la capacité de césium que la maille cristalline peut contenir (0,33). Ce rapport diminue à 0,32 après fonctionnalisation.

En essayant de laver les particules fonctionnalisées CTAB avec des solvants protiques (comme l'éthanol), on observe une agrégation irréversible des particules. Le CTAB est donc un ligand labile. Nous pensons donc que les interactions entre le CTAB et la surface des particules, purement électrostatiques, sont plus faibles qu'avec le DMOAP. Sur le spectre infra-rouge à transformée de Fourier des particules fonctionnalisées après lavage de la figure 2.21-A, le pic acide de l'acide oléique a disparu mais pas les liaisons W-O. Les bandes des liaisons N-CH<sub>3</sub> ou CH<sub>2</sub> sont peu visibles, ce qui confirme la désorption du CTAB et la fonctionnalisation limitée.



**Figure 2.21** Spectres infra-rouge à transformée de Fourier A- du CTAB et des particules fonctionnalisées CTAB, B- de l'OTS et des particules fonctionnalisées OTS.

En parallèle, un greffage de l'OTS qui ne comporte pas d'ammonium a été réalisé<sup>(2)</sup> pour

<sup>(2)</sup>en suivant le protocole décrit pour la fonctionnalisation PEG-Si

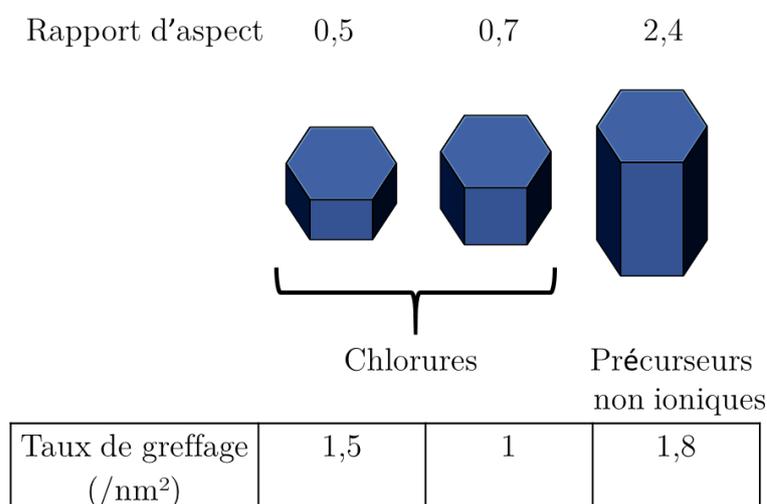
comprendre le rôle du silane. D'après l'analyse du spectre infra-rouge de la figure 2.21-B, le greffage est confirmé par la présence d'une bande large à  $1100\text{ cm}^{-1}$  attribuable éventuellement aux liaisons Si-O-W et Si-O-Si. La stabilité colloïdale de la solution est cependant limitée et augmente avec le temps passé aux ultrasons.

D'après ces différentes observations, nous pensons que la fonctionnalisation des plaquettes avec du DMOAP est efficace grâce à la combinaison des deux fonctions réactives. L'ammonium permet une première stabilisation électrostatique de la surface et le silane permet un greffage plus covalent.

### Impact de la surface des nanoparticules de $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$ sur le greffage

La surface des nanoparticules de  $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$  dépend des précurseurs utilisés qui peuvent être ioniques (voie chlorure) ou non (pour les bâtonnets). Étant donné que notre greffage comporte une étape de stabilisation électrostatique, son efficacité peut dépendre de la charge de surface et donc de la synthèse initiale.

Contrairement au greffage avec du PEG-Si qui stabilise toutes les particules quelle que soit leur taille, on remarque que les ammoniums n'interagissent pas de la même manière avec les particules en fonction de leur chimie de surface. Le CTAB améliore uniquement la stabilité des particules synthétisées par voie chlorure, dont la surface comporte certainement un excès d'ions. Empiriquement, il est constaté que l'ajout de DMOAP stabilise instantanément les particules synthétisées par voie chlorure tandis que la stabilisation des bâtonnets, dont la surface est potentiellement moins chargée<sup>(3)</sup>, est plus lente. Nous pensons donc que l'importance des deux étapes de greffage<sup>(4)</sup> va fortement dépendre de la surface initiale. Nous comparons sur la figure 2.22 le taux de greffage en fonction du type de particules considéré.



**Figure 2.22** Impact du rapport d'aspect et de la voie de synthèse sur la quantité de ligands greffée en surface

Pour les particules synthétisées par voie chlorures de rapport d'aspect  $< 1$ , la densité de ligands semble diminuer quand le rapport d'aspect augmente de manière reproductible ce qui nous

<sup>(3)</sup> car issus de précurseurs non ioniques  $\text{W}(\text{CO})_6 \text{ Cs}_2\text{CO}_3$

<sup>(4)</sup> 1-Stabilisation électrostatique 2- Greffage du silane

amène à penser qu'il y a peut-être une anisotropie de répartition des ligands. Cette hypothèse est explorée dans le prochain chapitre.

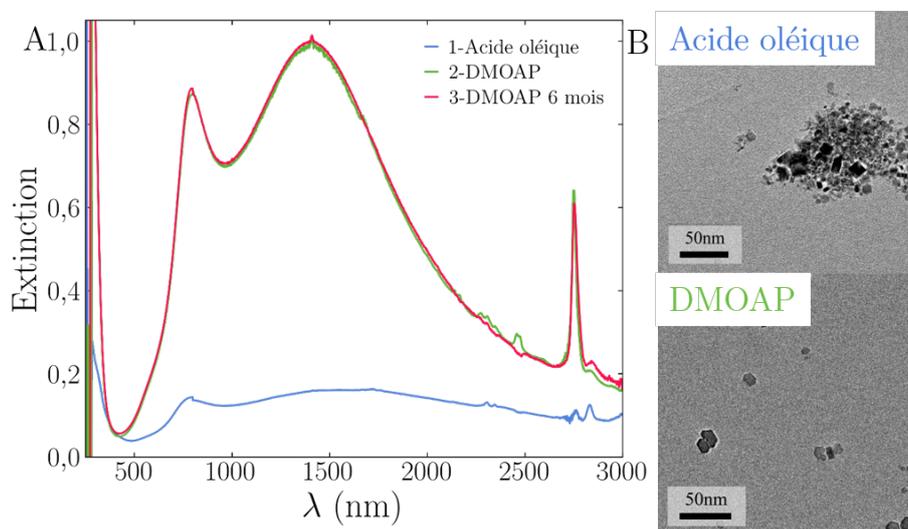
Le taux de greffage du DMOAP sur les bâtonnets, quant à lui, est plus important que sur les plaquettes synthétisées par voie chlorure. Cette observation reste difficile à interpréter. Sur les plaquettes il y a peut-être des ions chlorures éventuellement greffés à la surface des tungstates qui bloquent le greffage du DMOAP.

### 2.3.4 Bilan - Effet de la fonctionnalisation sur les propriétés optiques

Le but premier de la fonctionnalisation est de stabiliser suffisamment les particules, indépendamment de leur rapport d'aspect, pour éviter les interactions attractives et mesurer les propriétés optiques de particules isolées et non pas d'agrégats. Il est donc indispensable de s'assurer que les particules en suspension sont des particules isolées. Il est difficile d'affirmer la dispersion parfaite des particules fonctionnalisées. Cependant plusieurs observations nous permettent d'aller dans ce sens :

- La stabilité dans le temps de la suspension et de la réponse optique stable sur une durée supérieure à 6 mois (Figure 2.23)
- Des valeurs de rayon hydrodynamique obtenues par diffusion dynamique de la lumière de l'ordre de grandeur de la taille des particules
- Des particules parfaitement dispersées sur les grilles de microscopie électronique (Figure 2.23).

Le spectre des particules après synthèse (particules en amas, instables) est mesuré (figure 2.23) directement après dilution. Les particules sont ensuite fonctionnalisées avec du DMOAP, et un spectre optique est à nouveau mesuré. Ce spectre ne change pas, même après 6 mois.



**Figure 2.23** A- Spectre d'extinction de plaquettes fonctionnalisées acide oléique dans du tétrachloroéthylène (1), puis fonctionnalisées DMOAP (2) et DMOAP après 6 mois (3). Images de microscopie électronique à transmission des plaquettes avant et après fonctionnalisation DMOAP.

Même si la concentration en particule est identique sur ces 3 spectres, l'extinction est très différente (1 vs 0,16). L'agrégation des particules acide oléique cause donc une perte d'absorption d'un facteur 6.

La position des pics est également modifiée par l'état d'agrégation, les changements des maximums ont été répertoriés dans le tableau 3.2.

| Pics                   | Acide oléique (initial) | DMOAP (initial) | Différence    |
|------------------------|-------------------------|-----------------|---------------|
| $\lambda_{Long}$ (nm)  | 884                     | 800             | 84            |
| $\lambda_{Trans}$ (nm) | 1430-1740               | 1380-1420       | $\approx 185$ |

**Tableau 2.2** Tableau regroupant les valeurs de position de pics avant et après fonctionnalisation pour des nanoplaquettes de rapport d'aspect 0,7.

Si la stabilité colloïdale n'est pas prise en compte dans la mesure de la fréquence plasmonique, cela peut induire une erreur d'environ 80 nm sur la position du pic longitudinale et une erreur de  $\approx 180$  nm sur la position du pic transverse. La bonne stabilité des particules est donc un pré-requis à l'étude de l'évolution de la fréquence plasmonique en fonction de n'importe quel paramètre dont la taille, le rapport d'aspect et également à la quantification du coefficient d'extinction.

## 2.4 Quantification des propriétés optiques

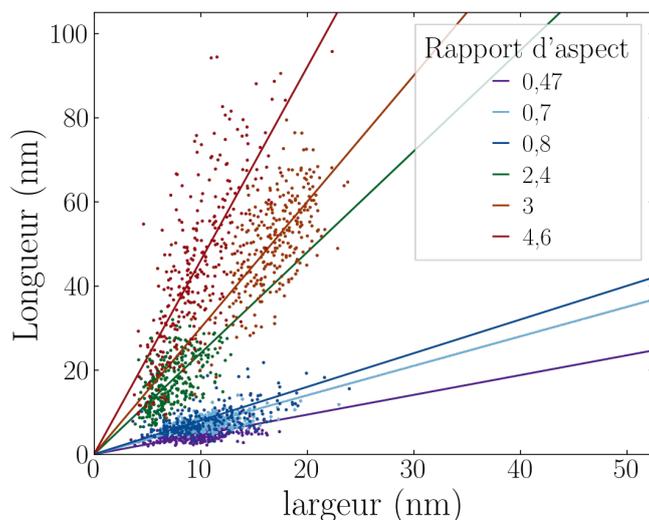
Nous avons vu dans le précédent chapitre bibliographique que l'effet de la taille des particules d'or n'a que peu d'effets sur les propriétés optiques si les particules ont une taille comprise entre 10 et 50 nm. Elles restent dans l'approximation quasi-statique ( $r \leq \frac{\lambda}{20}$ ).

Par ailleurs, le rapport d'aspect a un effet beaucoup plus important que la taille sur la résonance plasmonique, car la constante diélectrique et la polarisabilité sont directement affectées par l'anisotropie de la particule et peu par la taille. Ainsi, nous discutons dans cette partie de l'effet du rapport d'aspect sur la longueur d'onde de résonance, puis sur le coefficient d'extinction.

### 2.4.1 Effet du rapport d'aspect sur la position des pics

A partir des protocoles décrits précédemment, nous arrivons à synthétiser des particules de rapport d'aspect compris entre 0,47 et 4,6. Les tailles des particules sont résumées sur la figure ci-dessous.

Globalement les largeurs des particules sont comprises entre 7 et 20 nm. Il ne devrait donc pas y avoir d'effet important de la taille sur la fréquence de résonance dans la gamme de largeurs considérées. En effet les tailles considérées ne sont pas assez grandes pour que le champ électrique soit inhomogène dans la particule qui cause un élargissement de la bande et un décalage vers le rouge.



**Figure 2.24** Tailles et rapport d'aspect des particules atteignables par les synthèses développées dans la section précédente.

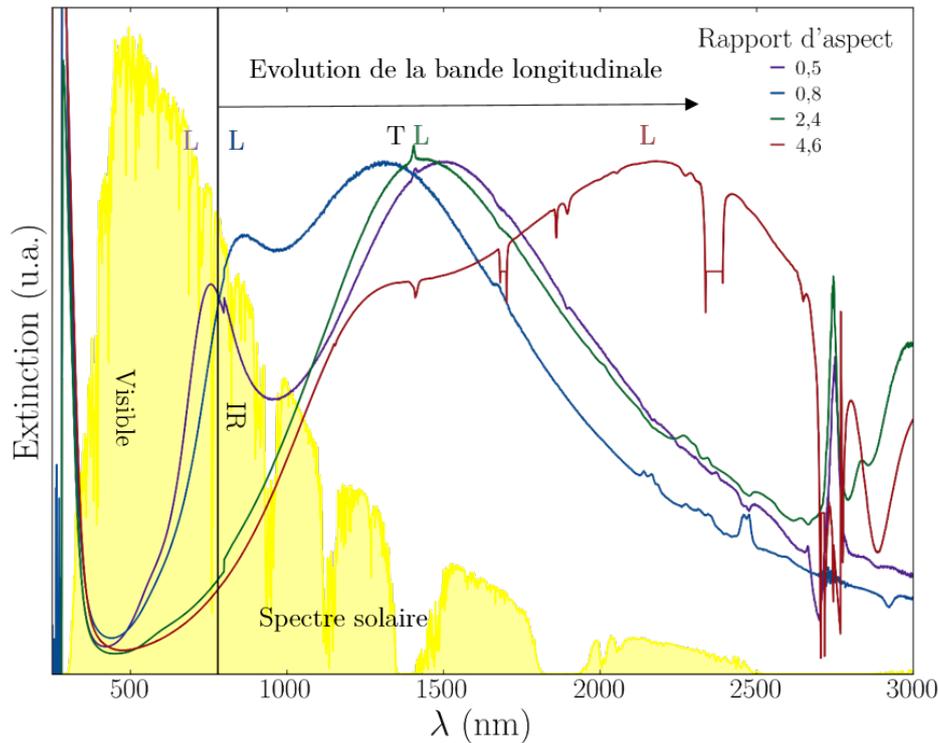
Grâce à la fonctionnalisation des particules avec du DMOAP pour obtenir une bonne stabilité dans le tétrachlororéthylène, il a été possible de mesurer les spectres d'extinction pour les différentes particules synthétisées en s'affranchissant des effets de l'agrégation. Les résultats sont présentés sur la figure 2.25. Ils sont normalisés afin de se concentrer dans un premier temps sur l'évolution de leur forme. La première observation évidente est de voir que la forme et la position des spectres dépendent fortement du rapport d'aspect des particules considérées. Chaque spectre correspond à la somme d'une contribution transverse et longitudinale. L'attribution des modes de résonance transverse et longitudinal se fait en s'aidant des travaux de J. Kim [77].

Pour des rapports d'aspect inférieurs à 1, la bande longitudinale est comprise entre 800 et 900 nm et la bande transverse vers 1400 nm. Pour des rapports d'aspect supérieurs, aux alentours de 2, les deux longueurs d'onde d'absorption sont très proches ce qui a déjà été observé et expliqué dans la publication de référence [77]. Les longueurs d'onde de résonance transverse et longitudinale coïncident en effet pour une taille différente de 1, car les constantes diélectriques du matériau selon l'axe transverse et longitudinal sont différentes à cause d'une anisotropie de maille cristalline [101].

Enfin, pour les particules de rapport d'aspect 4,6 la bande longitudinale dépasse la bande transverse pour atteindre 2500 nm. Le spectre pour ce rapport d'aspect est davantage bruité, en effet, les particules ont été stabilisées dans le chloroforme. L'indice optique du chloroforme (1,47) [102] reste cependant très proche de celui du tétrachloroéthylène (1,49) [103]. Les conséquences négligeables sur la position des pics seront rajoutées dans les incertitudes.

Les largeurs des bandes sont liées à deux facteurs : la distribution en tailles des particules et l'amortissement des charges libres dans le cristal. La polydispersité de nos particules est assez importante ( $\approx 20\text{-}38\%$ ). On remarque également que la largeur de la bande longitudinale augmente avec le rapport d'aspect, certainement à cause de l'augmentation des collisions des porteurs de charge avec la matrice lorsque la longueur de la particule augmente.

En résumé, la longueur d'onde de résonance transverse reste à peu près constante vers 1400 nm tandis que la longueur d'onde de résonance longitudinale augmente avec le rapport d'aspect. Les particules de petit rapport d'aspect vont donc absorber davantage dans le visible que celles de rapport d'aspect plus grand, ce qui est moins souhaitable pour des applications en contrôle



**Figure 2.25** Spectres d'extinction normalisés des nanocristaux de  $Cs_xWO_{3-\delta}$  de différents rapports d'aspect stabilisés par fonctionnalisation dans le tétrachloroéthylène (ou le chloroforme pour le rapport d'aspect 4,6) superposés au spectre solaire.

solaire.

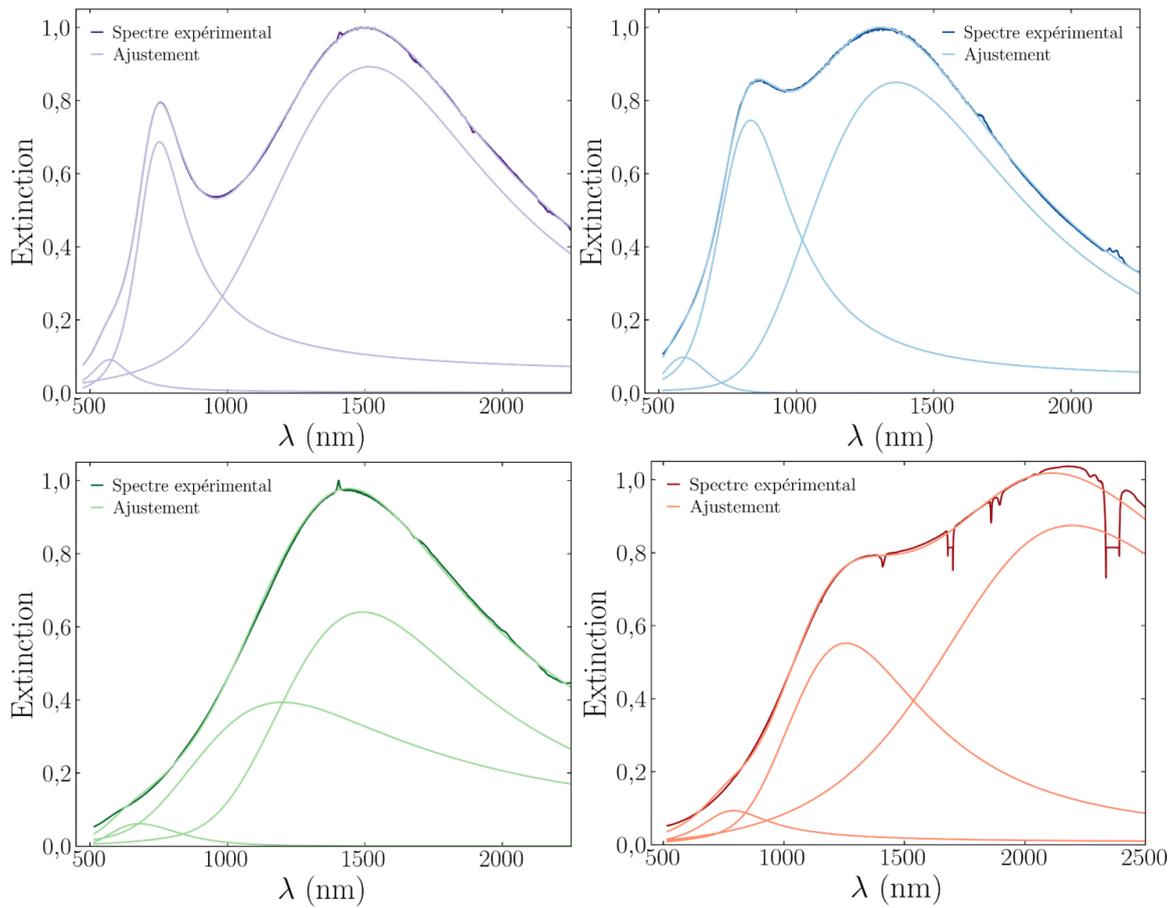
### Déconvolutions

Afin d'avoir des résultats quantitatifs sur l'évolution de la forme du spectre plasmonique avec le rapport d'aspect, il faut déconvoluer les spectres d'absorption (Figure 2.26).

Nous choisissons de réaliser des ajustements avec des fonctions pseudo-voigt asymétriques afin de mieux ajuster les résultats expérimentaux. Nous rajoutons un troisième pic fixe d'intensité minimale qui permet d'améliorer l'ajustement vers 800 nm. Pour les spectres de rapport d'aspect compris entre 1,6 et 3 la déconvolution est plus délicate. En effet, les pics sont presque confondus, et donc les incertitudes sont beaucoup plus importantes.

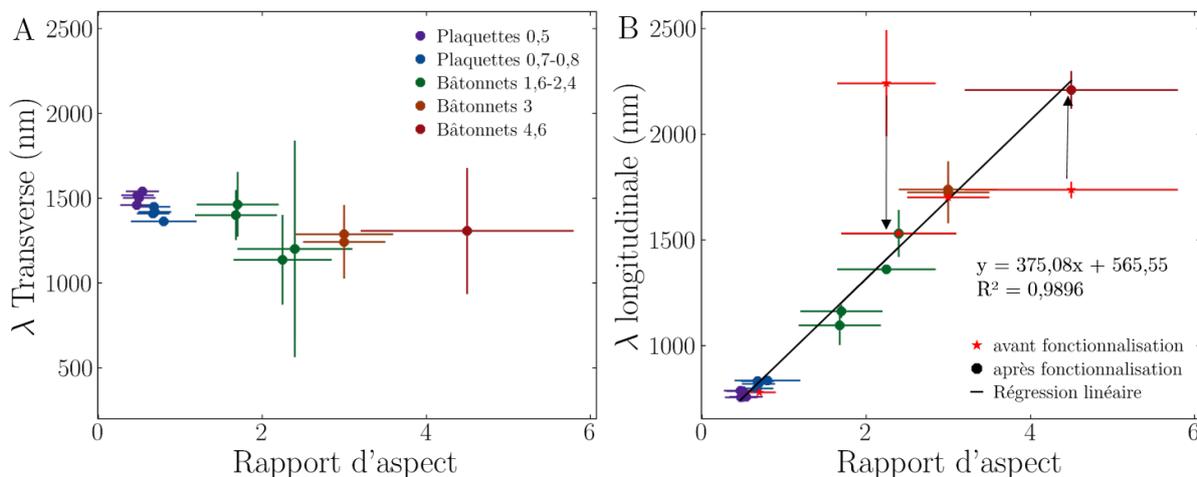
Nous traçons alors l'évolution de la position des deux pics en fonction du rapport d'aspect sur la figure 2.27. Les incertitudes sur la position des pics correspondent surtout aux convolutions plus ou moins certaines, tandis que les incertitudes sur le rapport d'aspect sont calculées comme étant l'écart type standard des mesures sur les images MET.

La position de la bande transverse diminue légèrement avec le rapport d'aspect et est plutôt constante comme observé qualitativement sur la figure 2.25. La longueur d'onde de résonance de la bande longitudinale augmente linéairement avec le rapport d'aspect, ce qui est identique à ce qui a été publié pour l'or [26] et présenté en figure 1.9.



**Figure 2.26** Déconvolutions des spectres présentés sur la figure 2.25 avec des fonctions pseudo-voigt.

A titre indicatif, les positions des bandes longitudinales de quelques particules non fonctionnalisées ont été ajoutées sur le graphique 2.27-B en rouge. Pour un rapport d'aspect de 2,2, la longueur d'onde du pic longitudinal avant fonctionnalisation est supérieure à ce qui est attendu, les particules sont donc probablement agrégées. Pour les particules de rapport d'aspect 4,6, avant fonctionnalisation, le pic longitudinal à une longueur d'onde de résonance décalée vers le bleu ce qui pourrait s'expliquer par de l'assemblage en solution. Cette observation sera rediscutée dans le chapitre 3 de cette thèse. Dans tous les cas, cela nous montre l'importance de la stabilité pour pouvoir analyser correctement les propriétés optiques de notre matériau.



**Figure 2.27** A- Évolution de la position du pic transverse avec le rapport d'aspect. B- Évolution de la position du pic longitudinal avec le rapport d'aspect. La fonctionnalisation permet d'améliorer fortement la précision sur la position du pic longitudinal pour obtenir une longueur d'onde longitudinale qui varie linéairement avec le rapport d'aspect.

#### 2.4.2 Coefficients d'extinction des nanocristaux de $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$ bien dispersés

Nous cherchons ici à quantifier quelle est la quantité de lumière absorbée par une particule de  $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$  en fonction de son dopage ou de son rapport d'aspect.

##### Définitions

La célèbre loi de Beer-Lambert relie l'atténuation d'un faisceau lumineux à travers un milieu dilué et homogène d'épaisseur  $l$  (en cm) aux propriétés intrinsèques de ce milieu par l'expression suivante :

$$A = \varepsilon(\lambda)lc = -\log\left(\frac{T(\lambda)}{T_0(\lambda)}\right) \quad (2.3)$$

avec  $\varepsilon(\lambda)$  le coefficient d'atténuation (ou d'extinction) massique ( $\text{cm}^{-1}\text{g}^{-1}\text{L}$ ),  $c$  la concentration en espèces absorbantes ( $\text{g/L}$ ),  $T$  l'intensité du faisceau transmis,  $T_0$  l'intensité initiale du faisceau.

Nous nous intéressons ici au cas de nanoparticules absorbant en solution. Le coefficient d'extinction massique permet d'évaluer la capacité d'absorption d'un gramme de matériau dans un litre de solvant pour un trajet optique de 1 cm à une longueur d'onde donnée. C'est le paramètre de choix pour comparer le pouvoir absorbant de particules de même nature. Cependant, dans le but de faire une comparaison pertinente avec d'autres matériaux, on préférera se rapporter au coefficient d'extinction volumique  $\varepsilon_v$  (exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ ) qui est normalisé par la masse volumique des particules ( $\rho$ ) et est défini par :

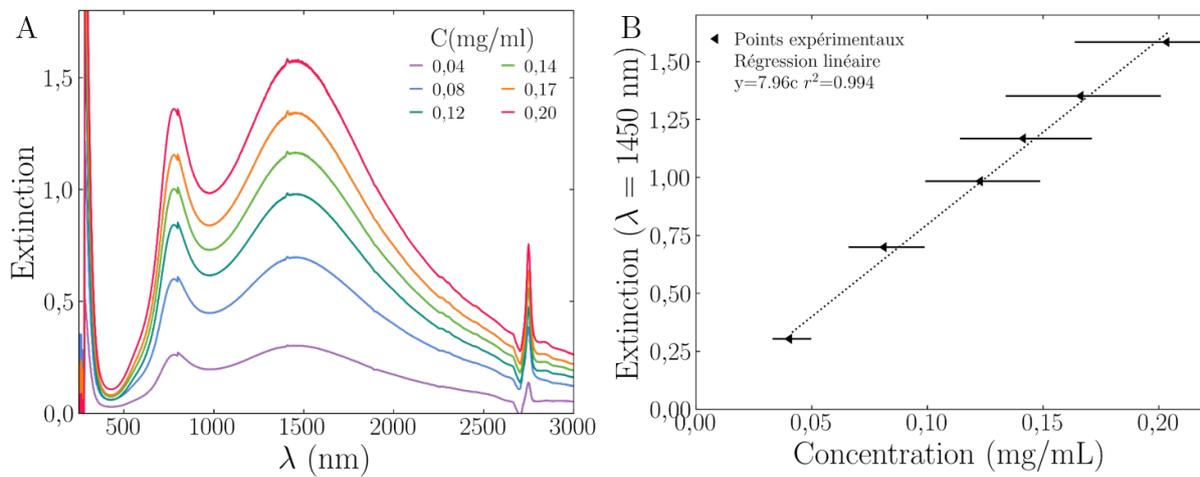
$$\varepsilon_v(\lambda) = \varepsilon(\lambda)\rho \quad (2.4)$$

Il est également possible de remonter au pouvoir absorbant d'une particule qui est nommée section efficace ( $\sigma$  en  $\text{cm}^2$ ), en multipliant le coefficient d'extinction volumique par le volume d'une particule ( $V$ ). Cette grandeur est particulièrement appréciée pour les comparaisons avec les simulations menées sur particule unique.

$$\sigma = \varepsilon_v V \quad (2.5)$$

## Méthodologie

Dans l'objectif d'extraire le coefficient d'extinction de nos particules bien dispersées, les particules sont préalablement fonctionnalisées afin de s'affranchir des interactions entre particules. Une courbe d'étalonnage du maximum d'absorption est tracée en fonction de la concentration afin de vérifier la linéarité de la loi de Beer Lambert (Figure 2.28-B).



**Figure 2.28** A- Spectres d'absorption de plaquettes de rapport d'aspect 0,5 fonctionnalisées DMOAP dans du tétrachloroéthylène pour différentes concentrations. B- Maximums d'absorption des courbes A en fonction de la concentration, la régression linéaire nous permet d'accéder au coefficient d'extinction massique des particules.

La concentration en particules est mesurée grâce à des mesures d'analyse élémentaire ICP. L'incertitude sur les préparations d'échantillons est plutôt élevée, car en fonction des cycles de lavages il est possible de perdre des particules, on surestimera donc l'incertitude à  $\approx 20\%$ . Dans le cas des plaquettes de rapport d'aspect 0,5, le coefficient d'extinction massique à 1450 nm extrait des données de la figure 2.28 est de  $8 \pm 1,6 \text{ g}^{-1}\text{L cm}^{-1}$  soit  $5,7 \mu\text{m}^{-1}$ .

## Effet du rapport d'aspect sur le coefficient d'extinction

Le coefficient d'extinction volumique est calculé pour toutes les particules dont les propriétés optiques sont présentées dans la section 2.4. Cependant, les spectres n'ont pas tous la même largeur notamment car ils ont des polydispersités différentes (Figure 2.25), donc comparer le coefficient d'extinction brut n'a pas forcément de sens. Afin de prendre en considération la largeur des spectres qui dépend du rapport d'aspect des particules et pour calculer le pouvoir absorbant total, le coefficient d'extinction volumique a été intégré sur toutes les fréquences absorbées. Il représente l'énergie totale absorbée par  $1\mu$  de matériau dense. Le résumé de ces différents résultats est présenté dans le tableau 2.3.

| Rapport d'aspect | Taille Lxl (nm) | Rapport Cs/W | $\varepsilon_v(\lambda_{max})$ ( $\mu\text{m}^{-1}$ ) | $\varepsilon_v(\text{intégré})$ ( $\text{eV}\mu\text{m}^{-1}$ ) | $\sigma(\lambda_{max})$ ( $\text{cm}^2$ ) |
|------------------|-----------------|--------------|---|---|---|
| 0,5              | 4,7x9,9         | 0,28         | $5,7 \pm 1,1$   | $6,2 \pm 1,4$   | $2,5 \cdot 10^{-14}$                      |
| 0,8              | 8,3x10,4        | 0,32         | $14,3 \pm 2,8$  | $16,0 \pm 3,2$  | $8,7 \cdot 10^{-14}$                      |
| 2,4              | 17,6x7,4        | 0,25         | $14,3 \pm 2,8$  | $11,0 \pm 2,2$  | $12,2 \cdot 10^{-14}$                     |
| 3                | 48x16           | 0,18         | $17,2 \pm 3,5$  | $12,6 \pm 2,5$  | $200 \cdot 10^{-14}$                      |
| 4,6              | 44,8x9,7        | 0,23         | $16,8 \pm 3,4$  | $13,0 \pm 2,6$  | $52 \cdot 10^{-14}$                       |

**Tableau 2.3** Bilan des coefficients d'extinctions volumiques en fonction du rapport d'aspect des particules et du taux de dopage en césium (mesuré par ICP). Le coefficient d'extinction peut être intégré sur tout le spectre afin de prendre en considération la largeur des bandes qui peut varier d'un échantillon à l'autre. La section efficace d'absorption est également calculée.

Le dopage des particules et leur taille peut avoir une influence sur le coefficient d'extinction des particules [104], c'est pourquoi nous avons ajouté le rapport Cs/W calculé par ICP au tableau 2.3. Cependant, il est difficile de discuter en détail de ce paramètre car nous ne connaissons pas la quantité de lacunes d'oxygène.

Le coefficient d'extinction des plaquettes de rapport d'aspect 0,5 est sensiblement inférieur aux autres échantillons. Cette observation est reproductible. Nous excluons les explications d'un taux de dopage lié à la synthèse car le mode de synthèse est très proche des plaquettes de RA=0,8. Il peut s'agir d'un effet de taille également observé dans l'article de C. Staller et al [104]. Les dopants étant moins actifs à la surface des nanocristaux [105], les petites particules ont une concentration de dopant actifs inférieurs aux plus grandes car leur ratio surface/volume est important. De plus, il est possible que le libre parcours moyen des porteurs de charge soit supérieur à 5 nm (la longueur des plaquettes). Les porteurs vont donc subir des réflexions aux interfaces augmentant le taux de collision et réduisant le coefficient d'extinction.

Pour toutes les autres particules, le coefficient d'extinction volumique au maximum d'extinction est d'environ  $15 \mu\text{m}^{-1}$ . Si on prend en considération la largeur des pics pour calculer l'énergie totale éteinte ( $\varepsilon_v(\text{intégré})$ ), les plaquettes de rapport d'aspect 0,8 absorbent davantage que les bâtonnets. Une explication possible est leur taux de dopage en césium (Cs/W=0,32) plus important.

La section efficace d'absorption calculée ici au maximum d'extinction pour des plaquettes de rapport d'aspect 0,8 est de  $8,7 \pm 1,7 \text{ nm}^2$ . Florian Lochon a modélisé pour ces particules une valeur de coefficient d'extinction de  $6 \text{ nm}^2$ . Ces deux résultats sont très proches, ce qui est très encourageant pour la compréhension des propriétés optiques de notre matériau. La différence peut provenir du fait que la densité de lacunes d'oxygène n'est pas maîtrisée et devrait modifier la constante diélectrique utilisée dans les simulations numériques.

### 2.4.3 Sélectivité de l'absorption pour des applications en contrôle solaire

#### Sélection du rapport d'aspect optimal

Si nous voulons réaliser un dispositif pour le contrôle solaire, il doit répondre à plusieurs critères :

- Absorber les infra-rouges pour limiter l'énergie solaire passant par le vitrage
- Garder sa transparence dans le domaine visible pour des raisons esthétiques
- Une concentration en particules la plus faible possible
- Avoir une épaisseur limitée.

Pour utiliser nos nanoparticules en contrôle solaire infra-rouge et pour préserver la transparence dans le visible il semble important de quantifier la sélectivité de leur absorption. Pour tenir compte précisément des longueurs d'ondes émises par le soleil, il est nécessaire de convoluer les courbes de transmission par le spectre solaire pour obtenir les paramètres de transmission lumineuse et de transmission infra rouge définis par les équations suivantes :

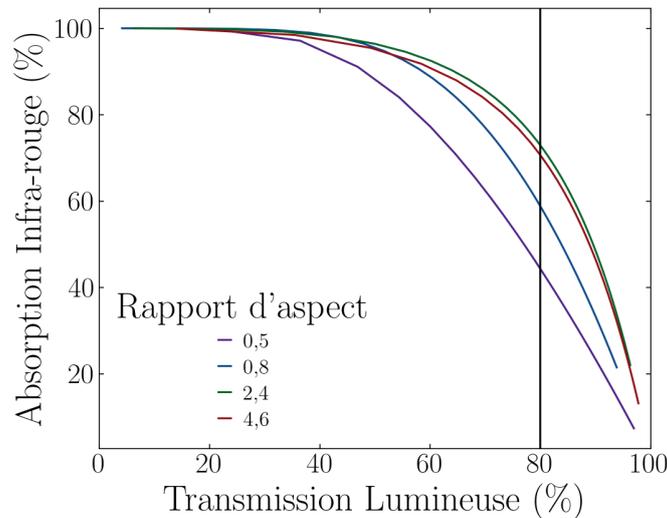
$$I_{transmise} = I_{soleil}T_{particules} = I_{soleil}10^{-Extinction} \quad (2.6)$$

$$\text{Transmission Lumineuse} = 100 \frac{\int_{380}^{780} S(\lambda)T(\lambda)d\lambda}{\int_{380}^{780} S(\lambda)d\lambda} \quad (2.7)$$

$$\text{Transmission Infrarouge} = 100 \frac{\int_{780}^{3000} S(\lambda)T(\lambda)d\lambda}{\int_{780}^{3000} S(\lambda)d\lambda} \quad (2.8)$$

Avec  $S(\lambda)$  l'énergie surfacique émise par le soleil arrivant sur terre à la longueur d'onde considérée, et  $T(\lambda) = 10^{-Extinction(\lambda)}$ .

Afin de réaliser le meilleur compromis entre absorption dans le domaine infra-rouge (= 100-Transmission Infrarouge) et transmission lumineuse en fonction des besoins il est possible de se référer à la figure 2.29. Sur cette figure, l'absorption infra-rouge est tracée en fonction de la transmission lumineuse pour les différents rapports d'aspect des particules considérées.



**Figure 2.29** Lien entre la Transmission Lumineuse et l'absorption dans l'infra-rouge (=100-Transmission Infrarouge) en fonction des particules considérées. La barre noire permet de fixer la transmission lumineuse à 80 % pour déduire l'absorption infra-rouge correspondante. Les résultats sont référencés dans le tableau 2.4.

Ainsi, pour un dispositif si on veut maintenir une transmission de 80% de la lumière visible, l'absorption correspondante de l'énergie solaire infra-rouge va dépendre du rapport d'aspect et est reportée dans le tableau 2.4. Il semble alors plus intéressant de synthétiser des particules de rapport d'aspect compris entre 2,4 et 4,6, qui vont absorber 72% des infra-rouges émis par le soleil. Il n'est pas forcément souhaitable d'aller vers des rapports d'aspect plus grand qui décaleront la bande longitudinale vers les grandes longueurs d'onde car le spectre solaire s'affaïsse beaucoup après 2500 nm. L'absorption des longueurs d'ondes comprises entre 800 et 1400 nm

est à privilégier. Pour réaliser des dispositifs, l'autre paramètre important est la quantité de particules à incorporer.

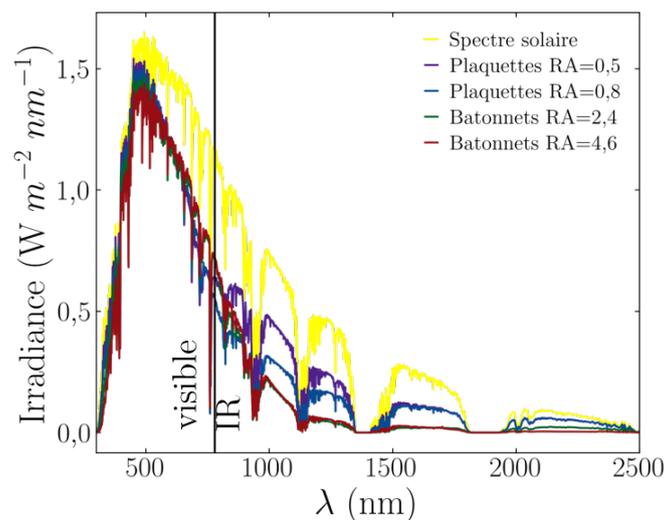
| Rapport d'aspect | % de l'énergie solaire IR absorbée | Concentration volumique (%) |
|------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| 0,5              | 43                                 | 0,3                         |
| 0,8              | 58                                 | 0,16                        |
| 2,4              | 72                                 | 0,4                         |
| 4,6              | 72                                 | 0,38                        |

**Tableau 2.4** Concentrations en particules nécessaires pour avoir un dispositif de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur laissant passer 80% de la lumière visible et absorbant une quantité variable de la lumière IR émise par le soleil en fonction du rapport d'aspect.

En fixant une épaisseur de 20  $\mu\text{m}$ , il est possible grâce à nos calculs de coefficient d'extinction de calculer la concentration de particules à incorporer pour laisser passer 80 % de la lumière visible. Nous pouvons compléter le tableau 2.4 par la concentration pour avoir une vision non seulement du compromis entre l'absorption dans l'IR et la transmission dans le visible mais également de la quantité de particules nécessaire. En effet, la concentration volumique en particules est extrêmement importante à la fois à cause d'un souci d'économie de matière et également car il s'agit d'un paramètre critique pour une future dispersion dans les cristaux liquides.

Ainsi, pour minimiser la concentration de particules il semble intéressant de travailler sur les plaquettes de rapport d'aspect 0,8. Ces dernières absorbent en effet fortement entre 800 et 1500 nm là où l'énergie solaire IR est importante. Elles permettraient d'absorber plus de la moitié de l'énergie infra-rouge émise par le soleil avec une concentration en particules relativement limitée.

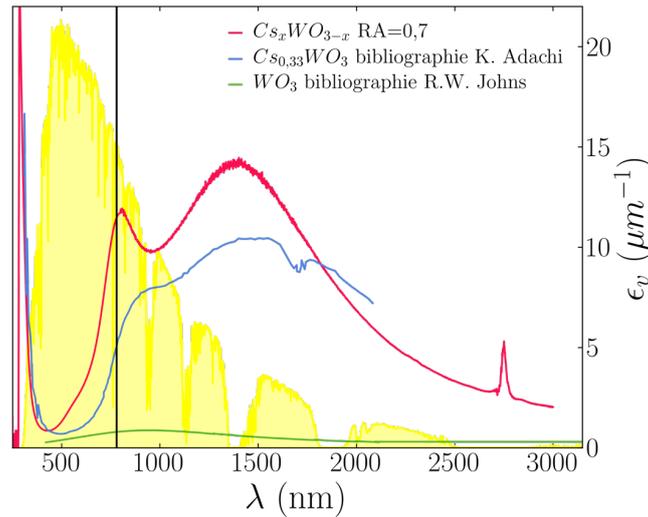
Les spectres de transmission de l'énergie solaire avant et après passage par un dispositif aux concentrations du tableau 2.4 sont présentés sur la figure 2.30.



**Figure 2.30** Irradiance solaire avant et après passage par un dispositif de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur permettant une transmission de 80% de la lumière visible et contenant les nanoparticules de différents rapport d'aspect dans une fraction volumique variable répertoriée dans le tableau 2.4.

### Comparaison avec d'autres systèmes

Des références de coefficients d'extinction des nanoparticules de dérivé d'oxydes de tungstène sont disponibles dans la littérature : pour la phase Cs-HTB synthétisée par voie solide [85], ou pour des nanoparticules cubiques de  $WO_{3-x}$  synthétisées de manière analogue aux nôtres [106]. Nous avons tracé les courbes d'extinction volumique de ces composés de référence en comparaison avec des plaquettes de rapport d'aspect 0,7 sur la figure ci-dessous.



**Figure 2.31** Coefficient d'extinction volumique en fonction de la longueur d'onde des dérivés d'oxydes de tungstène disponibles dans la littérature, d'après les articles de K. Adachi et al [85] et de R.W. Johns et al [106], en comparaison avec les nanoparticules synthétisées au laboratoire.

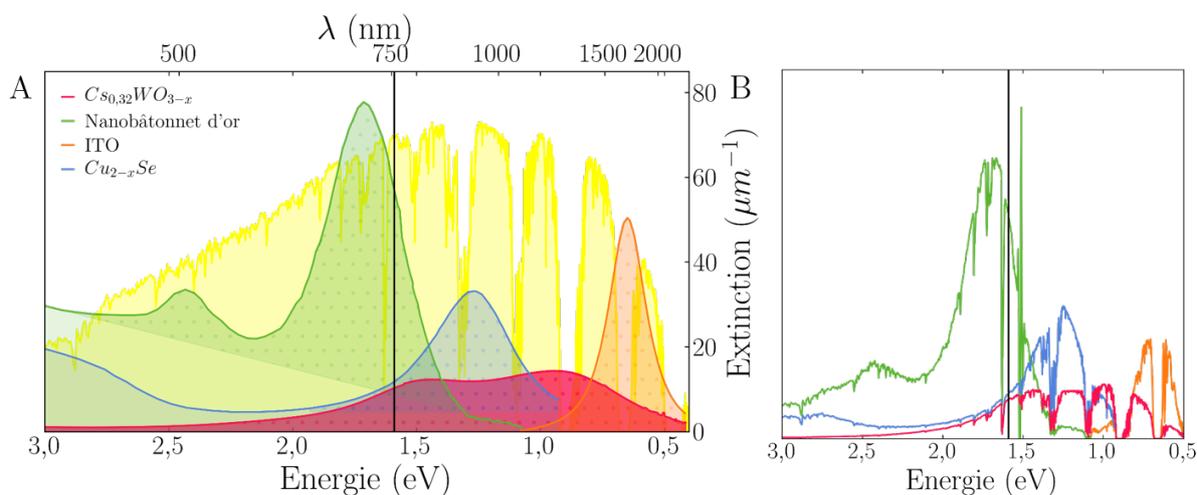
Les nanoparticules de  $WO_{3-x}$  absorbent ici beaucoup moins que les nanocristaux de  $Cs_xWO_{3-\delta}$ . Cette différence peut s'interpréter par une densité de dopage inférieure. En effet dans l'oxyde de tungstène, seules les lacunes d'oxygène participent à la résonance plasmonique tandis que le dopage césium intervient également dans  $Cs_xWO_{3-\delta}$ . Cependant, le facteur 10 sur le coefficient d'extinction volumique ne peut pas s'expliquer uniquement par le dopage césium. Lorsque nous laissons s'oxyder nos nanoparticules, nous perdons 65% de l'absorption, donc évaluons à environ 35% l'apport du dopage césium à l'effet plasmonique. Nous pensons que les auteurs ont sous-estimé le coefficient d'extinction car ils n'ont peut-être pas tenu compte du rendement de la réaction, ou d'un couplage indésirable entre particules.

Dans les travaux de K. Adachi, sur la phase bronze de tungstène hexagonale dopée Cs, le coefficient d'extinction volumique est assez proche de ce que nous obtenons expérimentalement. Leurs particules n'ont pas de lacunes d'oxygènes puisqu'elles sont manipulées à l'air. Elles absorbent donc moins [85].

Sur la figure 2.32, nous comparons l'absorption des particules de  $Cs_xWO_{3-\delta}$  synthétisées au laboratoire avec d'autres systèmes absorbant dans d'autres gammes d'énergie<sup>(5)</sup>. Nous préférons comparer les spectres en échelle d'énergie (eV), ce qui permet de visualiser plus facilement l'énergie totale absorbée.

Les coefficients d'extinction des différentes nanoparticules considérées au maximum d'absorption sont reportés dans le tableau 2.5. Les nanoparticules d'oxyde de tungstène dopées césium ont

<sup>(5)</sup>et notamment la gamme visible pour les nanoparticules d'or



**Figure 2.32** A- Spectre d'extinction de différents absorbeurs plasmoniques superposés au spectre solaire d'après [104] (ITO), [107] (Or), [108] ( $Cu_{2-x}Se$ ). Les aires en pointillées correspondent à l'énergie absorbée par résonance plasmonique de chaque système, et l'aire totale à la somme de la contribution plasmonique et intrabande. B- Convolution des spectres d'extinction plasmoniques des composés de (A) avec le spectre solaire. Les barres verticales permettent de séparer le domaine visible et le domaine infra-rouge.

un coefficient d'extinction volumique au maximum d'absorption inférieur aux nanobâtonnets métalliques d'or ou aux nanoparticules d'oxyde d'étain dopées indium (ITO) ou encore aux séléniures de cuivre. En s'intéressant uniquement au maximum d'absorption à travers la mesure du coefficient d'extinction, on minimise ainsi fortement le pouvoir absorbant des tungstates qui ont deux bandes d'absorption assez larges. Les bandes larges sont d'ailleurs un avantage pour des applications en contrôle solaire. Pour tenir compte de cette largeur, les spectres sont intégrés par rapport à l'aire plasmonique (en retirant la contribution des transitions intrabandes) on obtient le coefficient d'extinction intégré par l'aire.

Ce coefficient d'extinction volumique plasmonique représente l'énergie totale absorbée par effet plasmonique par une unité de volume de matériau. Nous pouvons ainsi comparer l'absorption totale des différents matériaux. Les nanoparticules de  $Cs_xWO_{3-\delta}$  absorbent alors légèrement plus que les séléniures de cuivre, et autant que les nanoparticules d'oxyde d'étain dopé indium. Il est notable de constater que la différence avec les nanobâtonnets d'or est faible ( $\approx 40\%$ )<sup>(6)</sup>. L'or est pourtant un métal avec une densité de porteurs libres bien supérieure aux semi-conducteurs. Pour comprendre ce peu de différence il faudrait s'intéresser plus en détail à la structure électronique de ces deux matériaux et notamment la mobilité des porteurs et leur densité.

Pour visualiser l'efficacité des matériaux pour le contrôle solaire infra-rouge, nous avons tracé la convolution des spectres d'extinction avec le spectre solaire sur la figure 2.32-B. L'aire des courbes est donnée dans le tableau 2.5. Nous avons tenu à séparer l'infra-rouge du domaine visible et les contributions plasmoniques des contributions liées aux transitions intra-bandes.

L'or absorbe davantage que les autres matériaux plasmoniques, cependant sa gamme d'absorption est majoritairement localisée dans le domaine visible. Même en modifiant la taille des

<sup>(6)</sup>cette différence dépend de la littérature ou les coefficients d'extinction de nanoparticules d'or peuvent varier d'un facteur 2

particules ou le rapport d'aspect il restera une composante d'absorption dans le domaine visible à cause des transitions interbandes. Ce n'est donc pas un bon candidat pour le contrôle solaire sélectif des infra-rouges.

Les oxydes d'indium dopés étain n'absorbent pas dans tous les infra-rouges du spectre solaire. Les sélénures de cuivre semblent plus intéressantes que nos particules pour absorber les infra-rouges émis par le soleil par effet plasmonique. Cependant, l'énergie de bande interdite est localisée dans le domaine visible.

| Particules                                   | Taille<br>nm | $\varepsilon_v$<br>$\mu\text{m}^{-1}$ | $\varepsilon_v$<br>aire<br>$\text{eV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ | Énergie solaire absorbée dans le visible ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ) |      | Énergie solaire absorbée dans l'IR ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ) |   |
|--|--------------|---------------------------------------|---|---|------|---|---|
|  |              |                                       |   | P   | I    | P   | I |
| Plaquettes $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$ | 7,4x10,7     | 14,3                                  | 15,3  | 1730  | 0    | 4977  | 0 |
| Nanobâtonnets d'or [107]                     | 21 x 7       | 80                                    | 26  | 12000   | 8800 | 3000  | 0 |
| ITO [104]                                    | 20 x 20      | 50                                    | 15,5  | 0   | 0    | 2760  | 0 |
| $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ [108]             | 65 x 65      | 33                                    | 13  | 500   | 4000 | 6700  | 0 |

**Tableau 2.5** Tableau comparant l'extinction volumique de différentes nanoparticules plasmoniques au maximum d'absorption et sur toute la gamme absorbée. Énergie du soleil absorbée par une couche de matériau dense de  $1 \mu\text{m}$  d'épaisseur en fonction des mécanismes (P=Plasmonique, I=Transition Interbande) dans le domaine visible et infra-rouge.

Les oxydes de tungstène dopés césium avec leur absorption uniquement plasmonique localisée entre 800 et 2000 nm sont donc les meilleurs candidats pour des applications solaires. Il est possible de diminuer leur absorption dans le visible en jouant sur le rapport d'aspect ou sur d'autres paramètres influençant l'absorption plasmonique comme l'assemblage des particules ou le milieu extérieur.

## 2.5 Conclusion

En nous basant sur les travaux de Yannis Cheref, nous synthétisons des nanoparticules monocristallines de  $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$  de phase cristalline bronze de tungstène hexagonale dopée césium par décomposition thermique des précurseurs en solvant organique à haut point d'ébullition. En modulant les paramètres de synthèse et notamment les précurseurs (chlorés ou non), les nanobâtonnets obtenus ont une base hexagonale et un rapport d'aspect compris entre 0,47 et 4,6.

Les propriétés optiques de ces nanocristaux vont fortement dépendre de l'état de dispersion, qui est assez aléatoire à l'issue de la synthèse. En effet, les ligands acide oléique sont labiles. Nous avons donc développé des protocoles d'échange de ligands pour stabiliser les particules en solvant polaire ou dans le chloroforme avec du polyéthylène glycol silane, ou encore dans des solvants apolaires avec le DMOAP. Le mécanisme de greffage du DMOAP à la surface semble dépendre des précurseurs utilisés pour la synthèse des nanoparticules, et la stabilisation est meilleure sur les particules synthétisées par voie chlorure.

Grâce à la fonctionnalisation et à la bonne stabilité des particules, nous avons été capables de quantifier les propriétés optiques de particules dispersées de manière isolée (position des bandes d'absorption et coefficient d'extinction). Nos particules absorbent effectivement dans le proche infra-rouge dans la gamme 800-2500 nm. Les particules étant anisotropes, deux modes de résonance se distinguent, le mode longitudinal et le mode transverse. La position de la bande transverse est centrée autour de 1400 nm tandis que le mode longitudinal se déplace linéairement avec le rapport d'aspect entre 800 nm et 2300 nm.

Le coefficient d'extinction volumique au maximum d'absorption des nanoparticules pour les rapports d'aspect supérieurs à 0,7 est de  $\approx 15 \mu\text{m}^{-1}$ . Les nanoparticules que nous synthétisons absorbent davantage que les autres d'oxydes de tungstène référencés dans la littérature grâce à une synthèse favorisant le dopage en lacunes d'oxygène et en ions césium. Nous avons calculé le pouvoir absorbant total des nanoparticules normalisé par la fraction volumique afin de comparer notre système aux bandes d'absorption larges avec l'absorption de nanoparticules d'or par exemple. Nos particules ont un pouvoir absorbant de seulement 40% inférieur aux nanoparticules d'or, et sont les plus adaptées pour les applications solaires visées.

Pour réaliser un dispositif de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur laissant passer 80% de la lumière visible, l'absorption résultante va dépendre des nanoparticules considérées et va être de respectivement 43, 58%, 72% et 72% pour les particules de rapport d'aspect 0,5, 0,8, 2,4 et 4,5. La concentration volumique de particules à incorporer sera de respectivement 0,3, 0,16, 0,38 ou 0,40 %. Le meilleur compromis entre absorption et quantité de particules semble les plaquettes de rapport d'aspect 0,8 qui sont moins sélectives mais plus absorbantes que les bâtonnets.

Nous avons donc un objectif à atteindre de quantité de particules à disperser pour absorber une fraction importante de l'infra-rouge émis par le soleil tout en laissant passer 80% de la lumière visible. Nous voulons moduler cette absorption en organisant les nanoparticules dans un dispositif. Le chapitre suivant est dédié à l'étude de l'assemblage des nanoparticules et l'impact résultant sur les propriétés optiques. Cette étude nous permettra entre autre, de savoir quelle modulation il est possible d'espérer en assemblant nos nanoparticules dans les cristaux liquides.

## Chapitre 3

# Évolution des propriétés optiques de nanoparticules de $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$ lors de l'assemblage

Dans le chapitre précédent nous avons montré que le contrôle de la stabilité colloïdale était un paramètre crucial pour mesurer et quantifier les propriétés optiques de nos nanoparticules de  $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$ . Nous cherchons ici à comprendre plus en détail comment les propriétés optiques de nos nanoparticules évoluent quand elles s'assemblent de différentes manières.

L'assemblage aléatoire de nanoparticules plasmoniques métalliques mène à une perte de l'intensité plasmonique et à un décalage vers le rouge de la longueur d'onde de résonance. Si le changement de position de la bande est bien quantifié, la perte d'intensité est encore mal comprise. En étudiant les spectres d'extinction des nanoparticules de  $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$  lors de l'agrégation, nous montrons que la perte d'intensité n'est pas uniquement liée au couplage plasmonique, mais également à une inhomogénéité de répartition des particules dans l'espace.

Nous cherchons ensuite à maîtriser davantage la structure des amas. Grâce à un contrôle de la chimie de surface, nous étudions les propriétés optiques de fagots de bâtonnets et de colonnes de plaquettes. Nous mettons en évidence du couplage anisotrope entre particules dépendant de la taille et de l'agencement des particules les unes par rapport aux autres. Ces travaux améliorent la compréhension du couplage plasmonique dans les semi-conducteurs dont les tendances semblent proches de ce qui a été rapporté pour des nanoparticules métalliques dans la littérature.

### Sommaire du chapitre

---

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| <b>3.1</b> | <b>Agrégation aléatoire</b>  | <b>77</b> |
| 3.1.1      | Effet de l'agrégation sur les propriétés optiques                  | 77        |
| 3.1.2      | Obstruction géométrique  | 79        |
| 3.1.3      | Analyse de l'évolution des propriétés optiques durant l'agrégation | 81        |
| 3.1.4      | Redispersion des particules  | 83        |
| 3.1.5      | Conclusion   | 84        |
| <b>3.2</b> | <b>Vers des assemblages organisés de nanobâtonnets</b>             | <b>84</b> |
| 3.2.1      | Formation de fagots  | 84        |
| 3.2.2      | Trains de fâgots   | 86        |
| 3.2.3      | Cinétique d'agrégation   | 88        |

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| 3.2.4      | Conclusion   | 89         |
| <b>3.3</b> | <b>Assemblage organisé de nanoplaquettes de <math>\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}</math></b> | <b>90</b>  |
| 3.3.1      | Assemblage organisé et propriétés optiques   | 90         |
| 3.3.2      | Effet de différents paramètres sur l'assemblage  | 95         |
| 3.3.3      | Conclusion   | 98         |
| <b>3.4</b> | <b>Force motrice d'assemblage</b>  | <b>99</b>  |
| 3.4.1      | Minimisation de la surface exposée   | 99         |
| 3.4.2      | Interactions de Van der Waals et anisotropie de la constante de Hamaker                      | 99         |
| 3.4.3      | Anisotropie de répartition des ligands de surface  | 101        |
| <b>3.5</b> | <b>Conclusion</b>  | <b>103</b> |

---

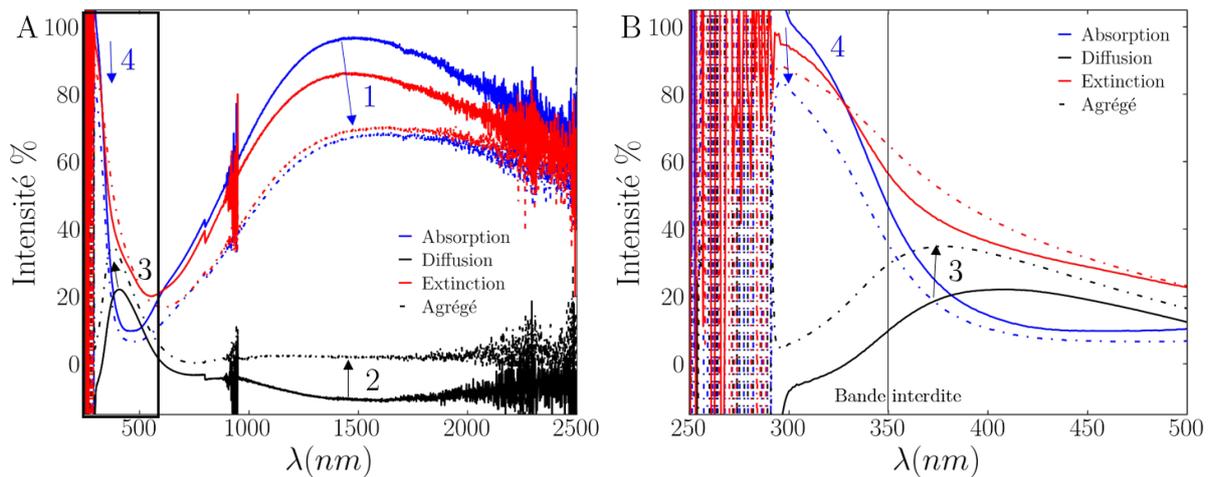
### 3.1 Effet de l'agrégation des nanoparticules de $Cs_xWO_{3-\delta}$ sur les propriétés optiques - Discrimination de différents effets

Après synthèse, les particules sont généralement stockées en solution mère de toluène avec un excès d'acide oléique ( $c_{particules} \approx 10$  mg/mL et  $c_{acide\ oléique} \approx 170$   $\mu$ L/mL). En fonction des conditions de synthèse, les particules peuvent être amenées à flocculer ou s'agréger.

Cependant, lorsque ces particules greffées avec de l'acide oléique sont diluées dans un solvant apolaire, elles s'agrègent systématiquement. Le spectre optique des particules étant sensible à la stabilité colloïdale comme montré dans le chapitre précédent, nous pouvons suivre cette agrégation par spectrophotométrie d'absorption.

#### 3.1.1 Effet de l'agrégation sur les propriétés optiques

Les mesures optiques suivantes sont réalisées avec une sphère d'intégration. Cet accessoire nous permet d'observer l'évolution des différentes composantes optiques de l'extinction (absorption et diffusion) à différents états d'agrégation (Figure 3.1). Les détails de son utilisation sont présentés en annexe B.2.3.



**Figure 3.1** A- Évolution des propriétés d'extinction, d'absorption et de diffusion d'une suspension de nanobâtonnets dans du tétrachloroéthylène durant l'agrégation. 4 changements d'intensité sont relevés. B- Un zoom est réalisé entre 250 nm et 500 nm sur les spectres A, afin de mettre en valeur la diminution de l'absorption et de l'extinction autour de 300 nm.

L'agrégation des particules provoque 4 changements sur les spectres d'absorption et de diffusion :

1. Une diminution de l'intensité absorbée dans l'infra-rouge.
2. Une augmentation de la diffusion dans le domaine infra-rouge.
3. Une augmentation de l'intensité de la lumière diffusée dans le domaine visible et UV (diffusion de Rayleigh ou Mie en fonction de la taille des amas).
4. Une diminution de l'absorption et donc plus globalement de l'extinction à l'énergie de bande interdite.

La diminution de l'intensité absorbée pourrait s'expliquer par un couplage entre particules entraînant un amortissement de la résonance (voir paragraphe 1.2.3). Ce résultat concorde avec ce qui a été observé pour des nanoparticules métalliques.

L'augmentation de la diffusion dans le domaine infra-rouge peut s'expliquer par une exaltation de la diffusion de Rayleigh ou Mie qui augmente avec l'état d'agrégation. <sup>(1)</sup>

La diffusion devrait varier selon une fonction de type  $\frac{1}{\lambda^4}$ , on s'attend donc à ce qu'elle augmente dans le domaine UV. Dans l'UV il y a une compétition entre l'absorption inter-bandes et la diffusion du rayonnement. Nous observons expérimentalement que le processus d'absorption domine, l'intensité de la diffusion dans l'UV est faible contrairement à l'absorption.

Dans le domaine UV toujours, de l'absorption inter-bandes diminue. L'énergie de bande interdite que l'on peut tirer de ces spectres avec un tracé de tauc ne dépend pas beaucoup de l'état d'agrégation (3,55 eV et 3,52 eV avant et après agrégation). Nous pouvons donc supposer que la probabilité de transition inter-bandes et que le coefficient d'absorption correspondant n'est pas censé être modifié. Un changement de la compétition entre diffusion et absorption pourrait causer une diminution de l'absorption et une augmentation de la diffusion dans cette gamme. Cependant, l'extinction totale diminue également aux longueurs d'onde proche de 300 nm. La diminution de l'absorption interbandes reste donc à expliquer.

Il est possible de suivre l'évolution de ces paramètres en mesurant directement le spectre d'extinction. L'extinction plasmonique modifie les propriétés infra-rouges du spectre, tandis que la baisse de l'absorption inter-bandes concerne le domaine UV. Enfin, la diffusion de Rayleigh va modifier la diffusion notamment vers 400 nm. Mesurer un spectre d'extinction permet donc d'acquérir toutes les informations, en mesure de transmission spéculaire classique <sup>(2)</sup>. Nous réalisons une expérience d'agrégation de bâtonnets en mode linéaire pour comparer les résultats aux mesures réalisées en sphère d'intégration.

Des bâtonnets fonctionnalisés acide oléique, initialement stables sont dilués dans du tétrachloroéthylène à 0,09 mg/mL. Des spectres d'extinctions sont mesurés durant le processus d'agrégation et présentés sur la figure 3.2. Au fur et à mesure du temps, leur état d'agrégation augmente (leur rayon hydrodynamique passe de 150 à 400 nm). La solution est maintenue sous agitation pour garder une densité de particules à travers le trajet optique constante et éviter la floculation.

L'extinction plasmonique diminue d'environ 60% <sup>(1)</sup>, la diffusion de Rayleigh augmente <sup>(2)</sup>. Il est intéressant de voir que l'absorption inter-bandes diminue également avec l'état d'agrégation d'environ 40% <sup>(3)</sup>.

**La baisse de l'absorption inter-bande avec l'agrégation <sup>(3)</sup> n'était donc pas une observation isolée. Nous avons émis l'hypothèse que durant l'agrégation, les particules se localisent en amas et que cette localisation cause une baisse de l'absorption du système par un phénomène d'obstruction géométrique, qui est par ailleurs indépendante des couplage plasmoniques entre particules.**

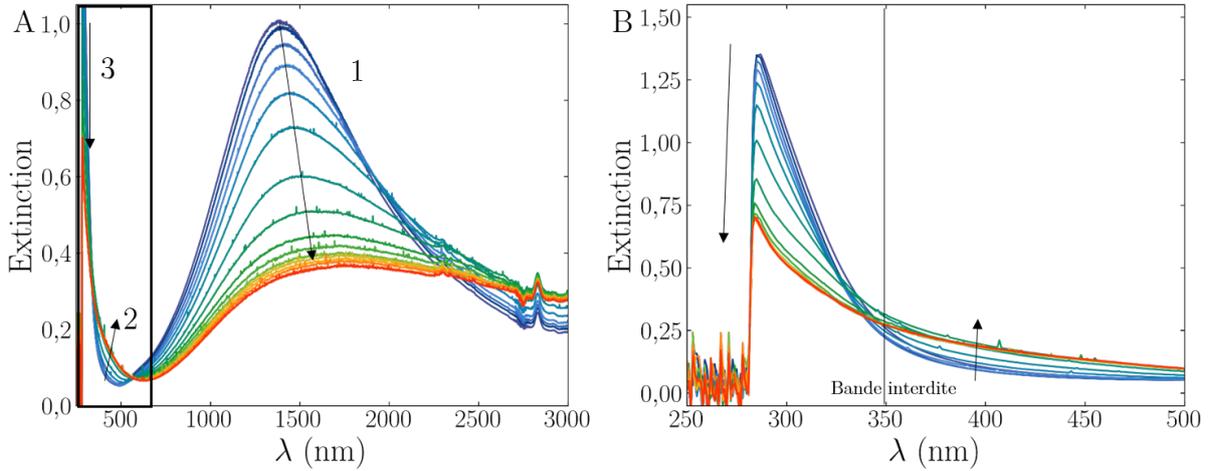
A priori, cette baisse d'absorption devrait avoir une influence sur tout le spectre optique, et notamment modifier l'absorption dans l'infra-rouge. Nous cherchons à comprendre l'obstruction géométrique notamment pour la discriminer du couplage plasmonique dans le domaine infra-rouge.

---

<sup>(1)</sup>Suite à un artefact de mesure la diffusion initiale est négative. Lors de la mesure de la ligne de base pour la référence du 0% une petite partie du faisceau atteignait tout de même le détecteur, à cause d'une difficulté de positionnement des lentilles focalisant le faisceau. Lorsque l'on ajoute les particules, ce facteur géométrique est identique. Cependant, une partie du faisceau est absorbé dans le visible par les particules, et la lumière atteignant le faisceau est donc inférieure.

<sup>(2)</sup>Ce qui permet également d'éviter de changer la configuration de la sphère d'intégration

<sup>(3)</sup>qui est également accompagnée d'une baisse de l'extinction



**Figure 3.2** A- Évolution du spectre d'extinction d'une suspension de nanobâtonnets fonctionnalisés acide oléique dans du tétrachloroéthylène à 0,09 mg/mL durant l'agrégation. Les spectres sont mesurés toutes les 30 min durant 9h. B- Zoom sur la partie UV-visible du spectre afin de suivre l'évolution de l'absorption de la bande interdite à 300 nm et de la diffusion. En dessous de 270 nm, le détecteur sature.

### 3.1.2 Obstruction géométrique

#### Principe

Par définition, après l'absorption de photon par un matériau absorbant de coefficient d'extinction  $k$  (en  $\text{nm}^{-1}$ )<sup>(4)</sup> sur un chemin optique  $e$ , le flux transmis est atténué selon l'expression :

$$I = I_0 10^{-ke} \quad (3.1)$$

Avec  $I_0$  le flux incident.

On considère un volume d'échantillon où les particules sont parfaitement dispersées et diluées. Quand elles s'agrègent, elles forment un unique agrégat selon le schéma de la figure 3.3. Nous cherchons à quantifier quelle va être la modification d'absorption entre les deux états en négligeant la diffusion.

Dans l'état dispersé, on note :  $e$  le chemin optique de la solution,  $S$  la surface exposée au rayonnement,  $c$  la fraction volumique en particules,  $N$  le nombre total de particules  $N = \frac{cSe}{4/3\pi r^3}$ . La lumière transmise dans l'état dispersé,  $I_{disp}$  s'exprime :

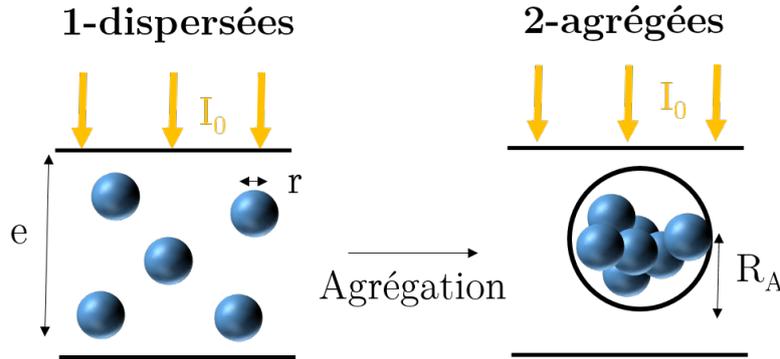
$$I_{disp} = I_0 10^{-kce} \quad (3.2)$$

En exprimant l'absorption dans la phase dispersée on retrouve la loi de Beer-Lambert :

$$A_{disp} = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = kce \quad (3.3)$$

Dans l'agrégat, la surface exposée absorbante devient celle d'une sphère  $S_A = \pi R_A^2$  la fraction volumique en particule dans l'amas  $c_A$ , le chemin optique  $e_A$ . On suppose que le coefficient

<sup>(4)</sup>Le coefficient d'extinction  $k$  est défini comme  $\frac{\sigma}{\text{volume}}$  avec  $\sigma$  la section efficace des particules calculée au chapitre précédent



**Figure 3.3** Agrégation de particules sphériques de rayon  $r$  initialement dans un volume cubique  $V=e^3$  exposées sur une surface  $S=e^2$ . Les particules viennent former un amas de rayon  $R_A$  et de compacité  $c_A$ .

d'extinction des particules ne varie pas. Pour détailler l'expression du flux de lumière, il faut considérer les photons passant à coté de l'agrégat et ceux qui le traverse :

$$I_{ag} = I_0 \left(1 - \frac{S_A}{S}\right) + I_0 \frac{S_A}{S} 10^{-kc_A e_A} \quad (3.4)$$

Par ailleurs, la quantité de matière ne varie pas on a donc :

$$cS e = c_A S_A e_A \quad (3.5)$$

D'où en posant

$$\tau = \frac{S_A}{S} \quad (3.6)$$

On a alors l'expression de l'absorption :

$$A_{ag} = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log(1 - \tau + \tau e^{-kc e / \tau}) \quad (3.7)$$

Avec :

$$c_A = \frac{r^3}{R_A^3} N = \frac{3cS e}{4\pi R_A^3} \quad (3.8)$$

On a alors

$$R_A = \left(\frac{3cS e}{4c_A \pi}\right)^{1/3} \quad (3.9)$$

On obtient alors une expression pour  $\tau$  :

$$\tau = \frac{\pi \left(\frac{3cS e}{4c_A \pi}\right)^{2/3}}{S} \quad (3.10)$$

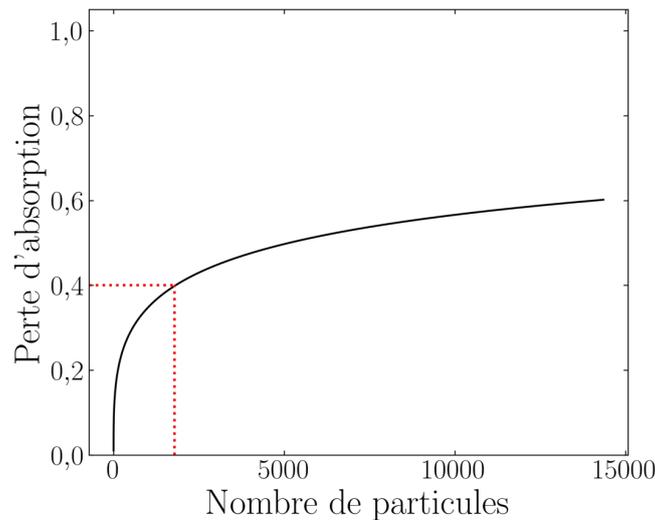
### Quelques chiffres

Nous pouvons maintenant calculer l'évolution de l'absorption définie par l'équation ci dessus (3.11) pour un volume et donc un nombre de particules données. L'absorption dans l'état agrégé est ensuite normalisée par l'absorption dans l'état dispersé.

Dans nos expériences, la concentration est fixée à  $10^{-5}$ , on peut supposer une compacité à 0,5 et un coefficient d'extinction plasmonique de  $0,014 \text{ nm}^{-1}$  qui a été mesuré expérimentalement dans le chapitre 2 de cette thèse sur le tableau 2.3.

$$Perte\ d'absorption = 1 - \frac{A_{ag}}{A_{disp}} \quad (3.11)$$

Les résultats sont présentés sur la figure 3.4.



**Figure 3.4** Évolution de la baisse d'absorption en fonction du nombre de particules dans un agrégat pour une fraction une concentration volumique en particules initiale de 0,001 %, une compacité de 0,5 en posant  $k=0,014 \text{ nm}^{-1}$  et  $r=5,5\text{nm}$  (ce qui correspond à une particule sphérique de même volume que les bâtonnets utilisé dans cette section).

Qualitativement, plus l'agrégat formé contient de particules, plus la perte d'absorption par effet géométrique est importante. Si la baisse d'absorption causée par le couplage géométrique à  $\lambda = 1400 \text{ nm}$  ( $k=0,014 \text{ nm}^{-1}$ ) est de 40 % inférieure aux mêmes particules bien dispersées, les agrégats sont formés de 1800 particules. Cette application numérique n'est peut-être pas optimale au vue des suppositions, cependant elle montre que la localisation des particules a un effet important sur la baisse d'absorption plasmonique que nous nommons obstruction géométrique.

### 3.1.3 Analyse de l'évolution des propriétés optiques durant l'agrégation

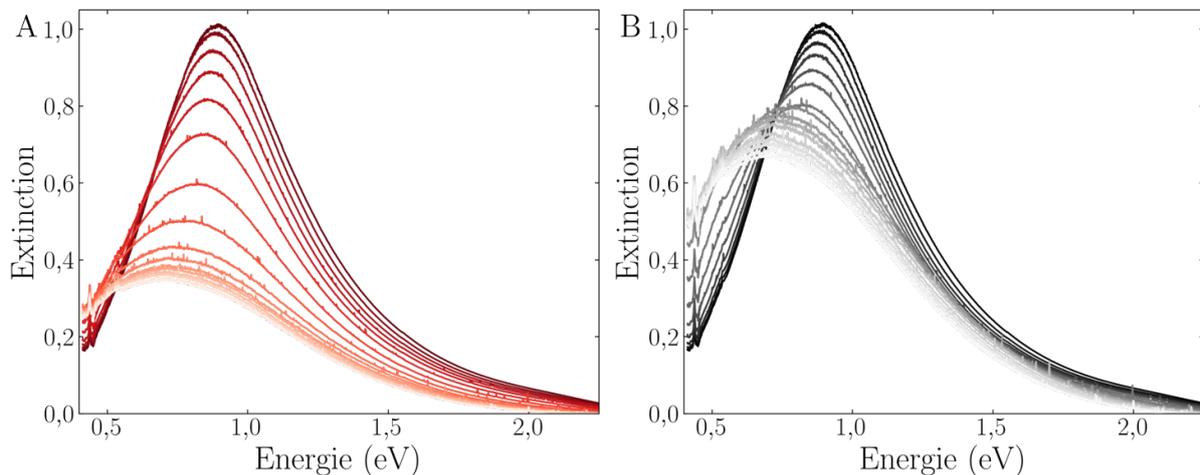
Pour analyser les résultats expérimentaux on fait l'hypothèse que la baisse d'extinction interbandes est due seulement à la baisse d'absorption par effet géométrique<sup>(5)</sup>. On fait l'hypothèse que la perte par obstruction est proportionnelle au coefficient d'extinction.

On cherche à séparer l'effet du couplage et de l'obstruction, qui causent tout deux une baisse d'absorption, sur la perte d'extinction plasmonique en mesurant l'effet de l'obstruction sur la baisse d'extinction des transitions interbandes.

<sup>(5)</sup>On néglige la diffusion qui augmente et donc on minimise cette diminution

Les spectres d'agrégation des bâtonnets de la figure 3.2 sont reportés ci-dessous sur la figure 3.5-A en échelle d'énergie<sup>(6)</sup>. La perte d'aire dans l'infra-rouge de ces courbes est liée à la fois au couplage plasmonique et à l'obstruction géométrique. Pour obtenir la contribution de l'obstruction, on normalise les courbes par la perte d'intensité des transitions interbandes.

Les résultats sont présentés sur la figure 3.5-B.



**Figure 3.5** A- Spectres d'extinctions de la figure 3.2 tracé en échelle d'énergie avant normalisation par la bande interdite. B- Spectres de (A) après traitement des données en fonction de la perte d'intensité des transitions inter-bandes.

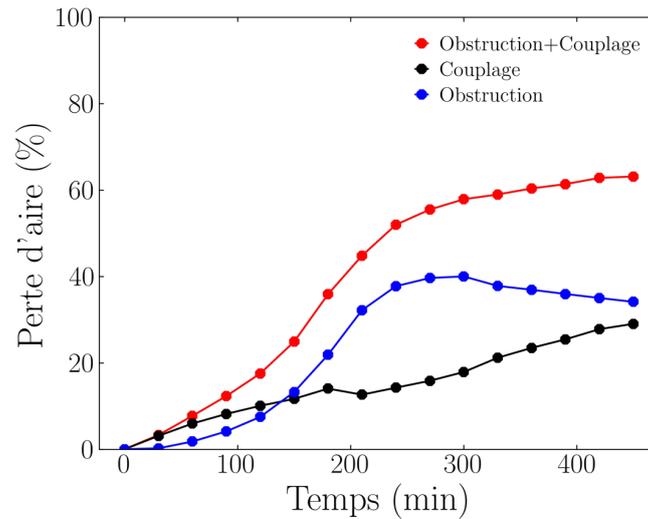
Les courbes de ces deux graphiques sont ensuite intégrées sur la figure 3.6-A. Elles permettent de mesurer la baisse d'intensité d'absorption dans l'infra-rouge causée par le couplage plasmonique et par l'obstruction (courbe A), et la perte causée par le couplage plasmonique (courbe B). Par simple différence, on obtient la contribution de l'obstruction sur la baisse d'intensité plasmonique.

La perte d'aire totale liée à l'agrégation est de 60%. La contribution de l'obstruction semble identique au couplage, mais leur évolution dans le temps est différente. Au début de l'agrégation les amas sont petits, la perte d'intensité est surtout causée par le couplage. La contribution de l'obstruction augmente significativement à partir d'une certaine taille ou densité d'amas et semble ensuite stagner.

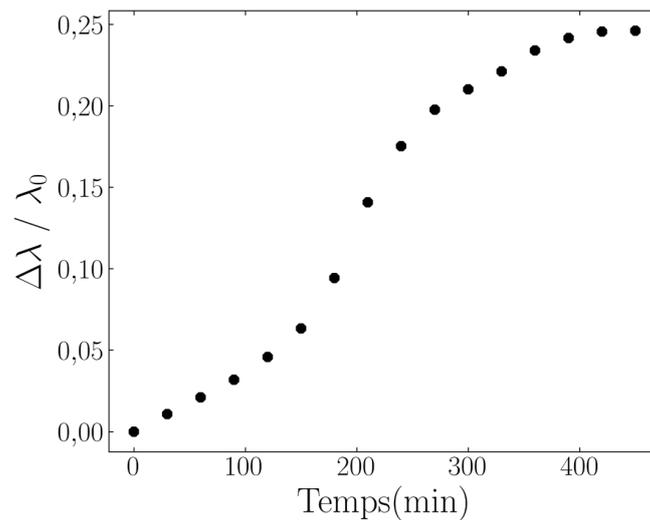
Le couplage ne cause pas uniquement une perte d'intensité, il est usuellement accompagné d'un décalage de la résonance plasmonique. Plus les particules sont proches, plus l'effet du couplage sur la longueur d'onde de résonance est important. Pour quantifier un éventuel changement de position, il est nécessaire de modéliser la courbe plasmonique, avec une fonction pseudo-voigt asymétrique. L'effet de l'agrégation sur la position est reporté sur la figure 3.7.

Cette figure 3.7 nous permet de confirmer la longueur d'onde de résonance est décalée vers le rouge avec le temps et donc l'état d'agrégation. Le décalage dépend usuellement de la distance interparticules et du nombre de particules voisines et ici tend vers une valeur limite.

<sup>(6)</sup> après ajustement et retrait de la diffusion de Rayleigh



**Figure 3.6** Évolution de la contribution du couplage et de l'obstruction géométrique sur l'intensité plasmonique en fonction du temps.



**Figure 3.7** Évolution du décalage de la longueur d'onde en fonction du temps d'agrégation.

### 3.1.4 Redispersion des particules

Nous avons vu qu'il était possible de tirer de nombreuses informations du spectre d'extinction, sous réserve d'approximations :

- l'évolution de longueur d'onde de résonance qui dépend à la fois de la distance entre particules et la taille des amas
- la contribution de l'obstruction grâce au suivi de l'intensité des transitions inter-bandes
- une estimation de l'effet relatif du couplage et de l'obstruction sur la perte d'intensité plasmonique globale.

Nous cherchons ici à savoir comment les propriétés optiques des agrégats vont évoluer si on essaye de les redisperser. Nous avons donc laissé les particules s'agréger durant 24h. Nous les avons ensuite restabilisées en ajoutant un surfactant améliorant la stabilité colloïdale : le DMOAP. Les

valeurs de pertes d'aires sont reportées dans le tableau 3.2.

| Temps d'agrégation | Perte d'aire obstruction (%) | Perte d'aire couplage (%) | $\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0}$ |
|--------------------|------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| 0                  | 17                           | 0                         | 0                                 |
| 24h                | 46                           | 22                        | 0,20                              |
| 24h après DMOAP    | 8                            | 25                        | 0,15                              |

**Tableau 3.1** Évaluation de l'effet de la fonctionnalisation après agrégation sur la résilience des propriétés optiques.

Dès le premier spectre, une perte d'aire liée à l'obstruction géométrique est observée. Au bout de 24h, l'aire plasmonique diminue de 60 %, nous identifions l'obstruction comme principale source de cette diminution.

L'ajout de DMOAP permet de réduire considérablement la perte d'aire liée à l'obstruction géométrique. En effet, l'intensité des transitions inter-bandes revient presque à son niveau initial. Le DMOAP permet donc de défracter les amas. Cependant, du couplage entre les particules subsiste car il y a encore un décalage de la résonance plasmonique, et une perte d'intensité plasmonique l'agrégation est irréversible.

### 3.1.5 Conclusion

Par analyse des propriétés optiques des suspensions de  $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$ , nous avons mis en évidence deux différents phénomènes causant une baisse d'intensité dans l'infra-rouge : l'obstruction géométrique et le couplage plasmonique. L'intensité des transitions inter-bandes étant uniquement affectée par l'obstruction, cela nous a permis sous certaines approximations d'essayer d'isoler l'impact de chacun des deux phénomènes sur la baisse d'intensité plasmonique.

Nous avons essayé d'exploiter cette méthode pour suivre l'agrégation de bâtonnets fonctionnalisés acide oléique lorsqu'ils sont dilués dans du tétrachloroéthylène. Nous gagnerions à comparer ces résultats avec des analyses plus poussées de Diffusion de la lumière ou de diffusion des rayons X aux petits angles. Ces analyses nous permettraient notamment de déterminer l'influence de la taille des amas sur les 2 phénomènes cités.

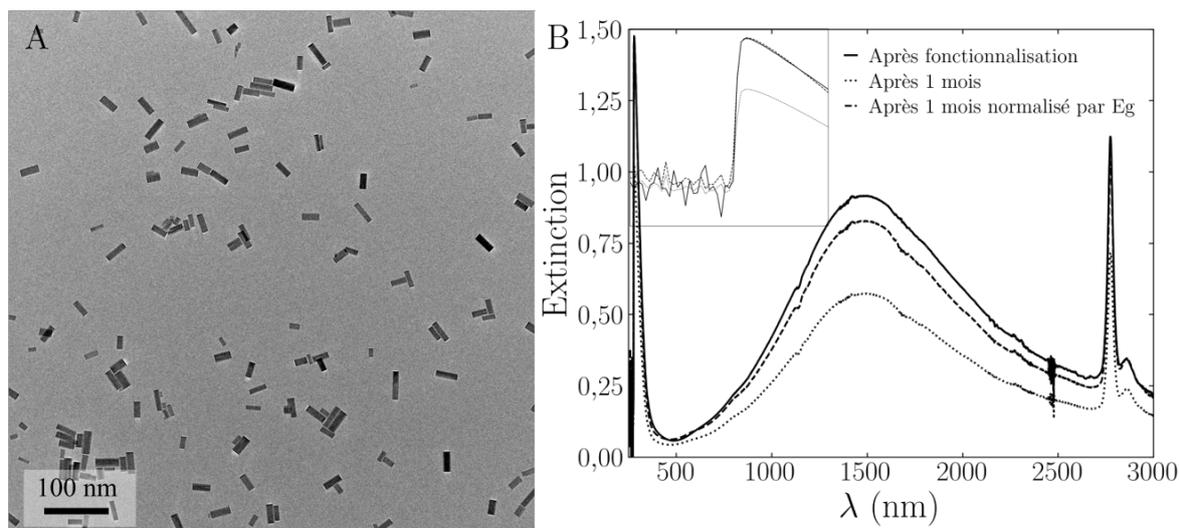
Puisque nous ne maîtrisons pas totalement la stabilité des particules et la taille des agrégats il est donc difficile d'aller plus loin sur cette étude. Nos bâtonnets élémentaires étant anisotropes, on peut se demander si ils vont pas pouvoir former des ensembles un peu plus organisés, et quelles vont être les propriétés optiques résultantes. L'acide oléique étant labile, nous préférons utiliser le DMOAP dont le protocole de greffage est expliqué dans le deuxième chapitre de cette thèse 2.3.3.

## 3.2 Vers des assemblages organisés de nanobâtonnets

### 3.2.1 Formation de fagots

Comme mentionné dans la section 2.3.3, la stabilité des particules@DMOAP diminue avec le rapport d'aspect, notamment pour les  $\text{RA} > 2$ . Il est donc intéressant de mesurer les propriétés optiques de particules de plus grand rapport d'aspect dans un solvant apolaire pour étudier comment elles vont évoluer avec le temps.

Ainsi nous avons mesuré les propriétés optiques de bâtonnets@DMOAP de rapport d'aspect 2,4 dans du toluène en fonction du temps (Figure 3.8-B).



**Figure 3.8** A- Image de Microscopie Electronique à Transmission des bâtonnets@DMOAP dans le toluène. B-Spectres d'extinction de bâtonnets@DMOAP dans le toluène, après fonctionnalisation et après 1 mois (normalisé ou non par l'énergie de bande interdite  $E_g$ ) et encart sur la zone 250-300 nm.

Nous remarquons qu'après fonctionnalisation le coefficient d'extinction est proche de celui obtenu pour des particules dispersées stabilisées avec du PEG-Si. Lorsque l'on laisse vieillir les particules pendant un mois, l'intensité absorbée diminue mais la forme du spectre ne change pas. Nous pensons donc, à priori, qu'il n'y a pas de couplage entre particules. Pour confirmer que cette baisse est liée à un phénomène d'obstruction, le spectre est normalisé par l'énergie de bande interdite. L'intensité retrouve un niveau très proche de l'intensité initiale. On en peut donc conclure que la baisse d'absorption plasmonique observée lors du vieillissement de l'échantillon est surtout causée par de l'obstruction géométrique.

Afin d'accéder à l'organisation des bâtonnets en solution, des expériences de diffusions des rayons X (SAXS) ont été réalisées en capillaires scellés un mois après fonctionnalisation au CRPP (Figure 3.9).

Pour des bâtonnets, le facteur de forme  $P(Q)$  doit être proportionnel à  $q^{-1}$  dans le régime de Guinier, cela est vérifié par la figure 3.9 par la courbe rouge. Pour les plus grands angles et donc les petites distances on rentre dans le régime de Porod et  $P(q) \propto q^{-4}$  (courbe bleue). Des pics de structures sont perceptibles proche du régime de Porod et montrent que les bâtonnets sont organisés en solution. L'intensité étant le produit d'une constante  $K$ , du facteur de structure  $S(q)$  et du facteur forme  $P(q)=A q^{-4}$  on a :

$$I(q) = KS(q)Aq^{-4} \quad (3.12)$$

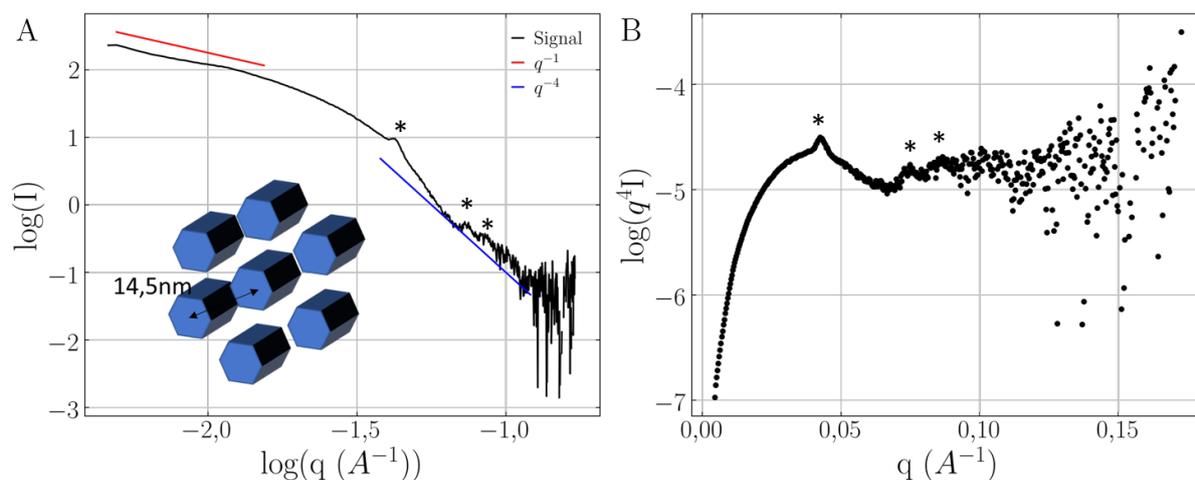
En échelle logarithmique on obtient :

$$\log(I(q)q^4) = \log(K) + \log(S(q)) \quad (3.13)$$

Ainsi pour mettre en valeur le facteur de structure on trace la courbe 3.9-B.

Trois pics de structures sont visibles à des nombres d'onde de 0,043 Å, 0,075 Å et 0,0871 Å. Les ratios entre les positions de ces trois pics sont 1,  $\sqrt{3}$  et 2 ce qui correspond avec des pics de diffraction par une structure hexagonale de taille caractéristique entre objets de :

$$x = \frac{2\pi}{0,043} = 14,5 \pm 0,2nm. \quad (3.14)$$



**Figure 3.9** A-Spectre de diffusion des rayons X aux petits angles de bâtonnets dans le toluène à 0,65 mg/mL après 1 mois. B-Mise en valeur du facteur de structure.

Sachant que les bâtonnets considérés ont une largeur de 7,4 nm, la distance entre bâtonnets est de 7,1 nm, ce qui est supérieur à la taille d'une molécule de DMOAP (3,1 nm). Les bâtonnets sont donc assez éloignés les uns des autres, ce qui explique pourquoi il n'y a pas de couplage plasmonique dans ce cas 3.8. Le DMOAP semble donc bien solvato.

Malheureusement, la structure hexagonale n'a pas été observée sur les images de microscopie électronique, peut-être à cause d'amas peu denses et d'un séchage rapide sur la grille de carbone.

### 3.2.2 Trains de fâgots

Nous avons montré dans le chapitre bibliographique et plus précisément dans le paragraphe 1.2.3 qu'il était possible de modifier la morphologie des assemblages en variant la solubilité des ligands dans le solvant considéré.

Nous avons donc réalisé des échantillons de bâtonnets<sup>(7)</sup> fonctionnalisés DMOAP dans des mélanges toluène : éthanol avec différentes fractions en éthanol qui est un anti-solvant. Des images de bâtonnets sont visibles sur la figure 3.10 pour des fractions d'anti-solvant croissantes de (20 %, 50 % et 80 %) volumique. Sur l'échantillon A, on observe qu'une majorité de bâtonnets sont seuls et bien dispersés. Quelques agrégats ont l'air d'être assez compacts. En augmentant la fraction d'anti-solvant, on semble distinguer une organisation plus claire des bâtonnets en fâgots. Cette organisation peut-être cohérente avec ce qui a été observé en diffusion des rayons X. Cependant, ici les fâgots s'assemblent les uns derrière les autres tels des trains.

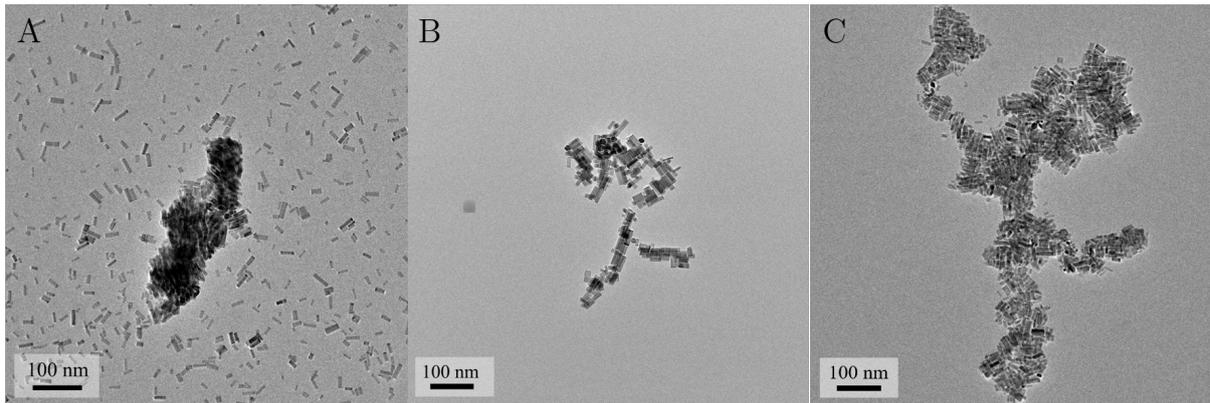
Ces modifications de morphologie vont certainement avoir des répercussions sur les propriétés optiques. Nous avons mesuré les spectres d'extinction des différentes suspensions en fonction de la fraction en anti-solvant sur la figure 3.11-A après formulation.

Lorsque l'on augmente la quantité d'antisolvant, l'extinction diminue,<sup>(8)</sup>.

Pour des fractions plus élevée en éthanol, le spectre d'absorption se décale vers le bleu. La forme du spectre change, un épaulement vers 1000 nm apparaît. La déconvolution des spectres est

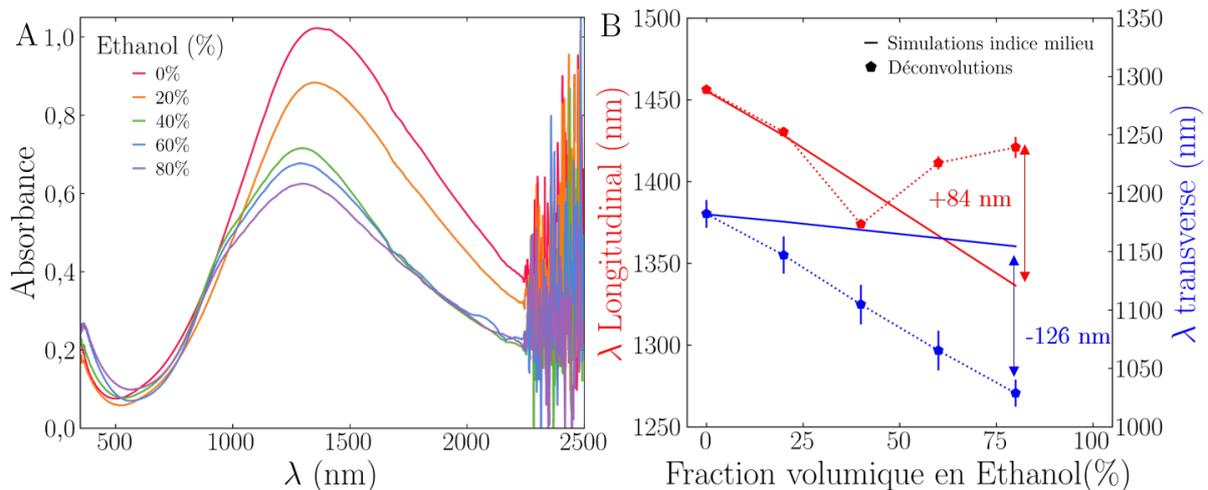
<sup>(7)</sup>de rapport d'aspect 2,7 ici

<sup>(8)</sup>Nous n'avons pas été en mesure d'acquérir le signal dans l'UV pour déduire la contribution de l'obstruction géométrique car le spectrophotomètre utilisé détecte la lumière pour des longueurs d'ondes  $> 350 \text{ nm}$



**Figure 3.10** Images de Microscopie Électronique à Transmission de bâtonnets@DMOAP 0,65mg/mL dans un mélange toluène : éthanol pour différentes fractions en anti-solvant (A- 20%, B- 50%, C- 80%).

plutôt délicate car pour ce rapport d'aspect car les bandes longitudinales et transverses sont assez proches. Nous réalisons un ajustement automatique pseudo-voigt deux pics.



**Figure 3.11** A- Spectre d'extinction de bâtonnets@DMOAP dans des mélanges toluène : éthanol à différentes fractions d'éthanol B- Positions des pics déconvolués des courbes A et simulations de l'effet du changement d'indice du milieu sur la fréquence plasmonique.

Les positions des deux pics en fonction de la fraction en éthanol sont présentés sur la figure 3.11-B. Deux facteurs différents peuvent causer un décalage des bandes plasmoniques dans cette expérience :

- Le changement de solvant qui va modifier l'indice optique.
- L'organisation des particules causant du couplage plasmonique.

Dans le but de s'affranchir des effets d'indice, des simulations sur l'évolution de la position des pics avec le changement de solvant ont été réalisées par Florian Lochon et Alexandre Baron du CRPP elles sont représentés par les traits pleins de la figure 3.11-B. Les simulations sont réalisées en supposant que l'indice optique varie linéairement avec la composition en solvant et que la composition en solvant est homogène dans la solution. L'augmentation de la fraction d'éthanol

cause une baisse de l'indice de réfraction du milieu et un décalage linéaire vers le bleu des deux longueurs d'onde de résonance.

La différence entre la position expérimentale et la position simulée par le changement d'indice correspondrait donc au couplage plasmonique. On peut définir le couplage avec l'expression suivante :

$$\Delta\lambda_{\text{Couplage (nm)}} = \Delta\lambda_{\text{expérimental (nm)}} - \Delta\lambda_{\text{changement d'indice (nm)}}$$

Le pic transverse se décale vers le bleu, plus rapidement que ce qui a été prédit par la simulation avec l'ajout en éthanol. Le pic longitudinal se décale moins que ce qui est attendu (Figure 3.11). Le couplage final pour 80% d'éthanol est de  $-126 \pm 10$  nm pour le pic transverse et  $+84 \pm 8$  nm pour le pic longitudinal<sup>(9)</sup>. Le pic transverse semble plus affecté.

L'agencement de bâtonnets en fagot hexagonaux devrait causer un décalage important vers le bleu du pic longitudinal si on se réfère à ce qu'il se passe pour les nanoparticules d'or [43] et a été détaillé dans le paragraphe 1.2.3.

Nos observations expérimentales ne concordent pas avec les travaux de la littérature. Nous pouvons supposer que la distance latérale entre bâtonnets hexagonaux est trop importante pour causer du couplage entre bâtonnets du même fagot. Toujours d'après la littérature sur les nanoparticules métalliques, un décalage vers le bleu du pic transverse et un décalage vers le rouge du pic longitudinal correspondent davantage au couplage observé lorsque les bâtonnets se positionnent les uns derrière les autres.

Pour nous assurer qu'il ne s'agit pas d'erreurs liées à la déconvolution ou aux simulations sur le changement d'indice, nous avons suivi dans le temps l'évolution des spectres à quantité de solvant fixée.

### 3.2.3 Cinétique d'agrégation

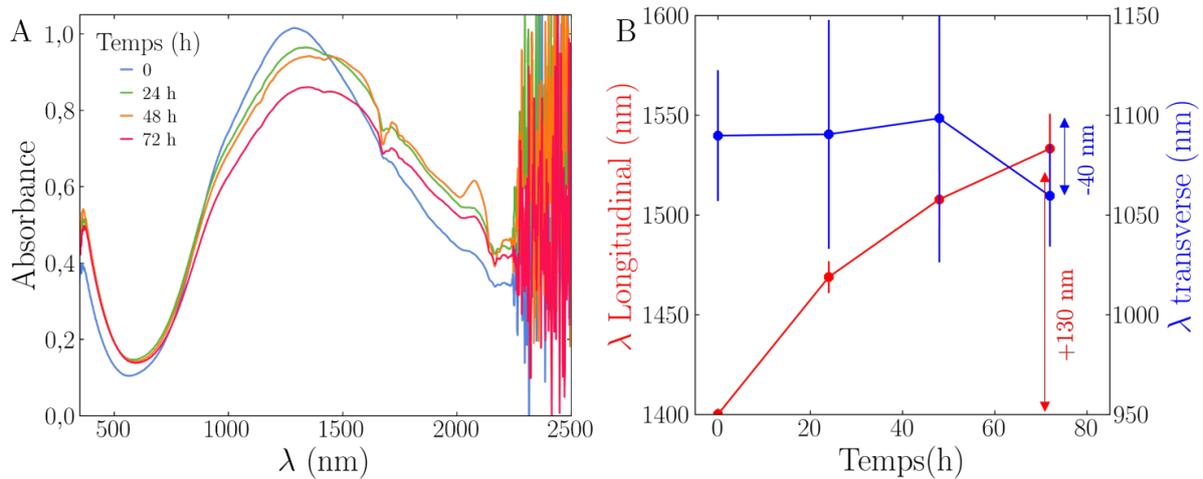
Les spectres d'extinction pour une fraction volumique en anti-solvant fixée toluène : éthanol (4 : 6) ont ainsi été mesurés à différents intervalles de temps sur la figure 3.12-A.<sup>(10)</sup>

L'intensité plasmonique diminue avec le temps traduisant une augmentation de l'obstruction ou du couplage plasmonique, la position des pics est modifiée. Le pic transverse se décale vers le bleu de  $-40 \pm 25$  nm avec le temps tandis que le pic longitudinal se décale vers le rouge de  $+130 \pm 17$  nm. Même si les incertitudes sont élevées, la tendance est similaire pour les 3 différentes fractions en anti-solvant mesurées et est cohérente avec une augmentation du couplage correspondant à une organisation "bout à bout" des bâtonnets. Cela permet de confirmer une possible augmentation de l'organisation avec le temps.

---

<sup>(9)</sup>on néglige les incertitudes des simulations

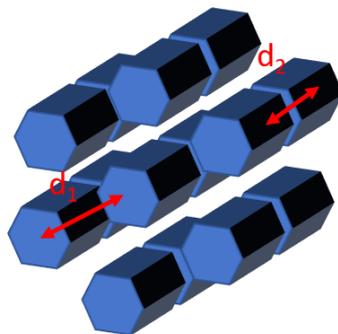
<sup>(10)</sup>les spectres précédents avaient été mesuré juste après la fonctionnalisation et la mise en suspension



**Figure 3.12** A- Spectre d'extinction de bâtonnets@DMOAP dans un mélange toluène : éthanol (4 : 6) en fonction du temps. B- Évolution de la position des pics après déconvolution.

### 3.2.4 Conclusion

On peut déduire de nos différentes mesures que les bâtonnets sont organisés en structure hexagonales, même dans le toluène. La distance inter-particule latérale  $d_1$  est trop élevée pour induire du couplage, mais cause une baisse d'intensité plasmonique par obstruction géométrique. Lors de l'ajout d'anti-solvant les structures hexagonales s'agencent les unes sur les autres avec une distance caractéristique  $d_2$ . Cette distance semble suffisamment faible pour induire un décalage vers le bleu du pic transverse et vers le rouge pour le pic longitudinal. L'augmentation de ce décalage avec le temps, traduit certainement une réduction de cette distance ou une augmentation de la taille des amas.



**Figure 3.13** Schéma d'organisation des bâtonnets DMOAP en solution dans des mélanges toluène : éthanol.

Ainsi il semble que le couplage pour les colonnes de particules soit plus important que le couplage latéral. Il est intéressant d'exacerber ce phénomène en travaillant avec des particules de plus faible rapport d'aspect. En effet la diminution des surfaces latérales devrait favoriser l'arrangement organisé en colonnes.

### 3.3 Assemblage organisé de nanoplaquettes de $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$

Nous avons alors étudié la déstabilisation et l'assemblage de plaquettes fonctionnalisées DMOAP qui ont notamment une meilleure stabilité initiale dans le toluène. Ces particules ont ensuite été déstabilisées avec de l'antisolvant : de l'éthanol. La structure des agrégats est étudiée par cryo-microscopie électronique à transmission combinée à de la diffusion des rayons X aux petits angles. Nous cherchons à faire des liens entre ces structures et les propriétés optiques des suspensions mesurées par spectrophotométrie d'absorption.

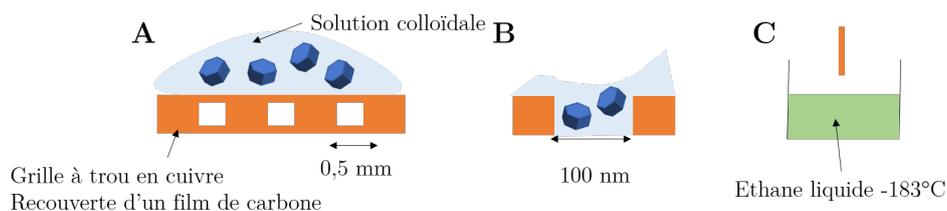
#### 3.3.1 Assemblage organisé et propriétés optiques

##### Structure des agrégats

Afin d'éviter les biais liés au séchage des particules sur la grille de microscopie et pour visualiser la morphologie des agrégats tels qu'ils sont en solution nous avons réalisé de la Cryo Microscopie Électronique à Transmission. Cette technique initialement développée pour la biologie a permis des avancées importantes dans le domaine des matériaux, notamment pour la visualisation de matériaux sensibles au faisceau électronique directement en milieu organique [109]. Les expériences de cryo-microscopie ont été réalisées par Eric Larquet ingénieur de recherche au laboratoire Physique de la Matière Condensée.

La préparation de l'échantillon se déroule en 4 étapes schématisées sur la figure 3.14 :

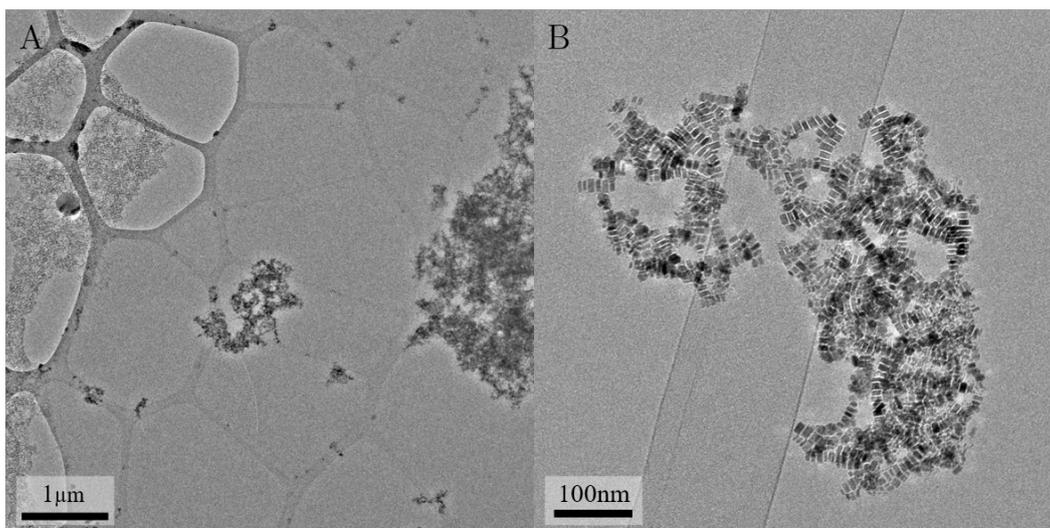
- Le dépôt de la solution colloïdale sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone. Des grilles à trous sont préférentiellement choisies car elles permettent de vérifier que l'échantillon n'a pas séché.
- L'excédent de solvant est retiré afin d'obtenir un film de liquide suffisamment fin pour être transparent aux électrons ( $\sim 50\text{-}100\text{ nm}$ ).
- Une trempe rapide dans un cryogène est réalisée afin de vitrifier l'échantillon sans modifier sa structure. Il est important de s'assurer que le solvant n'est pas miscible avec le cryogène afin d'éviter que l'échantillon se dissolve lors de cette étape.
- Enfin, la grille de microscopie est maintenue aux alentours de  $-180^\circ\text{C}$  dans de l'azote liquide pendant le transfert d'échantillon et la visualisation afin de conserver l'état vitrifié.



**Figure 3.14** Préparation de grille pour la Cryo-Microscopie Électronique à Transmission. A- Dépôt de la solution colloïdale. B- Retrait de l'excédent de solvant. C- Trempe thermique dans de l'éthane liquide à  $-183,6^\circ\text{C}$ .

Au laboratoire, le seul cryogène disponible étant l'éthane liquide, il était uniquement possible de visualiser la dispersion de nanoparticules dans des solvants polaires. L'échantillon que nous avons choisi a été préparé dans un mélange toluène : éthanol (2 : 8). Étant donné que le toluène est miscible à l'éthane, nous ne pouvons pas connaître précisément la composition du solvant lors de la visualisation.

Sur l'image A de la figure 3.15, la grille est visualisée à faible grossissement. Il est possible d'identifier deux zones différentes. A gauche, le film est séché tandis qu'à droite du solvant est



**Figure 3.15** Images de Cryo-Microscopie Électronique à Transmission de Plaquettes de rapport d'aspect 0,5 à 0,65 mg/mL dans un mélange toluène : éthanol (2 : 8).

présent sur la grille. Ce qui est observé dans cette zone est une projection 2D d'un film liquide 3D contenant les particules. Un zoom sur cette partie permet d'obtenir l'image B, où un agrégat de particules est visible. L'organisation des plaquettes au sein de l'agrégat est intéressante. En effet, elles s'assemblent localement les unes sur les autres pour former des chaînes. Les agrégats observés sont peu denses et ont une morphologie irrégulière. <sup>(11)</sup>

Il a été possible de visualiser une cinquantaine d'îlots qui présentaient tous cette organisation caractéristique. Nous avons mesuré manuellement la distance entre particules sur un échantillon de 1500 plaquettes et obtenu une épaisseur de  $3,57 \pm 0,04$  nm. Sachant que la molécule de DMOAP mesure 3,1 nm, il semble y avoir une interpénétration des ligands importante. Cependant, il s'agit d'une mesure locale c'est pourquoi nous avons cherché à confirmer l'organisation par des mesures de Diffusion des Rayons X aux petits angles (SAXS) au CRPP visible en figure 3.16-A.

L'intensité mesurée en diffusion des rayons X aux petits angles  $I(q)$  est le produit d'un facteur de forme des nanoparticules  $P(q)$  et d'un facteur de structure  $S(q)$  lié à l'organisation des particules. D'après le modèle de Guinier, on a l'expression suivante du facteur de forme adaptée aux plaquettes :

$$q^2 P(q) = a_0 \exp(-R_T^2 q^2) \quad (3.15)$$

avec  $q$  le vecteur d'onde ( $\text{Å}^{-1}$ ),  $a_0$  une constante,  $R_T^2$  le rayon de giration On a également :

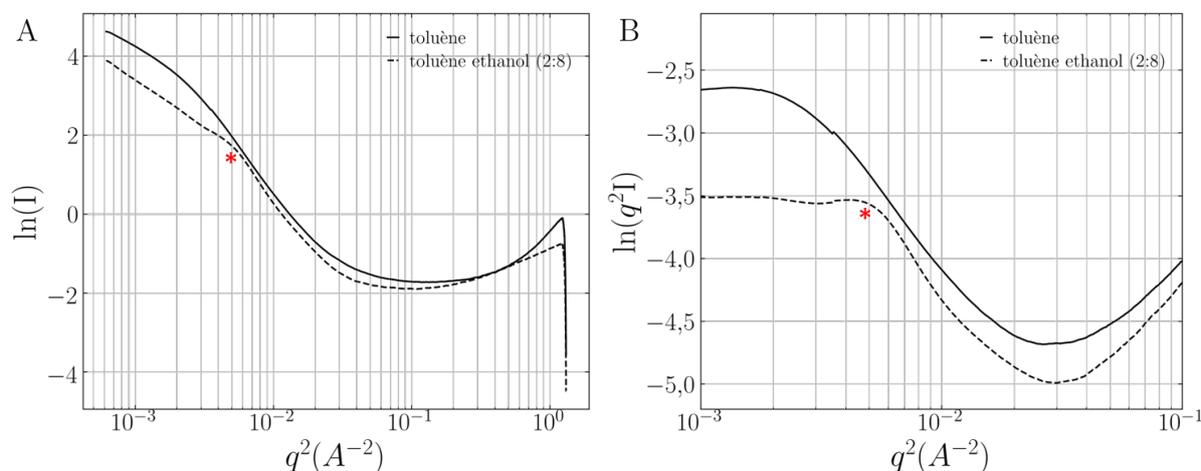
$$I(q) = K S(Q) P(Q) \quad (3.16)$$

d'où

$$\ln(q^2 I(q)) = \ln(K) + \ln(a_0) + \ln(S(Q)) - R_T^2 q^2 \quad (3.17)$$

Ainsi en traçant le logarithme du vecteur d'onde au carré multiplié par l'intensité en fonction de  $q^2$ , dans le cas de plaquettes isolées mono-disperses on obtient une droite de pente  $-R_T^2$ .

<sup>(11)</sup>Ce type d'organisation particulière des plaquettes n'a été observée que lorsqu'elles étaient fonctionnalisées avec du DMOAP.



**Figure 3.16** A- Spectres de diffusion des rayons X aux petits angles de plaquettes@DMOAP dans du toluène ou un mélange toluène : éthanol (2 : 8). B- Tracé de Guinier des spectres A permettant de mettre en évidence une distance caractéristique marquée d'une étoile.

Malheureusement, la pente obtenue correspond à un rayon de giration de 1,3 nm, qui est éloigné des dimensions caractéristiques des plaquettes (10 nm x 4,7 nm). Cependant, ce tracé permet de mettre en valeur un épaulement de structure visible pour le mélange toluène : éthanol (2 : 8) à  $q^2 = 0,0525 A^{-2}$  soit une dimension caractéristique entre les centres des plaquettes de 8,7 nm, ce qui équivaut à un écart entre particules de  $4,0 \pm 0,3$  nm. L'incertitude de lecture est estimée à partir de la largeur du "pic".

La distance inter-particules est du même ordre de grandeur que celle mesurée sur les images de cryo-microscopie. L'écart entre ces deux mesures est relativement faible et peut s'expliquer à cause de l'étape de préparation de la cryo-microscopie à transmission la fraction en éthanol est  $\geq 0,8$  ce qui peut favoriser l'agrégation et donc la diminution de la distance entre particules. De plus la mesure SAXS est réalisée à T° ambiante où le volume de la coquille de ligands est certainement plus important que si la coquille de ligand est gelée en cryo-microscopie.

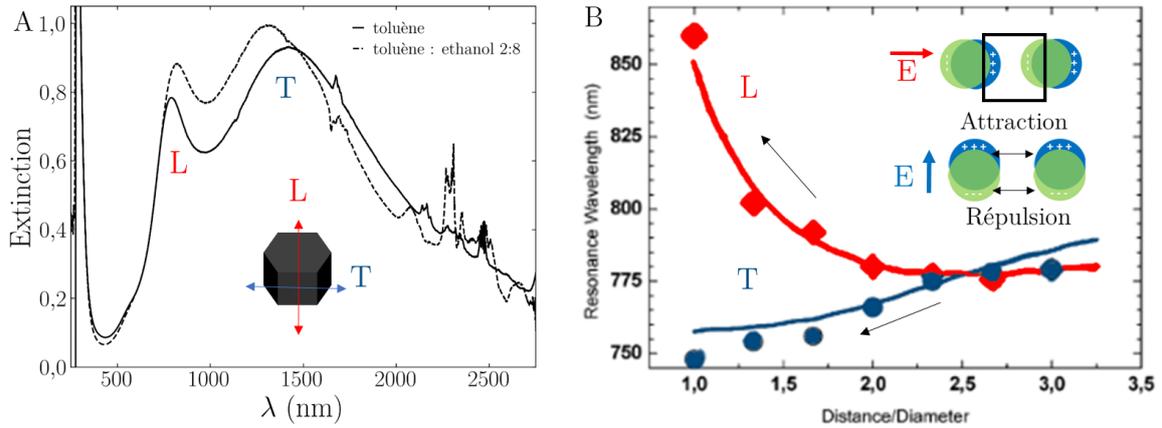
### Propriétés optiques

Pour rappel, l'agrégation non organisée de particules étudiée dans la section 3.1 aboutit à un décalage vers le rouge et une perte d'intensité absorbée de l'ordre de 60% liée à la fois à un phénomène d'écrantage et à un couplage entre particules. Dans le cas de l'agrégation semi organisée des bâtonnets fonctionnalisés DMOAP, une baisse d'intensité moins importante est observée ainsi qu'un décalage vers le bleu du pic transverse et un décalage vers le rouge du pic longitudinal.

Nous cherchons ici à étudier comment l'organisation des plaquettes en chaînes au sein des amas va influencer les propriétés optiques.

Nous avons donc mesuré les propriétés optiques de nos plaquettes dans le toluène et un mélange toluène : éthanol (Figure 3.17-A).

Les plaquettes bien dispersées dans le toluène présentent deux maximums d'extinction localisés à 1418 nm (pic transverse) et 784 nm (pic longitudinal). Lors du changement de solvant le pic transverse se décale vers le bleu tandis que le pic longitudinal à sa longueur d'onde de résonance qui augmente légèrement (voir table 3.2).



**Figure 3.17** A- Spectres d'extinction de nanoplaquettes de rapport d'aspect 0,5 dans du toluène et dans un mélange toluène : ethanol (2 : 8). B- Effet de la distance inter-particules entre deux particules d'or sur la position des pics plasmoniques [32].

| Solvant                   | Pic Transverse (nm) |              | Pic Longitudinal (nm) |             |
|---------------------------|---------------------|--------------|-----------------------|-------------|
|                           | maximum             | déconvolué   | maximum               | déconvolué  |
| Toluène                   | 1418                | $1441 \pm 1$ | 784                   | $786 \pm 1$ |
| Toluène : Éthanol (2 : 8) | 1311                | $1349 \pm 2$ | 811                   | $803 \pm 1$ |

**Tableau 3.2** Position des maximums des pics Transverse et Longitudinaux des spectres présentés sur la figure 3.17-A en fonction du solvant considéré avant et après déconvolution.

Un résultat notable est que malgré l'agrégation des particules observée en microscopie électronique, il n'y a pas de baisse du coefficient d'extinction. L'intensité totale absorbée augmente même légèrement de 7%, peut-être à cause d'une différence de concentration en particules dans les deux échantillons. Il n'y a donc pas d'obstruction géométrique. De plus, le couplage plasmonique ici ne modifie pas le coefficient d'extinction. Ce qui est très différent des résultats expérimentaux obtenus jusqu'à présent, les résonances entre bâtonnets ne sont donc pas amorties.

Encore une fois, deux raisons peuvent expliquer le décalage des longueurs d'ondes de résonance :

- Le changement de solvant qui implique une modification de l'indice optique du milieu de 1,47 à 1,38 si on suppose le mélange parfait.
- Le rapprochement des particules aboutissant à un couplage plasmonique .

La diminution de l'indice optique devrait causer un décalage vers le bleu des deux pics plasmoniques. D'après les simulations réalisées par Florian Lochon pour des nanoplaquettes de rapport d'aspect 0,5, le changement de solvant (80% d'éthanol) devrait causer un décalage vers le bleu du pic transverse de 44 nm et de 11 nm pour le pic longitudinal.

Expérimentalement (voir tableau 3.2), le pic longitudinal semble décalé vers le rouge. Le couplage entre particules a donc également un impact sur le spectre optique.

Le couplage plasmonique résultant du rapprochement de deux particules métalliques l'axe longitudinal a été très largement étudié dans la littérature notamment dans [32]. Il y a un décalage vers le rouge du pic longitudinal comme si le rapport d'aspect des particules augmentait (Figure 3.17-B). A l'inverse l'oscillation transverse va être décalée vers le bleu. Ces variations, étudiées

pour l'or, correspondent assez bien à ce qui est observé ici. Afin d'obtenir avec le plus de précision possible la position des pics pour pouvoir quantifier le couplage, les spectres doivent être déconvolués.

### Quantification du couplage

Le meilleur compromis entre nombre de paramètres et précision de l'ajustement est obtenu pour deux pics asymétriques. Les résultats des déconvolutions sont détaillées dans le tableau 3.2.

Pour rappel le couplage est défini par :

$$\Delta\lambda_{\text{Couplage}} \text{ (nm)} = \Delta\lambda_{\text{expérimental}} \text{ (nm)} - \Delta\lambda_{\text{changement d'indice}} \text{ (nm)}$$

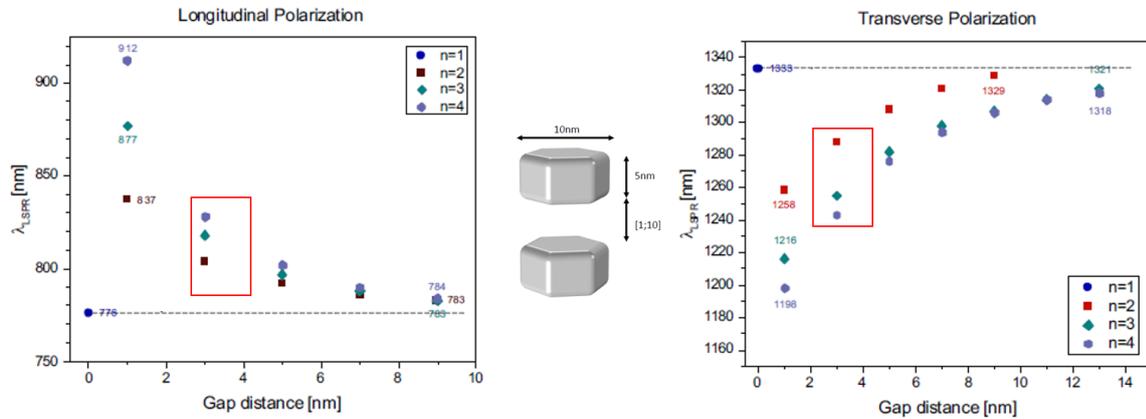
En analysant les spectres précédents on obtient

$$\Delta\lambda_T(nm) = -48 \pm 3nm$$

$$\Delta\lambda_L(nm) = +28 \pm 1nm$$

Ces résultats vont dépendre des déconvolutions utilisées. Pour deux pics non asymétriques on obtient un décalage transverse de - 35 nm et un décalage longitudinal de + 23 nm.

Nous avons cherché à confronter ces valeurs aux simulations de la réponse optique de plusieurs particules en interactions selon l'axe longitudinal réalisées par Florian Lochon et Alexandre Baron présentées sur la figure 3.18. Ils ont calculé que plus les plaquettes sont proches plus la résonance plasmonique va dévier de celle d'une particule unique. Le nombre de particules interagissant va également augmenter les termes de couplages.



**Figure 3.18** Simulation de l'effet de la distance inter-plaquettes sur la position des pics longitudinaux en considérant une agrégation en ligne de 2, 3 ou 4 plaquettes.

| Couplage | Longitudinal (nm) |     | Transverse (nm) |     |
|----------|-------------------|-----|-----------------|-----|
| d (nm)   | n=2               | n=3 | n=2             | n=3 |
| 4        | <b>26</b>         | 43  | <b>-44</b>      | -57 |
| 3,5      | 31                | 51  | -48             | -62 |

**Tableau 3.3** Simulations sur l'effet du couplage sur le décalage du pic longitudinal et transverse en fonction de la distance entre particules et du nombre de particules considéré dans l'agrégat orienté.

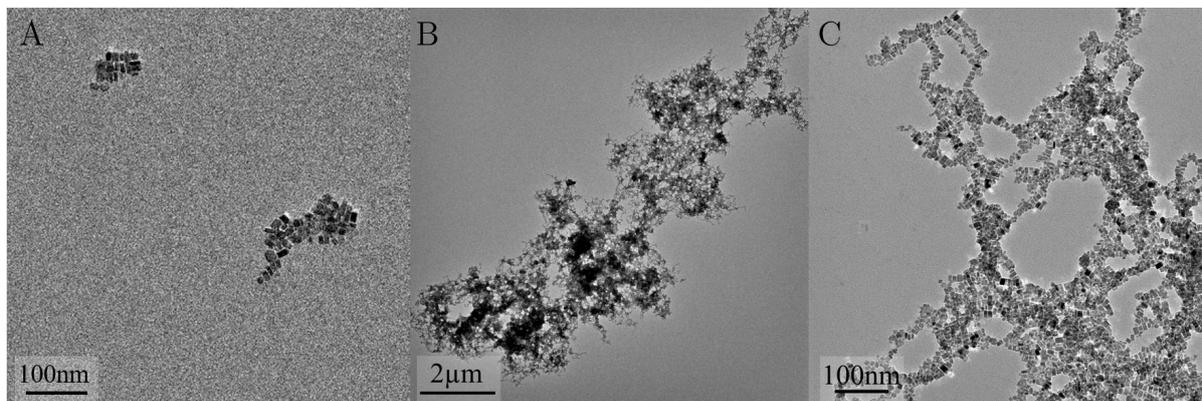
D'après les simulations le couplage plasmonique dans un dimère éloigné de 4 nm et orienté "bout à bout", va décaler le pic longitudinal est de +26 nm tandis que le pic longitudinal est décalé de - 44 nm. Si la distance entre particule diminue ou le nombre de particule considérées augmente, le couplage devient plus important. Les résultats expérimentaux s'expliquent donc très bien en considérant un dimère dont les particules sont espacées de 4 nm et s'approchent selon l'axe longitudinal. Même si la distance de 4 nm correspond parfaitement au résultat de diffusion des rayons X, les images de microscopie montrent la formation non pas de dimères mais de chaînes de particules.

### 3.3.2 Effet de différents paramètres sur l'assemblage

Afin de maîtriser la structure des amas obtenus par agrégation des plaquettes, nous avons cherché à comprendre quel était l'impact à la fois du temps de et la fraction en éthanol sur la morphologie des agrégats.

#### Cinétique d'assemblage

Nous étudions ici les propriétés optiques et l'organisation de plaquettes@DMOAP dans un mélange toluène : éthanol (2 : 8) en fonction du temps. Les agrégats sont visualisés par microscopie électronique à transmission classique car la cryo-microscopie est une technique d'analyse de pointe difficile à mettre en place. La figure 3.19-A correspond à une suspension de plaquettes dans le mélange toluène : éthanol 2 : 8 après formulation, on remarque que la majorité des plaquettes forment des petits agrégats et sont orientées perpendiculaires au substrat ce qui est peu favorable car le rapport d'aspect est inférieur à un. L'organisation en enfilade des plaquettes est moins visible qu'en cryo-microscopie (Figure 3.15) notamment à cause d'effets indésirables liés au séchage de la solution.

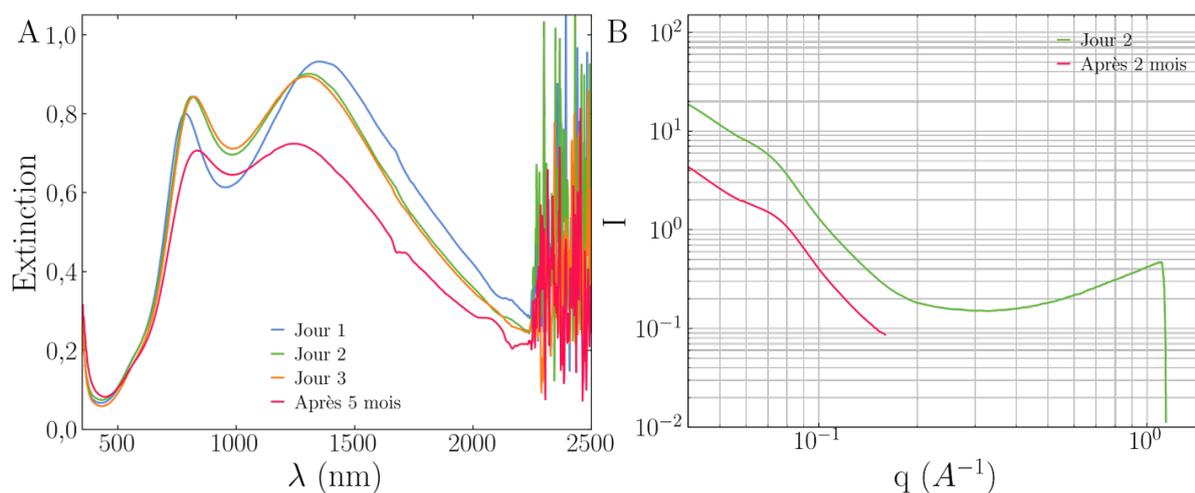


**Figure 3.19** Images de microscopie électronique à transmission de plaquettes initialement concentrées à 0,65 mg/mL dans un mélange toluène : éthanol (8 : 2) montrant l'évolution de la morphologie des agrégats après formulation (A) et après 5 mois (B et C).

Après 5 mois, la taille des agrégats a augmenté considérablement jusqu'à atteindre quelques dizaines de microns (Figure 3.19-B). En augmentant le grossissement, on observe que les plaquettes sont vraiment organisées en chaînes ramifiées d'une centaine de nanomètre. L'assemblage des plaquettes s'est intensifié avec le temps. La distance inter-particule mesurée sur ces dernières images qui est de  $3,11 \pm 0,02$  nm (424 mesures). Cette distance correspond à la taille d'une

particule de DMOAP parfaitement solvatée et montre donc qu'il y a une interpénétration importante entre les ligands des deux particules. La mesure initiale mesurée par cryo-TEM était de 3,57 nm. Il est difficile d'affirmer que la distance entre particules diminue car en cryo-TEM il peut y avoir un gonflement des ligands causé par la présence de solvant.

Une mesure de diffusion des rayons X aux petits angles peut permettre de conclure sur l'évolution de la distance entre particules avec le temps (Figure 3.20-B). Sur cette figure on voit que l'épaulement initial identifié comme lié à la structuration des particules se décale vers les grands vecteurs d'onde et donc les petites distances. Initialement la distance caractéristique était de 4,0 nm, et après quelques mois elle atteint  $3,4 \pm 0,3$  nm.



**Figure 3.20** A- Évolution des propriétés optiques des assemblages de plaquettes concentrées à 0,65 mg/mL dans un mélange toluène : éthanol (2 : 8) avec le temps. B- Diagrammes de diffusion des rayons X aux petits angles de la même suspension pris à différents moments après la formulation.

La diminution de la distance entre particules et l'augmentation de la taille des enfilades de plaquettes devrait augmenter le terme de couplage entre particules. L'évolution du spectre d'extinction sur la figure 3.20-A confirme une augmentation du couplage avec le temps<sup>(12)</sup>. En effet le décalage vers le bleu du pic transverse augmente avec le temps tout comme le décalage vers le rouge du pic longitudinal. La perte d'intensité légère peut être attribuée à un début d'obstruction car les amas observés deviennent plus denses. Il est possible de suivre l'évolution de la position des pics déconvolués et d'en déduire l'évolution du couplage avec le temps sur le tableau 3.4.

Initialement, il n'y a pas presque pas de couplage dans la suspension colloïdale, la position des pics peut s'expliquer par le changement d'indice du milieu. Le couplage transverse augmente de manière considérable avec le temps jusqu'à atteindre -116 nm. Deux interprétations sont possibles :

- Une diminution de la distance entre particules
- L'augmentation de la longueur des enfilades de plaquettes et donc du nombre de particules impliquées dans le couplage.

<sup>(12)</sup>Les spectres présentés dans le paragraphe précédent ont été mesurés après 24h, les différences sur les positions des pics s'explique par des lots de particules différents

| Temps  | Position T (nm) | $\Delta T$ (nm) | Position L (nm) | $\Delta L$ (nm) |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| ref    | $1421 \pm 1$    | 0               | $782 \pm 1$     | 0               |
| t=0    | $1380 \pm 1$    | $+3 \pm 2$      | $780 \pm 1$     | $+9 \pm 2$      |
| 24h    | $1328 \pm 2$    | $-49 \pm 3$     | $803 \pm 1$     | $+32 \pm 2$     |
| 48h    | $1323 \pm 2$    | $-54 \pm 3$     | $809 \pm 1$     | $+38 \pm 2$     |
| 5 mois | $1261 \pm 6$    | $-116 \pm 7$    | $805 \pm 1$     | $+34 \pm 2$     |

**Tableau 3.4** Termes de couplage transverse et longitudinaux obtenus en fonction du temps pour une solution toluène : ethanol (2 : 8). La référence correspond aux mêmes particules dans le toluène.

Pour tester la première hypothèse, nous nous appuyons sur la loi universel du couplage entre deux particules dans les semi-conducteurs [34] :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \propto \exp\left(\frac{-d}{2R\tau}\right) \quad (3.18)$$

avec l'amortissement  $\tau \approx 0,2$ ,  $R=2,5$  nm (distance caractéristique de la particule selon l'axe d'approche),  $d$  mesuré par SAXS, et  $\Delta\lambda$  le couplage plasmonique.

Nous supposons que si l'équation 3.18 est valide, le couplage est dominé par les interactions entre deux particules. Sinon, les plaquettes couplent leur résonance avec des voisins plus éloignés. Nous avons donc calculé les différents termes de cette équation présentés sur le tableau 3.5.

|                                      |         |        |
|--------------------------------------|---------|--------|
|                                      | 2 jours | 2 mois |
| distance (nm)                        | 4       | 3,6    |
| $\Delta\lambda / \lambda$            | 0,08    | 0,03   |
| $\exp\left(\frac{-d}{2R\tau}\right)$ | 0,027   | 0,018  |

**Tableau 3.5** Vérification de la loi de couplage entre deux particules plasmoniques pour la résonance transverse.

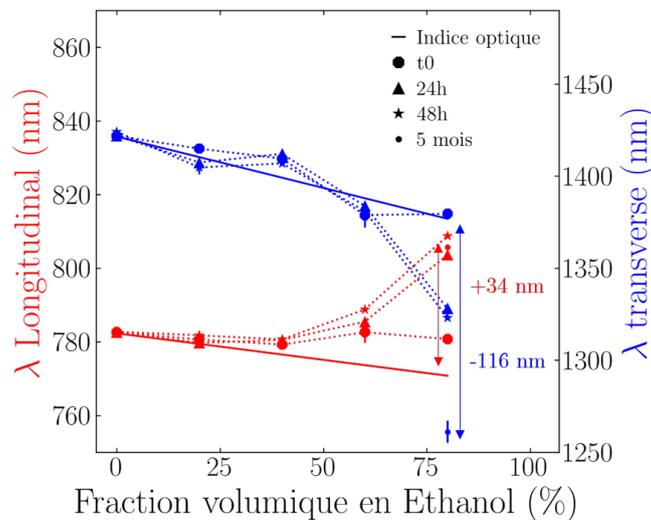
Le décalage de la longueur d'onde plasmonique transverse n'est donc pas proportionnel à l'exponentielle variant avec la distance entre particules. Les particules sont donc certainement également affectées par davantage de voisins.

Sur le tableau 3.3, on voit que l'augmentation du nombre de particules impliquées dans le couplage augmente les décalages des bandes plasmoniques. Cependant, pour 3 particules, le pic transverse est censé se décaler de - 62 nm ce qui est inférieur à la valeur expérimentale. Il faut donc considérer le couplage, non pas entre 2 ni 3 particules mais certainement davantage.

Cependant, le couplage longitudinal n'augmente pas du tout ce qui n'est pas cohérent. Dans nos calculs il a été supposé que l'indice du milieu était homogène et isotrope autour de la particule. Il est possible que l'anisotropie de l'agrégation et notamment l'interpénétration des ligands selon l'axe longitudinal cause une anisotropie d'indice optique non prise en compte ici.

### Impact du solvant sur l'assemblage

L'assemblage des particules est lié à la présence d'éthanol qui agit comme anti-solvant et déclenche l'agrégation. Des mesures d'extinction en fonction du temps et du ratio volumique entre toluène et éthanol ont été réalisées. Les résultats des déconvolutions sont visibles sur la figure 3.21. Ils sont superposé avec l'évolution théorique de la position de la bande plasmonique avec le changement de solvant, sans considérer le couplage.



**Figure 3.21** Spectre d'extinction de plaquettes@DMOAP de rapport d'aspect 0,5 en concentration 0,65 mg/mL dans des mélange toluène : éthanol en fonction du temps.

Initialement, le couplage est très faible en effet la position des pics expérimentaux est très proche des simulations de l'effet de l'indice optique quelque soit la fraction d'éthanol. Nous devons donc attendre que les amas organisés se forment avant de comparer l'effet de la quantité d'éthanol sur le couplage.

Lorsque la quantité d'éthanol est inférieure à 50 %, les points expérimentaux se superposent assez bien aux simulations de l'évolution des bandes plasmoniques avec le changement d'indice optique. Pour des fractions d'éthanol supérieures à 50 %, le couplage augmente avec la fraction en éthanol. Une fraction volumique importante d'éthanol va donc favoriser l'organisation des particules.

### 3.3.3 Conclusion

En déstabilisant des nanoplaquettes@DMOAP dans un mélange (toluène : éthanol) avec une majorité d'éthanol, nous avons observé la formation de colonnes de particules dont les propriétés optiques en solution diffèrent des particules uniques et des amas non organisés. Il n'y a pas de perte d'intensité, mais du couplage entre particule modifiant la longueur d'onde de résonance. Grâce à des mesures optiques, nous avons pu en déduire un terme de couplage anisotrope 24h après formulation, de -48 nm pour le pic transverse et de +28 pour le pic longitudinal qui est en bonne adéquation avec les simulations numériques modélisant la réponse optique de deux particules éloignées de 4 nm. Les chaînes de particules semblent cependant plus longues sur les images de microscopie. Lorsque l'on laisse évoluer le système, la distance entre particules diminue probablement, et la taille des amas semble augmenter sur les images MET. Le couplage entre particule est plus fort selon l'axe transverse (-116 nm) et stable sur l'axe longitudinal (+24 nm). Cette différence d'évolution est peut-être causée par un facteur non déterminé ou une anisotropie d'indice optique autour de la particule non prise en compte dans le calcul.

## 3.4 Force motrice d'assemblage

L'assemblage organisé de particules peut s'expliquer par une anisotropie des forces s'exerçant entre particules. En première approximation on considère qu'elles sont proportionnelles aux surfaces exposées, puis nous intégrerons à nos réflexions des explications sur une éventuelle anisotropie de la constante de Hamaker avant de nous intéresser aux ligands de surface.

### 3.4.1 Minimisation de la surface exposée

Il paraît intéressant de calculer le rapport entre les surfaces longitudinales et basales. Si les interactions entre particules sont supérieures à l'affinité avec le solvant, les particules vont minimiser la surface de contact avec l'extérieur. Nos particules ont une forme de bâtonnet hexagonal de longueur  $L$  et largeur  $l$ , en calculant et sommant les surfaces longitudinales et transverse on obtient :

$$S_{longitudoinales} = 2\sqrt{3}Ll \quad (3.19)$$

et

$$S_{basales} = \sqrt{3}l^2 \quad (3.20)$$

$$\frac{S_{longitudoinales}}{S_{basales}} = \frac{2L}{l} \quad (3.21)$$

Pour les bâtonnets  $L > l$ , l'assemblage en fagots est favorisé.

Les plaquettes considérées précédemment ont un rapport  $L/l=0,5$ <sup>(13)</sup>, et donc il n'y aura pas d'assemblage préférentiel si les forces d'interactions sont uniquement proportionnelles aux surfaces. Nous pouvons donc supposer une anisotropie des interactions attractives. Les forces de Van der Waals présentées en annexe A sont les principales interactions menant à l'agrégation.

### 3.4.2 Interactions de Van der Waals et anisotropie de la constante de Hamaker

Les forces de Van der Waals sont proportionnelles à la constante de Hamaker qui dépend notamment des constantes diélectriques des matériaux considérés, de leur taille, et du solvant [110]. Dans notre cas elle dépend également de l'anisotropie de la maille cristalline qui cause une différence de constante diélectrique longitudinale et transverse [101].

Des simulations de constante d'Hamaker  $A$  en fonction de la taille et de l'axe considéré ont été réalisées par F. Lochon et sont présentées sur la figure 3.22.

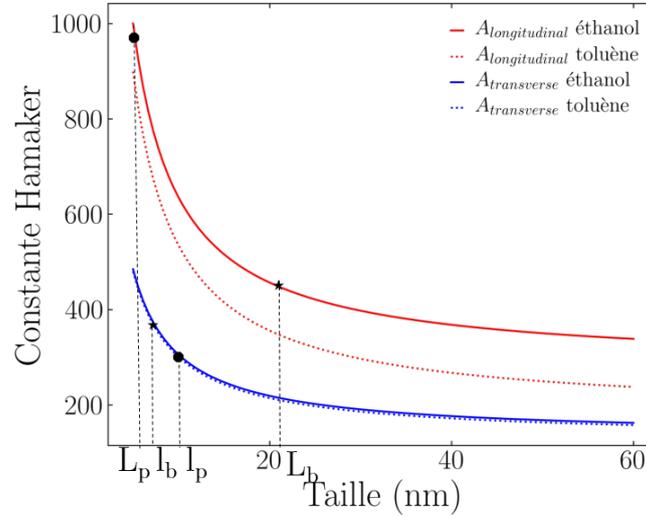
A taille fixée, la constante d'Hamaker longitudinale est supérieure à la constante transversale. Le dipôle instantané selon l'axe  $c$  va donc être supérieur. L'orientation des bâtonnets les uns derrière les autres peut donc être favorisée. Cependant il faut également tenir compte des surfaces des faces.

En supposant :

$$F \propto SA \quad (3.22)$$

Il devient possible de calculer le rapport des forces favorisant une organisation "bout à bout" par rapport à une organisation "côte à côte" (comme pour les fagots).

<sup>(13)</sup>Nous avons obtenu le même type d'assemblage pour des rapports d'aspect de 0,7



**Figure 3.22** Effet de la taille et de l'axe sur la constante d'Hamaker en fonction du solvant considéré. Ces résultats ont été obtenus par des simulations numériques de Florian Lochon et Alexandre Baron du CRPP.

$$\frac{F_{\text{bout à bout}}}{F_{\text{côte à côte}}} = \frac{S_{\text{basales}}}{S_{\text{longitudinales}}} \frac{A_{\text{longitudinal}}}{A_{\text{transverse}}} = \frac{l}{2L} \frac{A_{\text{longitudinal}}}{A_{\text{transverse}}} \quad (3.23)$$

Soit pour des particules de rapport d'aspect 0,5 agrégées dans l'éthanol en s'aidant de la figure 3.22 :

$$\frac{VdW_{\text{bout à bout}}}{VdW_{\text{côte à côte}}} = \frac{965}{300} = 3,2 \quad (3.24)$$

Pour des plaquettes les forces de Van der Waals selon l'axe longitudinal seront environ 3,2 x supérieures que celles selon l'axe court. L'agrégation "bout à bout" est alors favorisée, ce qui est en adéquation avec les résultats expérimentaux.

Pour les bâtonnets de rapport d'aspect 3 on a :

$$\frac{VdW_{\text{bout à bout}}}{VdW_{\text{côte à côte}}} = \frac{449}{367} = 1,2 \quad (3.25)$$

La différence de surface tout comme la variation de constante de Hamaker favorisent l'agrégation des bâtonnets les uns à côté des autres dans l'éthanol ou le toluène. Lorsque l'on augmente la proportion d'éthanol on augmente la constante d'Hamaker longitudinale et on favorise donc davantage l'agrégation "bout à bout" par rapport au toluène. Cette observation correspond bien à nos résultats expérimentaux. En effet dans le toluène les bâtonnets semblent organisés en fagots, et lorsque l'on passe dans un mélange toluène : éthanol, l'organisation allait vers des trains de fagots.

L'anisotropie des forces de Van der Waals permet donc de rationaliser les résultats expérimentaux détaillés dans les deux parties précédentes. L'explication de l'organisation des plaquettes par une différence de constante d'Hamaker est séduisante, cependant si les forces de Van der Waals étaient responsables de l'assemblage des plaquettes cette organisation devrait être indépendante de la nature des ligands considérés, nous n'avons pas observé ce type d'amas avec d'autres ligands. Pour avoir une vision d'ensemble, il est donc nécessaire de tenir compte de la répulsion stérique entre les particules induite par les ligands.

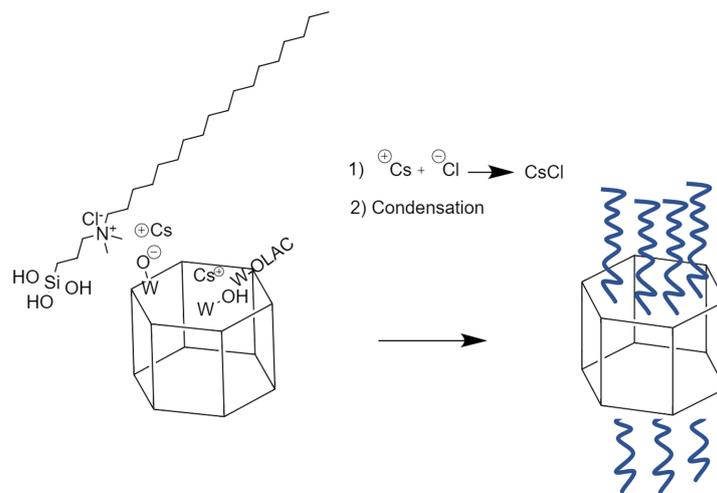
### 3.4.3 Anisotropie de répartition des ligands de surface

#### Considérations cristallographiques et mécanisme

Une fonctionnalisation sélective du DMOAP à la surface pourrait s'expliquer uniquement à travers une anisotropie des sites de surface, et notamment des ions césium qui sont certainement impliqués dans un échange ionique avec le DMOAP (Chapitre 2 Figure 2.20). Les analyses élémentaires montrent que le rapport Cs/W est de 0,36 soit une sur-stœchiométrie avant fonctionnalisation. Après fonctionnalisation, ce rapport diminue à 0,31 pour des plaquettes de rapport d'aspect 0,7. Il y a donc probablement des ions césiums en surface des particules.

Les ions césium étant localisés dans des canaux d'octaèdres W-O dans la maille cristallographique, qui débouchent sur les faces basales, si excès d'ions  $Cs^+$  il y a, ils sont possiblement plus localisés sur ces faces.

Nous explorons ici une hypothèse selon laquelle la répartition des ligands à la surface des plaquettes est anisotrope. Les différentes analyses que nous avons réalisées ne nous donnent pas de preuve absolue. La variation du taux de greffage en fonction du rapport d'aspect montrée dans le chapitre 2 sur la figure 2.22 conforte notre hypothèse de fonctionnalisation sélective mais manque de points intermédiaires.



**Figure 3.23** Mécanisme supposé de fonctionnalisation DMOAP pouvant expliquer l'anisotropie

Ainsi nous imaginons le scénario de fonctionnalisation suivant :

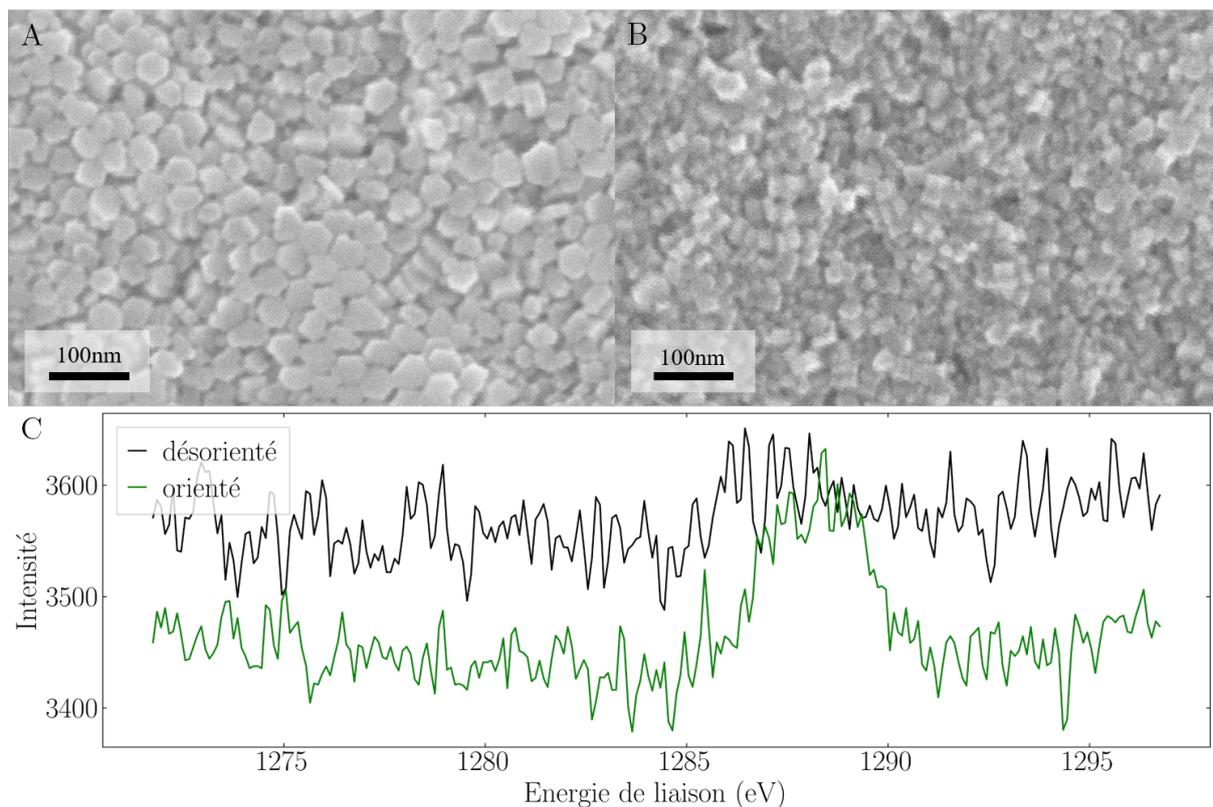
- Stabilisation électrostatique des nanoparticules (étape rapide car l'amélioration de la stabilité colloïdale est quasiment instantanée)
- Échange ionique des ions  $Cs^+$  avec le DMOAP entraînant la formation de CsCl en solution et un attachement plus efficace du DMOAP sur les faces basales (confirmé par DRX)
- Le rapprochement induit peut alors favoriser la condensation de la fonction silane sur la nanoparticule.

Si l'échange est favorisé sur les faces basales cela pourrait expliquer l'inter-pénétration importante des ligands localisés sur ces faces dans l'éthanol.

### Dépôts orientés et Spectroscopie de Photo-Émission de rayons X

Nous supposons donc que le DMOAP est davantage présent sur les faces basales des plaquettes. Pour sonder l'extrême surface des particules, une technique de choix est la spectroscopie de photo-émission de rayons X (XPS) qui pénètre l'échantillon sur 3/4 nm. Le signal y est atténué avec la profondeur.

Nous réalisons deux dépôts de plaquettes de rapport d'aspect 0,7 fonctionnalisés DMOAP de degré d'orientation différents. Un premier dépôt est réalisé grâce à une évaporation lente sous atmosphère saturée en toluène, les faces basales sont majoritaires à la surface du dépôt. Le deuxième film est déposé par évaporation rapide d'un solvant dans lequel les particules sont agrégées de manière aléatoire (méthanol). Les images de microscopie électronique à balayage de ces films sur silicium et les spectres XPS correspondant sont visibles en figure 3.24-A.



**Figure 3.24** Images de Microscopie Électronique à Balayage d'un dépôt texturé (A) et aléatoire (B) de plaquettes. Spectres de Photoémission des rayons X des échantillons A et B centrés sur l'énergie de liaison du Chlore.

Plusieurs éléments ont été scrutés : tungstène, césium, oxygène, silicium, chlore, carbone, et azote. Des acquisitions en inclinant le substrat ont également été réalisées afin de diminuer la profondeur de pénétration du faisceau. La présence de chlore, provenant du DMOAP en extrême surface a été confirmée sur les deux échantillons. Nous avons également vérifié que le chlore ne provient pas de contamination CsCl en mesurant les rapports Cl/Cs et Cs/W. Le rapport Cl/W a été calculé afin de normaliser la quantité de chlore à la quantité de particules. Nous obtenons des rapports Cl/W de  $0,22 \pm 0,05$  pour l'échantillon texturé et  $0,13 \pm 0,03$  pour le dépôt aléatoire.

Ce résultat montre qu'il y a plus de chlore et donc possiblement de DMOAP sur les surfaces

basales des particules. Cependant des biais de mesures peuvent subsister du fait d'une inhomogénéité des dépôts. De plus amples analyses sont nécessaires pour conclure de manière franche.

### 3.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'évolution des propriétés optiques de  $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$  en fonction de leur assemblage en solution.

L'agrégation aléatoire des particules@acide oléique cause une baisse de l'intensité plasmonique accompagnée par un décalage vers le rouge des bandes plasmoniques. La baisse d'intensité peut provenir d'un couplage qui amortit les résonances, notamment quand les particules se touchent, ou alors d'une obstruction géométrique. Ces deux contributions n'ont dans la littérature pas pu être séparées pour d'autres systèmes plasmoniques. Cependant grâce au suivi de la baisse d'intensité des transitions inter-bandes qui sont indépendantes du couplage plasmonique, il est en théorie possible de quantifier l'effet de l'obstruction sur les propriétés optiques. En réalisant quelques approximations, nous avons cherché à séparer l'impact de cet effet sur les pertes d'intensité plasmonique du couplage.

Nous nous sommes ensuite intéressés à des assemblages plus organisés de bâtonnets, et notamment en utilisant des bâtonnets fonctionnalisés DMOAP qui forment des fagots hexagonaux. La distance entre particules dans ces fagots (7,1 nm) semble trop élevée pour induire du couplage, mais cause une baisse d'intensité plasmonique à cause de l'obstruction géométrique. Quand ces particules sont transférées dans des mélanges toluène : éthanol, les fagots s'assemblent les uns derrière les autres. Du couplage entre fagot apparaît alors semblable à celui observé pour la formation de lignes de particules plasmoniques métalliques. Le pic transverse est décalé vers le bleu tandis que le pic longitudinal est décalé vers le rouge. Des arrangements des bâtonnets@acide oléique en fagots ont pu être observé ponctuellement au cours de mes expériences. Contrairement au DMOAP cet arrangement cause un décalage vers le bleu de la bande longitudinale car la distance entre particules dans le fagot est certainement inférieure.

Les plaquettes@DMOAP forment en solution dans des mélanges toluène : éthanol avec une fraction d'éthanol  $> 50\%$  des colonnes de plaquettes. Ces structures organisées modulent les longueurs d'onde de résonance d'environ  $-48$  nm pour la bande transverse, et  $+28$  nm pour la bande longitudinale après 24h. Le couplage semble augmenter avec le temps et la fraction en éthanol. Dans ces amas organisés, il n'y a presque pas de perte d'intensité contrairement au cas où les particules sont orientées de manière aléatoire. Il est donc possible de tirer profit de la modulation spectrale sans perdre en efficacité d'absorption. L'assemblage des particules permet de moduler l'absorption dans l'infra-rouge et ce de manière anisotrope ce qui confirme notamment le caractère plasmonique de l'absorption des nanoparticules de  $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$ .

Ces différents arrangements pourraient s'expliquer par l'anisotropie des forces de Van der Waals causée par une constante diélectrique dépendant de l'axe considéré. Cependant, pour une explication complète il faut tenir compte de la chimie de surfaces des particules, qui est peut-être anisotrope dans le cas du DMOAP. Des études récentes sur des assemblages de nanoplaquettes semi-conductrices ont montré que les interactions dipôles-dipôles pouvaient être prédominantes et expliquer l'assemblage [111]; nous n'avons pour le moment pas exploré cette possibilité.



## Chapitre 4

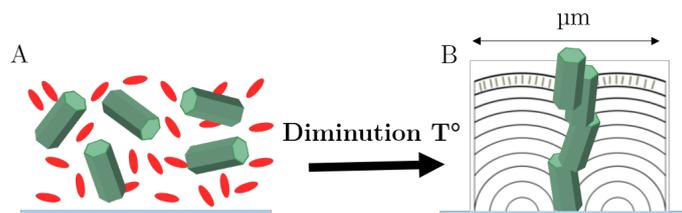
# Vers une modulation active des propriétés optiques de $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$ par incorporation dans les cristaux liquides

L'assemblage et l'organisation des nanoparticules de  $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$  en solution permet une modulation de leurs propriétés optiques. Par exemple la formation de colonnes en plaquettes décale les bandes de résonances sans modifier significativement leur intensité, tandis que l'agrégation cause une baisse de l'intensité et un décalage vers les grandes longueurs d'onde des bandes plasmoniques. L'assemblage de particules peut par ailleurs être facilité par l'utilisation d'une matrice structurante comme les cristaux liquides [112]. L'avantage de cette matrice est que ses propriétés d'organisation dépendent de la température, et, son orientation du champ électrique. Nous cherchons ici à incorporer des nanoparticules dans une matrice cristal liquide pour moduler leurs propriétés, si possible de manière active.

La formulation d'un matériau composite<sup>(1)</sup> nécessite de passer par un état isotrope dans lequel les particules sont souvent relativement bien dispersées. Lorsque la température diminue, la phase cristal liquide apparaît et peut contraindre les particules à s'ordonner (Figure 4.1-B). Quand les particules sont plasmoniques, leur propriété d'absorption peut dépendre de leur organisation et une modulation de l'extinction est alors attendue entre les deux états. En augmentant la température, les contraintes d'organisation disparaissent et le cristal liquide repasse en phase isotrope. Il devrait être alors possible de redisperser les particules et de revenir à l'état A de la figure 4.1. Pour ce faire, les forces s'exerçant entre particules doivent être inférieures à l'agitation thermique pour favoriser la diffusion des particules dans la matrice.

---

<sup>(1)</sup> composé de nanoparticules et de cristal liquide



**Figure 4.1** Formation de défauts où les particules se localisent pendant la transition phase isotrope - smectique d'un composite cristal liquide et nanoparticules

Dans ce chapitre, nous commençons par rappeler quelques généralités sur les cristaux liquides et leurs propriétés physiques anisotropes, ainsi que sur leurs interactions avec une particule. Nous nous intéressons ensuite à l'intégration de nanoparticules de  $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$  dans cette matrice et à la caractérisation de l'état de dispersion notamment en fonction de la température.

## Sommaire du chapitre

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| <b>4.1</b> | <b>Généralités sur les cristaux liquides</b>   | <b>107</b> |
| <b>4.2</b> | <b>Organisation de nanoparticules dans les cristaux liquides - Effet de la température</b> | <b>111</b> |
| 4.2.1      | Utilisation des défauts pour l'assemblage de nanoparticules                                | 111        |
| 4.2.2      | Stratégie envisagée pour ce travail  | 113        |
| 4.2.3      | Incorporation des nanoparticules dans un film de TFCDS                                     | 114        |
| 4.2.4      | Incorporation des nanoparticules dans du 8CB sans contrôle de l'organisation               | 116        |
| <b>4.3</b> | <b>Caractérisation de l'état de dispersion</b>   | <b>121</b> |
| 4.3.1      | Suivi de la redispersion par microscopie optique couplée à un spectrophotomètre            | 121        |
| 4.3.2      | Microscopie Électronique à Transmission  | 123        |
| <b>4.4</b> | <b>Conclusions et Perspectives</b>   | <b>126</b> |

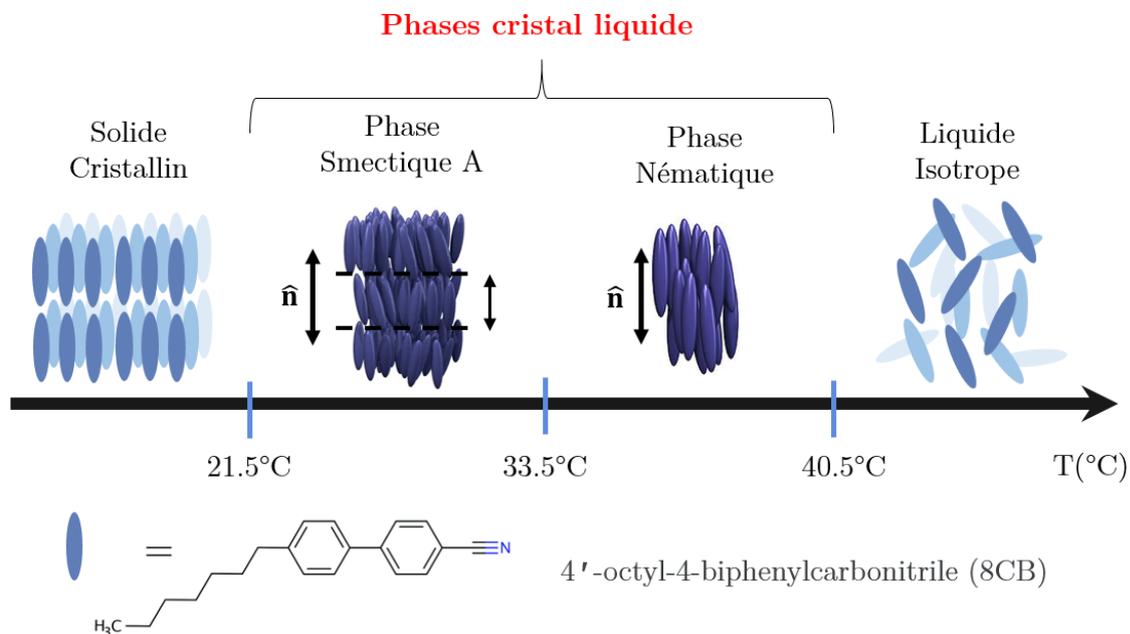
## 4.1 Généralités sur les cristaux liquides

### Définitions

Les cristaux liquides sont des composés mésomorphes anisotropes qui présentent notamment des propriétés d'organisation intermédiaires entre le solide cristallin et le liquide isotrope. Leur ordre moléculaire leur confère un caractère de solide élastique tout en étant plus fluide. Les molécules constituant les cristaux liquides sont appelées les mésogènes. On distingue deux types de cristaux liquides :

- Les cristaux liquides “lyotropes” dont l'apparition de la phase organisée est conditionnée par leur composition.
- Lorsque la température détermine l'émergence de la phase cristal liquide, les cristaux liquides sont “thermotropes”.

Nous nous intéressons à cette dernière catégorie dont le niveau d'organisation décroît généralement avec l'augmentation de la température. Au sein de cette famille, les mésogènes peuvent être de forme discotiques (disques) ou calamites (en bâtonnets). Le 4-octyl-4' cyanobiphényle carbonitrile (8CB) que nous avons sélectionné pour notre étude appartient aux thermotropes calamites (sa formule chimique est présentée sur la figure 4.2). Le 8CB fait partie de la famille des cristaux liquides cyanobiphényles et est composé d'un groupe cyano  $C\equiv N$  présentant un moment dipolaire particulièrement élevé et d'une chaîne apolaire de huit atomes de carbone. Les phases mésomorphes du cristal liquide sont détaillées sur la figure 4.2.



**Figure 4.2** Schéma représentatif des phases mésomorphes du 8CB et formule chimique du mésogène.

Au dessus de 40,5°C, le 8CB est un liquide isotrope, il est donc désordonné. Lorsqu'on le refroidit entre 33,5°C et 40,5°C la phase nématique apparaît. En phase nématique, les interactions entre mésogènes tendent à les agencer en moyenne parallèlement les uns aux autres. Cette phase cristal liquide est alors caractérisée par un ordre d'orientation globale macroscopique selon le directeur

$\langle \vec{n} \rangle$ . Les mésogènes restent libres de se mouvoir dans les trois directions de l'espace, cette phase possède donc une grande fluidité.

Entre 21,5°C et 33,5°C, la phase smectique A se forme, elle est définie en plus de l'ordre d'orientation global par un ordre de position local se traduisant par une organisation des molécules en couches perpendiculairement au directeur. Au sein d'une couche, les mésogènes peuvent diffuser, il reste donc une certaine fluidité.

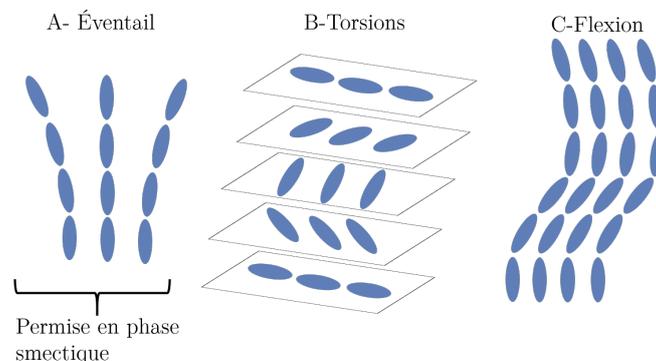
L'existence de ces différentes phases et les températures de transitions dans les cristaux liquides cyanobiphényl sont conditionnées par la longueur de la chaîne alcane. Par exemple le 5CB (de formule chimique analogue avec une chaîne pentane) est en phase nématique à température ambiante et ne présente pas de phase smectique.

L'anisotropie des phases cristal liquide va leur conférer des propriétés physique anisotropes notamment de biréfringence et de réponse au champ électrique.

## Déformations élastiques et défauts topologiques

### *Élasticité*

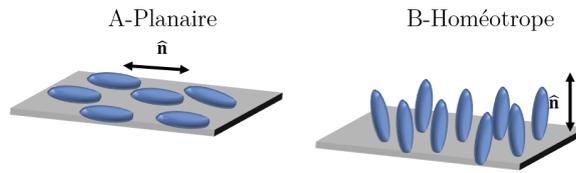
L'existence d'un ordre des mésogènes est à l'origine des propriétés élastiques des cristaux liquides. Par exemple en phase nématique, trois types de déformations sont considérées : en éventail, en flexion, et en torsion [113] [114] (Figure 4.3). En phase smectique, seule la déformation en éventail est permise.



**Figure 4.3** Trois principales déformations élastiques dans une phase nématique. A- Déformation en éventail B- Déformation de torsion C- Déformation de flexion. En phase smectique seule la déformation en éventail est permise.

### *Énergie d'ancrage*

L'ancrage désigne la direction privilégiée qu'une surface impose au directeur  $\langle \vec{n} \rangle$ . L'énergie d'ancrage correspond à l'énergie nécessaire à dévier le directeur des angles d'ancrages initiaux. Le plus souvent, les cristaux liquides s'orientent perpendiculairement à la surface (ancrage homéotrope) ou parallèlement (ancrage planaire). L'orientation et l'énergie d'ancrage sont modulables en modifiant la chimie de la surface considérée.

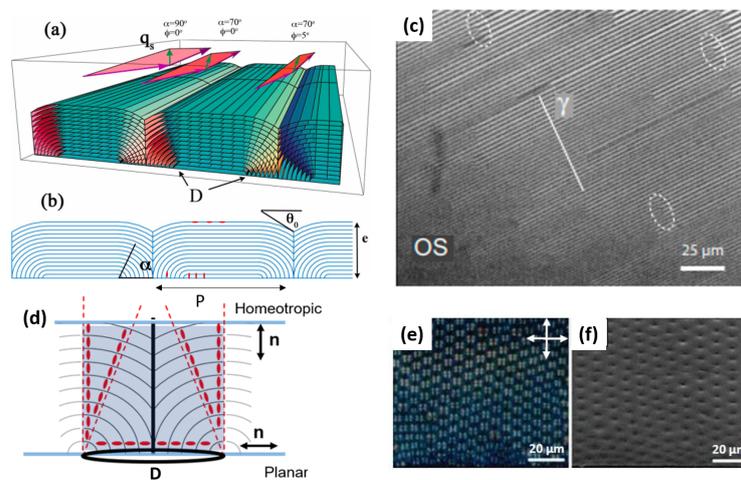


**Figure 4.4** Exemple de représentation de cristaux liquides s’orientant selon un ancrage A-Planaire ou B-Homéotrope par rapport à la surface.

### Défauts

Tel un solide qui comporterait des défauts d’organisation, la phase cristal liquide peut présenter des zones singulières de l’espace d’ordre non défini. Par exemple, en phase smectique A lorsque les mésogènes ne peuvent pas former un empilement de couches homogène suivant l’épaisseur <sup>(2)</sup>, différents types de défauts peuvent se former. Les structures résultantes dépendent non seulement des conditions d’ancrages mais aussi de l’élasticité de la phase et de l’épaisseur considérée.

Par exemple le 8CB en phase smectique A peut adopter une structure “strie huileuse” présentée sur la figure 4.5 a-c. Lors d’observation au microscope optique polarisé, grâce à la biréfringence, des alternances de lignes lumineuses sont mises en évidence sur la figure 4.5-c. Il est également possible de former des domaines de défauts coniques focaux toroïdaux (TFCD) (Figure 4.5 d-f).



**Figure 4.5** (a-b) Structure de défauts type strie huileuse, les points D représentent les lignes de défauts dont la période peut varier de quelques  $\mu\text{m}$  (c) Image de microscopie optique polarisée de stries huileuse d’après [115] [116]. (d) Structure d’un domaine conique focal toroïdale [117]. Images de microscopie optique de domaines de défauts coniques focaux toroïdaux entre polariseur et analyseur croisés (e) et sans polariseur (f) [118].

Sur la figure 4.5-d l’ancrage est planaire à la base du défaut et homéotrope sur la seconde interface. Pour s’accommoder à ces conditions d’ancrage la matrice élastique va se déformer en éventail. Dans le cas des TFCDs les coniques focales sont constituées d’une ligne de défaut

<sup>(2)</sup>notamment lorsqu’elle est confinée entre deux interfaces avec des conditions d’ancrage antagonistes

cercle à la base du domaine qui définit son diamètre ainsi que par une ligne verticale définissant sa hauteur 4.5-f.

### Insertion d'une particule dans la matrice cristal liquide

Une littérature assez riche a montré que le comportement des particules dans les cristaux liquides va fortement dépendre du rayon  $R$  des particules considérées [119] [120]. En effet, l'énergie de déformation du système dépend de l'énergie des distorsions du champ élastique au voisinage des particules et de l'énergie d'ancrage qui sont toutes deux fonction de la taille des particules insérées comme explicité ci-dessous.

Le coût énergétique de distorsion de la matrice élastique suite à l'introduction d'une sphère de rayon  $R$  est approximé par l'expression :

$$E_{\text{élastique}} \approx \frac{k_B T}{d} R = KR \quad (4.1)$$

Avec  $k_B$  la constante de boltzman,  $T$  la température, et  $d$  la taille d'un mésogène,  $K = \frac{k_B T}{d}$  la constante élastique du milieu.

La distorsion autour d'une particule va également être affectée par l'ancrage des molécules de cristaux liquides à sa surface. Le coût énergétique résultant est exprimé par :

$$E_{\text{ancrage}} = WR^2 \quad (4.2)$$

$W$  représente la force d'ancrage qui dépend de la chimie de surface de la sphère.

Le rapport entre ancrage et déformation élastique permet de définir la distance d'extrapolation de l'ancrage [121] :

$$a \approx \frac{k_B T}{d W} \quad (4.3)$$

Si le rayon de la particule est grand devant la longueur d'extrapolation, les distorsions élastiques liées à l'incorporation de particules dans la matrice sont importantes. C'est notamment le cas des microparticules qui est assez bien référencé dans la littérature. Des nouveaux types d'interactions à longue portée émergent pour minimiser la déformation élastique créée par l'insertion de la particule et aboutissent à des assemblages auto-organisés de particules [122].

Pour les nanoparticules le comportement est davantage dicté par les forces d'ancrage (On a plutôt  $R \approx a$  ou  $R \ll a$ ). La déformation élastique a une importance minime mais le ratio entre l'énergie d'ancrage et l'énergie d'agitation thermique devient non négligeable. Des effets entropiques s'appliquent.

A. V. Ryzkova et al [123] ont montré expérimentalement que l'agitation thermique et la diffusion des particules pouvait compenser l'attraction entre nanoparticules. Ils observent notamment deux nanoparticules d'argent qui s'agrègent réversiblement pour un rayon précis de 22 nm.

Il y a différentes approches pour organiser ou aligner des particules dans un cristal liquide notamment :

- La bonne dispersion des colloïdes pour doper la phase cristal liquide.
- L'utilisation des distorsions du directeur pour piéger et organiser les nanoparticules, éventuellement de manière réversible avec la température

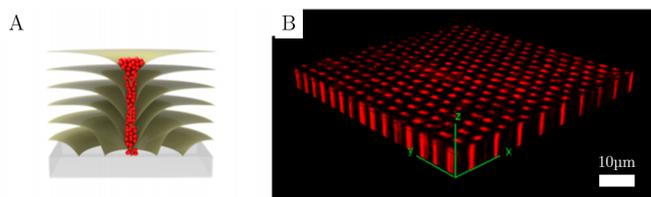
Nous nous intéressons dans le cadre de ces travaux principalement à cette deuxième approche.

## 4.2 Organisation de nanoparticules dans les cristaux liquides - Effet de la température

### 4.2.1 Utilisation des défauts pour l'assemblage de nanoparticules

Des études ont montré que les particules en phase smectique d'un cristal liquide vont se localiser dans les défauts des cristaux liquides pour minimiser à la fois les contraintes au voisinage des défauts et des particules et également la perte d'orientation au cœur du défaut [124].

Les travaux de D. K. Yoon et al montrent qu'il est possible de piéger des microparticules de silice fluorescente dans des domaines coniques focaux toroïdaux (TFCDs) [125]. J. Ok et ses collaborateurs ont réalisé le même type d'assemblage en utilisant cette fois-ci des nanoparticules CdS-ZnSe (Figure 4.6). Si la concentration en particule dépasse une fraction volumique de 0,006% les auteurs ont observés une saturation des défauts et une agrégation hors de ces derniers.

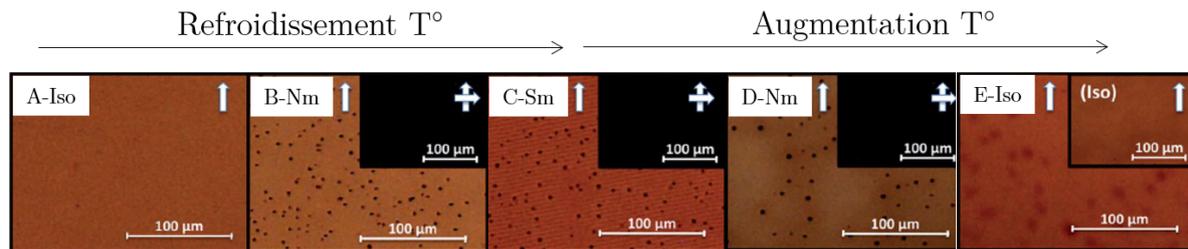


**Figure 4.6** A- Schéma des points quantiques piégés à l'intérieur d'un domaine TFCD. B- Image 3D reconstruite des nanoparticules dans un film de domaines TFCD prise par microscopie optique à fluorescence confocal [126].

E. Lacaze et al ont également travaillé sur l'insertion de nanoparticules dans d'autres types de défauts de la phase smectique A : les stries huileuses. [127] [128] [112] [37]. Les premiers travaux [112] ont montré que la formation de chaînes de nanoparticules dans les stries permet de moduler les propriétés plasmoniques de nanoparticules d'or (voir chapitre 1 figure 1.16).

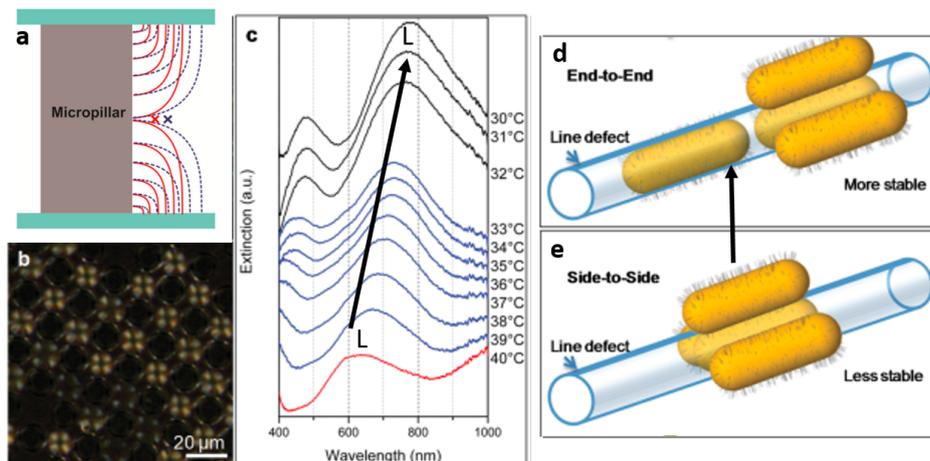
Ces différents travaux tirent profit des propriétés structurantes des cristaux liquides en phase smectique A pour assembler des nanoparticules et induire une modification des propriétés optiques de manière statique, alors que le niveau d'organisation des cristaux liquides thermotropes peut évoluer avec la température.

Ainsi J. Millette et al ont montré qu'il était possible, en contrôlant minutieusement la chimie de surface (ici avec des molécules proches chimiquement du 8CB et de l'hexanethiol), d'agréger les particules en phase smectique tout en les redispersant en phase isotrope (Figure 4.7). Leurs travaux sont extrêmement intéressants car cette agrégation réversible peut s'accompagner d'une modulation des propriétés plasmoniques. Cependant, elles ne sont pas caractérisées dans cette publication. De plus, la réversibilité de l'agrégation est limitée. En effet des traces d'agrégats résiduels restent présentes lors de la redispersion sur l'image 4.7-E.



**Figure 4.7** Images de microscopie optique en lumière polarisée d'une suspension de nanoparticules d'or de 5 nm de rayon concentré à 0,05% volumique dans du 8CB lors d'un cycle de refroidissement suivi d'un cycle de chauffe. Les inserts correspondent à la même zone entre polariseur et analyseur croisés. (iso=phase isotrope, nm=nématique, sm=phase smectique) [129].

A notre connaissance, seuls les travaux de Lee et al [130] montrent une variation des propriétés optiques de nanoparticules d'or dispersées dans du 8CB avec la température. Ils fonctionnalisent des nanobâtonnets d'or avec du polystyrène qu'ils insèrent dans du 8CB à une concentration de  $10^{-4}\%$  vol dans une matrice de défauts présentée sur la figure 4.8-b.



**Figure 4.8** a) Géométrie de la cellule considérée, les lignes rouges et bleu représentent les orientations du directeur. b) Image de microscopie de la cellule en phase smectique, les losanges noirs représentent les micro-pilliers. c) Spectres d'extinction des nanobâtonnets d'or dans le film de 8CB en fonction de la température les courbes noires, bleues, et rouges sont respectivement mesurées en phase smectique, nématiques, et isotrope. Schéma de nanobâtonnets d'or en organisation "côte à côte" (en phase isotrope (e)) se reconfigurant en configuration "bout à bout" (d) en phase cristal liquide s'ajustant ainsi aux défauts [130].

En phase isotrope, pour minimiser la surface de contact entre les particules et le cristal liquide, les particules se positionnent "côte à côte" (e) ce qui cause un décalage vers le bleu du pic longitudinal par rapport à l'état de référence en solution. Lors du refroidissement, les amas se réorganisent pour se positionner dans les lignes de défauts les uns derrière les autres (d). Cette configuration entraîne un décalage vers le rouge du pic longitudinal visible sur la figure 4.8-c qui est cohérent avec une organisation "bout à bout". L'assemblage des nanobâtonnets d'or dépend

donc de la température et est accompagné d'une modulation des propriétés optiques avec un décalage de la longueur d'onde de résonance du pic longitudinal de plus de 150 nm. Ceci est un premier résultat montrant la modulation des propriétés optiques de nanoparticules métalliques dans une matrice cristal liquide avec la température.

### 4.2.2 Stratégie envisagée pour ce travail

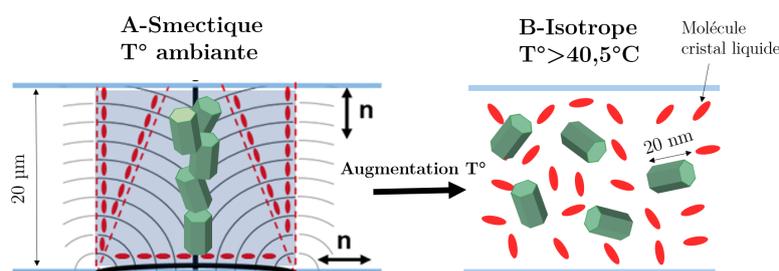
Nous venons de voir au travers de quelques exemples qu'il était possible d'organiser les nanoparticules dans une matrice de défauts smectiques du 8CB à température ambiante et éventuellement de modifier l'organisation de manière réversible avec la température, même si cet axe est pour l'instant peu développé<sup>(3)</sup>. Pour rappel, nous souhaiterions obtenir une réversibilité des propriétés optiques avec la température (longueur d'onde d'absorption ou intensité). Pour les vitrages actifs, les modulations d'intensité sont à privilégier car un décalage même de la bande plasmonique même de 100 nm modifiera peu le recouvrement du spectre avec le solaire. En phase smectique A du 8CB, deux structures principales permettent d'organiser des particules :

- Les stries huileuses, qui favorisent un alignement des nanoparticules en lignes.
- Les TFCDs dans lequel peuvent se former des colonnes de particules (Figure 4.6).

Nous nous intéressons aux TFCDs car ces défauts sont connus et étudiés au laboratoire Surface du Verre et Interfaces pour leur propriété intéressante de diffusion de la lumière [117]. De plus, l'agencement de particules en colonne semble intéressant car il induit à la fois :

- du couplage entre particules
- de l'obstruction géométrique causée par une localisation des particules et une réduction de la surface efficace menant à une baisse de l'intensité absorbée (voir chapitre 3.1.2).

En phase smectique du 8CB, à température ambiante, les particules devraient se localiser surtout dans la ligne de défaut vertical pour former des colonnes<sup>(4)</sup> (Figure 4.9-A). Avec une fonctionnalisation adéquate des particules, il devrait être possible de redisperser les particules en phase isotrope du 8CB pour des températures supérieures à 40,5°C [129] selon la figure 4.9-B.



**Figure 4.9** Principe d'utilisation d'une matrice TFCD pour organiser les particules en phase smectique (A) et éventuellement les redisperser en phase isotrope (B).

<sup>(3)</sup> même pour les nanoparticules métalliques pourtant très largement étudiées

<sup>(4)</sup> d'après les travaux de Ok et al [126] présentés sur la figure 4.6.

Dans l'état A, le couplage va dépendre de la distance entre particules mais peut causer pour des plaquettes un décalage de 100 nm du pic transverse. Il y a aussi de l'obstruction géométrique, qui va fortement moduler l'absorption et peut être calculée<sup>(5)</sup>.

Dans l'état B les particules sont bien dispersées, le spectre d'absorption devrait être semblable à celui de particules isolées en solution.

Pour réussir à obtenir un changement réversible entre l'état A (état semi-transparent dans l'IR grâce à l'écrantage) et l'état B (absorbant dans l'infra-rouge), il est indispensable de maîtriser la chimie de surface et donc la fonctionnalisation pour que les forces attractives entre particules puissent être compensées par l'agitation thermique en chauffant et en favorisant la diffusion.

### 4.2.3 Incorporation des nanoparticules dans un film de TFCDs

#### Formulation

A 100  $\mu\text{L}$  de particules concentrées à 2 mg/mL dans le chloroforme sont ajoutés 50  $\mu\text{L}$  d'un mélange 8CB - chloroforme (2 : 8). 50  $\mu\text{L}$  du mélange sont déposés sur un substrat de verre de 1  $\text{cm}^2$  traité par centrifugation avec du polyvinylalcool (10 kDa, 9,1 % dans l'eau), avec une zone extérieur traité avec du DMOAP. Ce traitement permet d'imposer un ancrage planaire du cristal liquide sur le verre et ainsi favoriser l'apparition de défauts TFCDs, la bordure DMOAP permet de réaliser un dépôt homogène. Le substrat est ensuite posé sur une plaque chauffante pour faciliter l'évaporation du chloroforme. Le film final mesure environ 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, et la concentration en particules y est de 0,4 % massique (= 0,06 % volumique).

Différentes chimies de surfaces sont testées parmi lesquelles : le DMOAP, l'acide oléique, le PEG-Silane, le greffage d'un mésogène cristal liquide fonctionnalisé silane dont le protocole de fonctionnalisation est décrit en annexe D.

#### Observation des films au microscope optique

Les films sont ensuite visualisés au microscope optique, des images sont prises à température ambiante et en phase isotrope vers 50°C et sont présentées sur la figure 4.10.

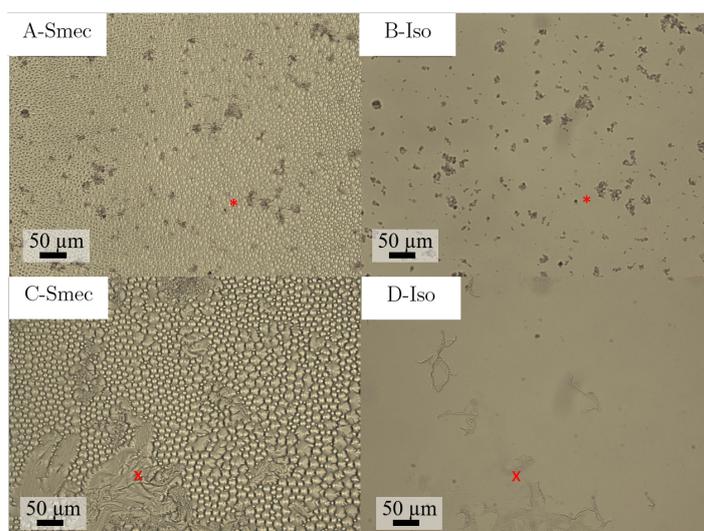
En phase smectique (images A et C), des cercles d'une dizaine de  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sont visibles et définissent les domaines de défauts. Leur taille dépend de l'agrégation des particules. Lorsque l'échantillon est chauffé en phase isotrope (images B et D), ces défauts disparaissent.

Dans le cas d'une fonctionnalisation acide oléique, des agrégats de particules sont visibles en phase smectique et isotrope (images A et B). Ils sont localisés aux mêmes endroits, et leur taille ne change pas avec l'augmentation de la température. Les particules sont probablement sédimentées.

Lorsque les particules sont fonctionnalisées avec du PEG-Silane, il n'y a pas d'agrégat micro-métrique visible, juste quelques zones inhomogènes (représentées par des x sur les images 4.10 C et D). Il est difficile de comparer le niveau d'agrégation de l'image C et de l'image D car les agrégats sont, s'ils sont présents, trop petits pour être visibles au microscope optique. Nous

---

<sup>(5)</sup>On considère une épaisseur de défaut de 20  $\mu\text{m}$  ( $\approx 2000$  plaquettes). La profondeur caractéristique d'atténuation dépend du coefficient d'extinction de notre matériau et est de  $1/(0,012\text{nm}^{-1}) = 85 \text{ nm} \approx 10$  particules. La proportion de particule absorbant effectivement la lumière est donc de 1%. L'atténuation par rapport aux cas où les 2000 particules sont bien dispersées devrait donc être de 99 %. Ce calcul est bien sûr limité car on ne considère pas de volume mort, on suppose que la redispersion est parfaite, qu'il n'y a pas de diffusion et que les particules vont uniquement dans les défauts. Il s'agit ici de montrer l'intérêt de cette structuration.



**Figure 4.10** Images prises au microscope optique de films cristaux liquides - nano-bâtonnets en phase smectique (smect) à température ambiante et en phase isotrope (iso) à 45°C pour une concentration en particules de 0,06% volumique et une fonctionnalisation acide oléique (A et B) ou PEG-Silane (C et D). Les marques visibles sur les images A et B repérées par des (\*) sont des agrégats de particules. Sur les images C et D des inhomogénéités sont également présentes (x).

pouvons uniquement conclure que la fonctionnalisation PEG-Si permet d'avoir un meilleur état de dispersion en phase isotrope que l'acide oléique<sup>(6)</sup>.

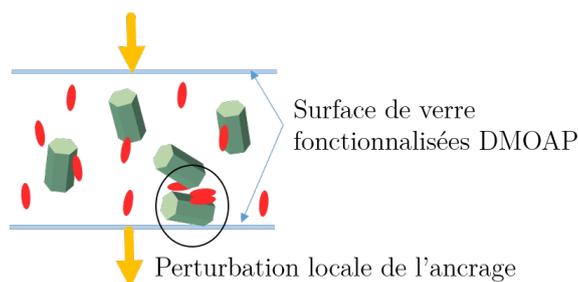
Cependant, lorsque nous cherchons à caractériser proprement les propriétés optiques, pour peut-être en déduire des informations notamment sur le taux d'agrégation des particules dans chacun des états nous sommes confrontés à un manque de signal optique combiné à une compétition entre la diffusion par le film cristal liquide et l'absorption par les particules. L'absorption plasmonique maximale mesurée en phase isotrope est de l'ordre de 0,05<sup>(7)</sup>.

Pour augmenter l'intensité absorbée, il n'est pas possible d'augmenter considérablement l'épaisseur du film car l'ancrage imposé par le substrat se fait sur une épaisseur limitée.

Nous avons cherché à augmenter la quantité de particules pour augmenter le signal. Cependant, nous observons que pour des concentrations de particules importantes (>0,06 % volumique) nous perdons l'organisation dans le film cristal liquide en phase smectique. Nous sommes certainement limité par le volume disponible dans les défauts. Si la concentration en particules est supérieure au volume des défauts les particules vont déborder et notamment sédimenter. Cette sédimentation se traduit par une perte des conditions d'ancrage représenté sur la figure 4.11 et donc par une perte de l'organisation de la matrice.

<sup>(6)</sup>et peut-être en phase smectique également ?

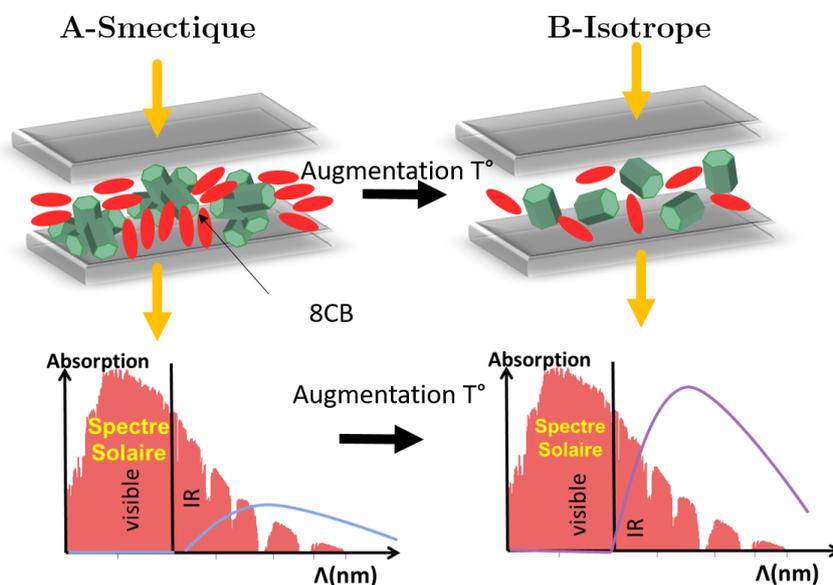
<sup>(7)</sup>L'absorption attendue à cette concentration est de 0,08 la différence peut s'expliquer par une agrégation ou une oxydation des particules



**Figure 4.11** Géométrie d'une cellule couramment utilisée pour aligner les cristaux liquides perpendiculairement aux substrats de verre avec une fonctionnalisation DMOAP imposant un ancrage planaire. La sédimentation de particules diminue la force de cet ancrage et déstabilise l'organisation.

#### 4.2.4 Incorporation des nanoparticules dans du 8CB sans contrôle de l'organisation

Nous avons donc décidé d'étudier le comportement des particules dans le 8CB en volume sans contrôle précis de l'organisation du cristal liquide. Dans ces conditions les nanoparticules vont probablement être expulsées aux frontières des domaines smectiques [131]. La forme, la localisation et la taille des agrégats vont donc dépendre fortement de la croissance de ces domaines et donc de la transition entre phase isotrope et smectique.



**Figure 4.12** Agrégation des particules en phase smectique sans contrôle sur les domaines de défauts (A) pour une redistribution en phase isotrope (B) avec modulation de l'absorption. Dans l'état A les particules de  $Cs_xWO_{3-\delta}$  sont agrégées, l'absorption dans l'infra-rouge est censée être réduite. Si les particules se redistribuent en phase isotrope (B), l'absorption dans l'infra-rouge augmente.

L'étude du comportement des particules dans le 8CB en volume nous permet à la fois d'augmen-

ter le trajet optique, et la concentration en particules. Dans un premier temps nous augmentons le trajet optique en travaillant dans une cuvette de 1 mm d'épaisseur.

### Formulation

La préparation des composites se fait ici en boîte à gant pour éviter d'exposer à l'air nos particules et de les oxyder ce qui dégraderait leurs propriétés optiques. Les particules fonctionnalisées avec du PEG-Silane<sup>(8)</sup> ( $c \approx 3$  mg par mL dans du chloroforme) sont mélangées avec du 8CB dans un pilulier qui est ensuite placé dans une antichambre chauffante de la boîte à gant à 55°C à  $10^{-1}$  mbar pendant 45 min afin d'évaporer le chloroforme. La concentration finale en particules est de 0,035 % ou 0,07 % volumique. On cherche à maintenir le 8CB en phase isotrope durant toute la suite de la préparation de l'échantillon. Le pilulier est donc rapidement posé sur une plaque chauffante à 55°C également. Nous remplissons ensuite directement la cuvette (1 mm de trajet optique) ou la cellule (20  $\mu\text{m}$  de trajet optique) en phase isotrope.

### Oxydation

Malgré l'utilisation d'une cuvette étanche, nous remarquons toujours une baisse du coefficient d'extinction des particules en phase isotrope du 8CB par rapport aux références obtenues en solvant usuel à la même concentration. Nous avons soupçonné que cette baisse pouvait être causée par une oxydation des nanoparticules durant la préparation de l'échantillon. En dégazant davantage le 8CB avant de le rentrer en boîte à gant, la perte d'extinction est réduite (Tableau 4.1). Nous supposons donc que de l'oxygène provient du 8CB et cause une réduction de l'absorption plasmonique.

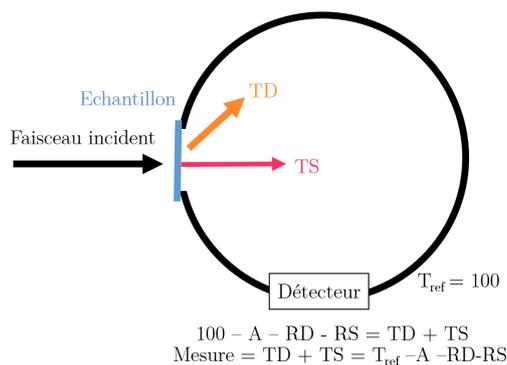
| Temps de dégazage (h) | Perte d'intensité (%) |
|-----------------------|-----------------------|
| 0                     | 70%                   |
| 2h                    | 50%                   |
| 12h                   | 25%                   |

**Tableau 4.1** Influence du dégazage du 8CB sur la perte d'intensité plasmonique au maximum d'absorption entre des plaquettes bien dispersées dans le chloroforme et des plaquettes en phase isotrope du 8CB. Le dégazage s'effectue à 55°C  $10^{-1}$  mbar.

### Mesures des propriétés optiques et modulation avec la température en cuvette de 1 mm d'épaisseur

Pour mesurer les propriétés optiques des composites, nous ne pouvons pas obtenir une estimation de l'absorption précise en mode linéaire car l'échantillon est très diffusant du fait de la présence du cristal liquide. Nous utilisons donc une sphère d'intégration qui permet de mesurer l'absorbance =  $-\log(\text{Transmission Totale}) = -\log(100 - \text{Absorption} - \text{Réflexion spéculaire} - \text{Réflexion Diffuse})$ . Grâce à la mesure d'absorbance nous découplons l'absorption de la transmission diffuse causée majoritairement par le cristal liquide. On suppose que la réflexion diffuse dans l'infrarouge par le cristal liquide est assez limitée et que le signal observé provient majoritairement de l'absorption plasmoniques des particules. La géométrie de la sphère est présentée sur la figure 4.13 et les détails de mesure sont disponibles en annexe B.2.3.

<sup>(8)</sup>ligand qui avait l'air adapté pour éviter l'agrégation en phase isotrope sur les images de microscopie précédentes

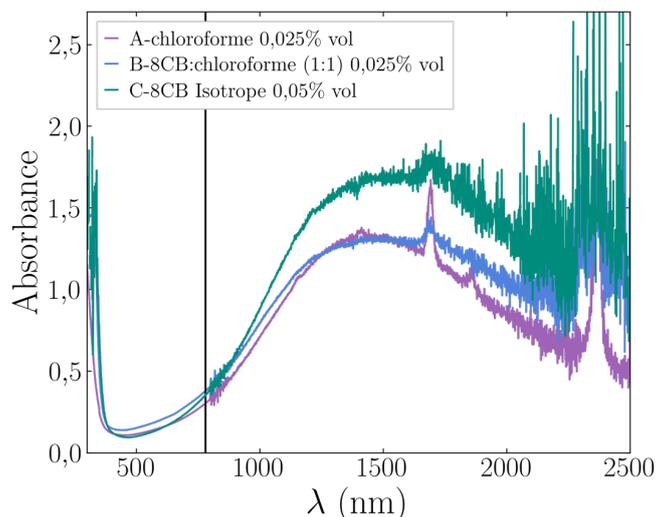


**Figure 4.13** Configuration de la sphère d'intégration pour mesurer l'absorbance.

Pour rappel, nous espérons qu'une éventuelle agrégation réversible des particules se traduise par une variation de l'absorption entre la phase smectique et isotrope. Nous travaillons ici avec des bâtonnets de rapport d'aspect 2,4<sup>(9)</sup> fonctionnalisés avec du PEG-Si. Nous les incorporons dans du 8CB pré-dégazé 12h à une concentration de 0,05% volumique.

#### *Évaluation de l'état de dispersion en phase isotrope*

Afin d'avoir un état de référence, nous commençons par mesurer le spectre des particules bien dispersées dans le chloroforme (Figure 4.14 spectre A). Nous réalisons ensuite une mesure des bâtonnets à la même concentration dans un mélange chloroforme : 8CB (1 : 1) (Figure 4.14 spectre B). Cette mesure permet de savoir si le 8CB va chimiquement agir comme un anti-solvant et favoriser l'agrégation des particules ou non. L'intensité à  $\lambda_{max}$  n'est pas modifiée, le spectre s'élargit peut-être légèrement vers les grandes longueurs d'onde mais cela peut être expliqué par un changement d'indice du milieu. On considère que les particules sont relativement bien dispersées dans ce mélange.



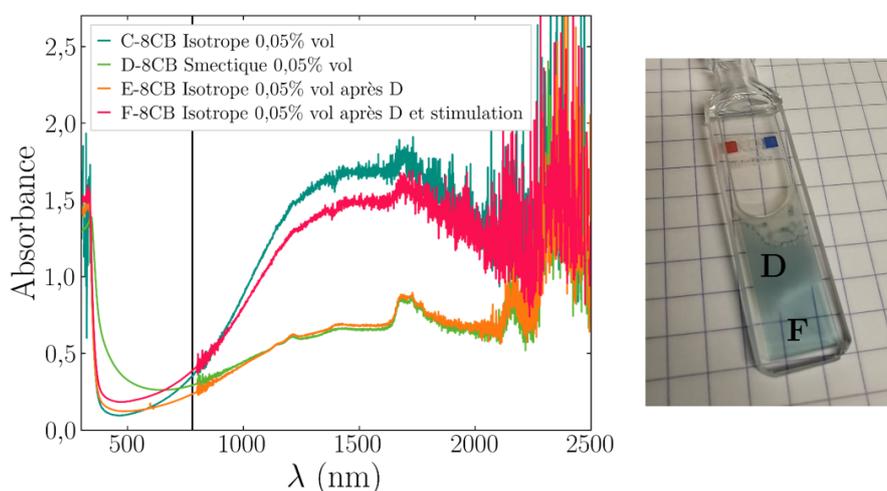
**Figure 4.14** Spectres d'absorbance de nanobâtonnets de rapport d'aspect 2,4 dans le chloroforme (A), un mélange chloroforme : 8CB (B) et dans le 8CB Isotrope (C) à des concentrations de respectivement 0,017% volumique, 0,017% volumique, 0,035% volumique.

<sup>(9)</sup>Le choix du rapport d'aspect est totalement arbitraire

Le chloroforme est ensuite évaporé de la solution et l'échantillon est maintenu en phase isotrope. La concentration en particules augmente donc à 0,035% volumique. L'augmentation de l'intensité ne suit pas une loi de Beer Lambert linéaire peut-être à cause de la saturation du détecteur<sup>(10)</sup> car l'absorbance mesurée devient élevée. Nous pensons qu'il y a peu d'agrégation notamment car il n'y a pas d'élargissement du spectre dans l'infra-rouge.

*Transition en phase smectique et réversibilité*

La suspension est ensuite laissée à refroidir pour permettre au cristal liquide de transiter en phase smectique (Figure 4.15 passage du spectre C à D). L'absorbance dans l'infra-rouge diminue ce qui est caractéristique d'une agglomération aléatoire des particules et est conforme à ce qui est montré dans le chapitre 3 de cette thèse. Le point critique est la réversibilité de cette agrégation. Le composite est donc chauffé pour retrouver la phase isotrope et redisperser les particules (Figure 4.15 spectre E). Malheureusement, l'absorbance dans l'infra-rouge n'augmente pas.



**Figure 4.15** Spectres d'absorbance de nanobâtonnets de rapport d'aspect 2,4 dans le 8CB à une concentration de 0,035% volumique en phase isotrope (C) puis en phase smectique (D) et à nouveau en phase isotrope après une première transition (E). Une stimulation extérieure par ultrasons est ensuite réalisée pour obtenir le spectre (F). Photo de la cuvette et du composite en phase cristalline (tout en haut), smectique (au centre) et en phase isotrope après l'application des ultra-sons.

Un stimuli extérieur est alors appliqué pour aider à la redispersion des particules. Le composite est laissé au bain à ultra-sons durant 5 min à 50°C. En mesurant à nouveau les propriétés optiques nous obtenons le spectre F de la figure 4.15 dont l'absorbance est plus élevée que la mesure précédente. L'exposition aux ultrasons permet donc d'aider à la diffusion et à la redispersion des particules.

Nous obtenons ici une agrégation réversible des particules avec la température<sup>(11)</sup> ce qui est un résultat très prometteur et fait office de preuve de concept d'un dispositif dont l'absorbance des infra-rouges peut être modulée par la température. La modulation au maximum d'absorption est de l'ordre de 65% ce qui est élevé. Cependant, l'intensité absorbée ne revient pas à sa valeur

<sup>(10)</sup>potentiellement confirmée par une augmentation du bruit aux grandes longueurs d'onde

<sup>(11)</sup>sous réserve de l'utilisation d'ultra-sons

initiale, ce qui montre que les particules ne sont pas toutes redispersées. Un temps plus élevé d'exposition aux ultrasons aurait pu être bénéfique pour retrouver l'absorbance initiale.

#### *Dispositif*

Pour estimer le potentiel du dispositif pour des applications solaires, nous avons intégré les spectres de transmission total sur les deux domaines considérés (visible et infra-rouge) convolués avec le spectre solaire pour obtenir la transmission lumineuse et la transmission infra-rouge selon les équations présentées précédemment 2.8 2.7.

| État                      | Transmission lumineuse | Transmission infra-rouge |
|---------------------------|------------------------|--------------------------|
| $T_{\text{ambiante}}$ (D) | 51%                    | 34%                      |
| $T > 40^{\circ}C$ (F)     | 70%                    | 17%                      |

**Tableau 4.2** Transmission totale des longueurs d'ondes visibles et infra-rouges des spectres (D) et (F) de la figure 4.15 convolués avec le spectre solaire obtenus à température ambiante et en phase isotrope.

Dans le domaine infra-rouge, la transmission infra-rouge après traversée du dispositif varie d'un facteur 2 avec la température.

Malheureusement, notre système ne permet pour l'instant pas un contrôle indépendant du domaine visible en infra-rouge. En effet, dans le tableau 4.2, on voit que la transmission lumineuse est aussi affectée par la température. En phase smectique il y a une augmentation de l'absorbance. Nous pensons qu'il s'agit d'une composante de réflexion diffuse causée par la diffusion de la lumière par les amas de particules et qui serait amplifiée par les domaines cristaux liquides.

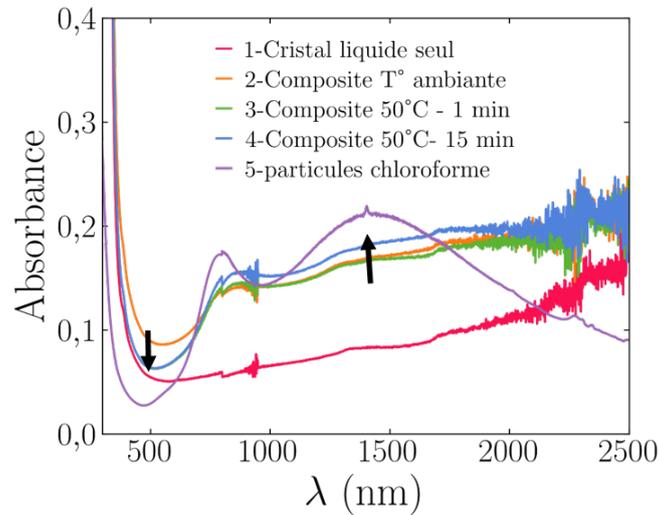
Afin de mieux gérer les proportions de transmission totale dans le domaine visible et infra-rouge il faudrait optimiser la fraction entre quantité de particules et cristaux liquides. En effet, l'absorbance dans l'infra-rouge est gouvernée majoritairement par les particules tandis que dans le visible la réflexion diffuse est liée à la combinaison cristal liquide/particules. Avec une épaisseur de composite moins élevée mais une quantité de particules supérieures il devrait être possible de limiter la variation de transmission dans le domaine visible. Ce qui devrait également nous permettre de nous rapprocher des dispositifs industriels, dont l'épaisseur est souvent limitée à quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ .

#### **Mesures des propriétés optiques et modulation avec la température en cellule mince**

Nous avons réalisé des mesures similaires en cellules minces commerciales d'une épaisseur de 20  $\mu\text{m}$  composées de lames de verre non fonctionnalisées sur lesquelles sont déposées des couches d'oxyde d'étain dopé indium (ITO). La concentration en particules a été augmentée à 0,07% vol pour augmenter l'absorption et compenser partiellement la réduction du trajet optique. L'utilisation d'une cellule plutôt que la cuvette nous permet également de compléter les mesures optiques par des observations au microscope optique. Les résultats d'absorption macroscopique sont présentés sur la figure 4.16.

L'échantillon de référence : du 8CB smectique dans la cellule a son absorbance qui augmente avec la longueur d'onde car la cellule possède des couches d'ITO qui absorbent une partie des infra-rouges. Lorsque l'on ajoute des plaquettes dans la phase smectique, des bandes plasmoniques apparaissent un peu décalées par rapport aux bandes des particules dans le chloroforme<sup>(12)</sup>. De

<sup>(12)</sup>le changement de l'indice optique du milieu peut expliquer partiellement ce résultat



**Figure 4.16** Spectres d'absorbance d'un composite de plaquettes@PEG-Si à une concentration de 0,07% volumique dans du 8CB inséré dans une cellule de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur en fonction de la température en comparaison avec le 8CB seul, et les particules dans le chloroforme à la même concentration.

plus, le maximum d'absorbance est inférieur à ce qui est attendu à cette concentration ce qui pourrait s'expliquer par une agrégation des particules en phase smectique.

Lorsque la cellule est chauffée pour atteindre la phase isotrope, l'absorbance dans le domaine visible diminue instantanément, tandis que l'absorbance dans l'infra-rouge est stable. Après 15 min en phase isotrope, l'absorbance dans le domaine infra-rouge visible augmente sur la courbe 4 de la figure 4.16. Cela pourrait être interprété par une redispersion des particules en phase isotrope. Contrairement à l'expérience précédente, il n'y a pas besoin d'ultrasons ici, nous pensons que les affinités entre particules dans les agrégats sont peut-être moins fortes<sup>(13)</sup>.

La variation d'absorbance dans l'infra-rouge entre phase smectique et isotrope est de  $\approx 12\%$  et est reproduit sur plusieurs cycles. Cette modulation est inférieure à ce qui avait été observé en cuvette de 1 mm d'épaisseur. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce résultat :

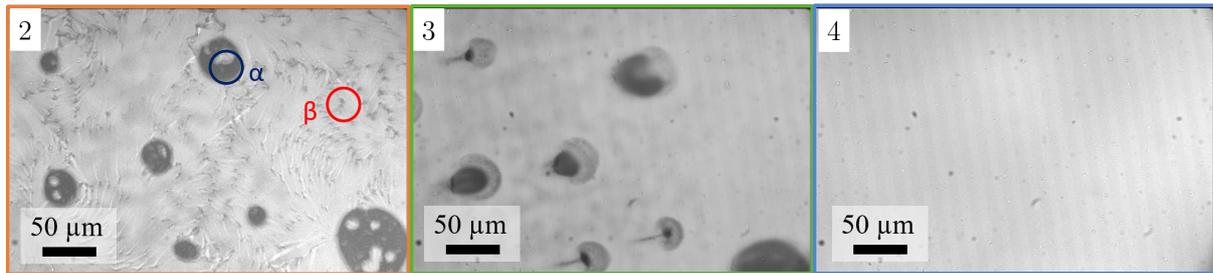
- Des agrégats de morphologie différents
- Une redispersion moins bonne en phase isotrope.

## 4.3 Caractérisation de l'état de dispersion

Nous avons obtenu des modulations de l'absorption dans l'infra-rouge de composites particules / cristaux liquides dépendantes de la température. Nous en avons déduit un changement du niveau d'agrégation des particules. Afin de sonder l'état de dispersion notamment en phase smectique, différentes caractérisations sont mises en oeuvre. Nous commençons par visualiser au microscope la cellule présentée en figure 4.16.

### 4.3.1 Suivi de la redispersion par microscopie optique couplée à un spectrophotomètre

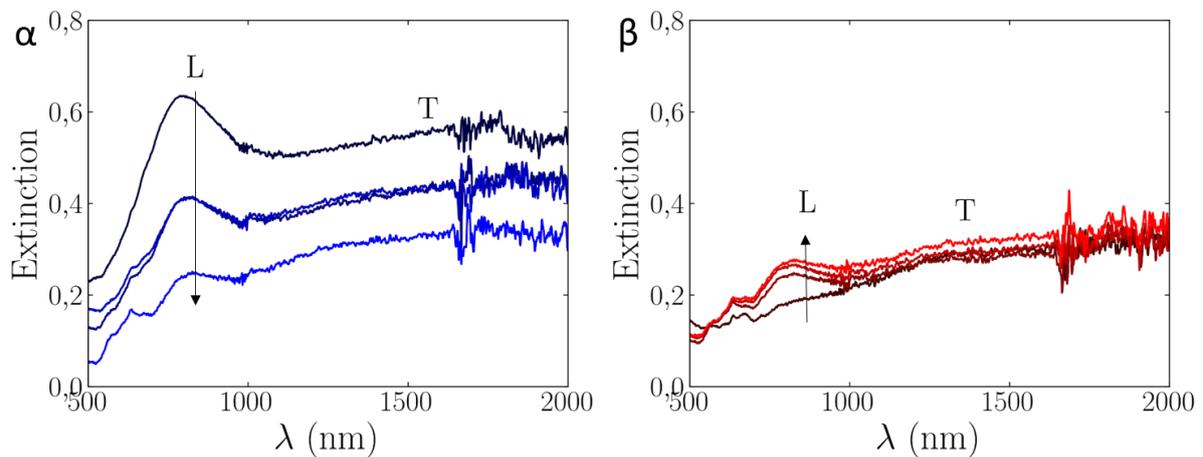
<sup>(13)</sup>Dans l'expérience précédente nous n'avions pas cherché à chauffer pendant longtemps la solution, ce qui aurait peut-être pu suffire pour la redispersion. Il est donc difficile de conclure sur ce point



**Figure 4.17** Images du composite à une concentration de 0,07% volumique en plaquette dans une cellule de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur en fonction de la température. Les numérotations des images correspondent aux spectres de la figure 4.16. Les cercles  $\alpha$  et  $\beta$  représentent les endroits où ont été réalisées des mesures d'extinction locales.

En phase smectique sur l'image 4.16-2, des zones sombres sont visibles et identifiées comme denses en particules. Leur forme très sphériques laisse penser qu'il peut s'agir de gouttes de démixion remplies d'un reste de solvant liquide où les nanoparticules se regroupent. Des petits agrégats répartis de manière plus homogène sont également visibles. Quand la température augmente, les particules se redispersent rapidement dans le film et l'échantillon devient homogène microscopiquement en phase isotrope.

Pour obtenir une information locale sur l'absorption des particules en fonction de la température, un spectrophotomètre mobile équipé d'une fibre optique a été placé à la sortie du microscope. Nous avons été capables de sonder localement l'évolution des spectres d'absorption pendant la redispersion des particules sur une tâche de 15  $\mu\text{m}$  de diamètre repérée par les cercles  $\alpha$  et  $\beta$  de la figure 4.16-B. L'évolution de l'absorption à ces endroits précis est représentée sur la figure 4.18  $\alpha$  (sur une zone sombre) et  $\beta$  (zone homogène).



**Figure 4.18** Spectres d'extinction locaux en fonction de la température sur des agrégats  $\alpha$  et sur une zone homogène  $\beta$  représentés par les cercles de la figure 4.16-B. Les flèches représentent l'évolution des spectres avec le chauffage durant la transition smectique-isotrope.

Le spectre optique du composite sur une zone inhomogène de la phase smectique (Figure 4.18- $\alpha$ ) à température ambiante en bleu foncé est très différent de ce qui avait été obtenu à l'échelle macroscopique sur la figure 4.16 et de ce qui est attendu pour des plaquettes agrégées. En effet, sur ce spectre, la bande plasmonique longitudinale a une intensité supérieure à la bande

transverse, ce qui pourrait être causé par une organisation particulière des plaquettes.

Lorsque l'on augmente la température, l'extinction baisse car la goutte se disperse dans le film et localement la densité de particule diminue. Le ratio particulier entre le pic longitudinal et transverse diminue et se rapproche des particules individuelles bien dispersées.

Sur la zone plus homogène de la cellule (Figure 4.18- $\beta$ ), l'extinction augmente lorsque la température augmente. Cela peut s'expliquer par une redispersion de petits agrégats non visibles ou à une migration des particules provenant des gouttelettes microscopiques augmentant la quantité locale de particule.

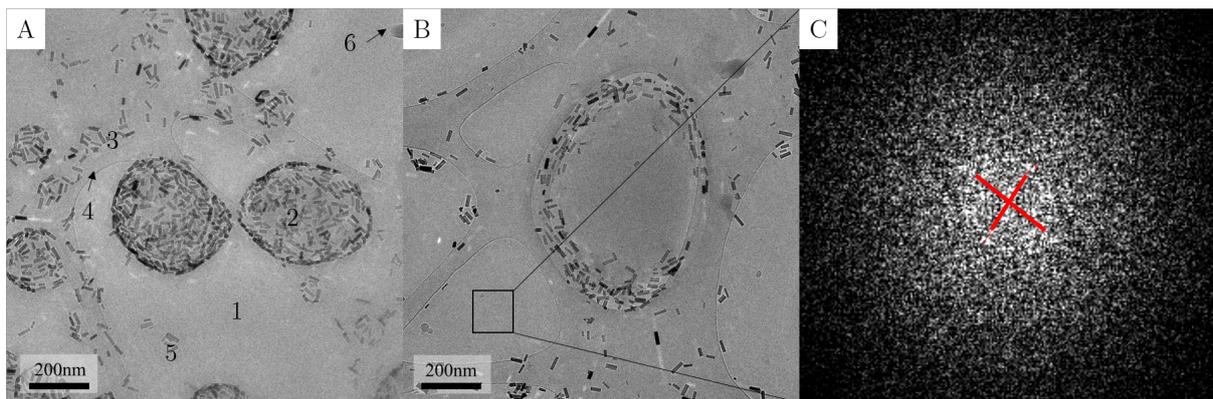
Macroscopiquement, sur la figure 4.16 l'absorbance augmente avec la température, et la forme des bandes d'absorption se rapproche davantage de ce qui observé sur la zone homogène  $\beta$ . Nous pensons donc que le comportement est dominé à l'échelle macroscopique par des agrégats petits, non visibles au microscope. Nous mettons donc en œuvre des techniques de microscopie électronique à transmission dont la résolution nous permet de voir les particules.

### 4.3.2 Microscopie Électronique à Transmission

#### Cryo microscopie électronique à transmission

La technique de choix pour observer les nanoparticules est la microscopie électronique à transmission, cependant la matrice cristal liquide est organique et se désagrège sous le faisceau électronique. Par conséquent, nous avons vitrifié la matrice dans de l'éthane liquide et réalisé les observations à  $-183^{\circ}\text{C}$  dans le microscope.

Le point critique pour l'observation s'est révélé être la préparation de l'échantillon, en effet le 8CB est très visqueux à température ambiante et il est difficile de retirer l'excédant de solvant pour obtenir un film de 100 nm d'épaisseur nécessaire à l'observation. L'astuce consiste en l'ajout d'un co-solvant, qui permet de faire passer le cristal liquide en phase isotrope à température ambiante ce qui diminue sa viscosité. Le film serait alors figé en phase liquide. En choisissant un solvant volatil comme le chloroforme en quantité initiale optimisée (excès de 9 : 1), il a été possible de visualiser une séparation de phase isotrope et cristal liquide (Figure 4.19).



**Figure 4.19** Images de cryo-microscopie électronique à transmission de nanoparticules@PEG-Si dans un mélange 8CB/Chloroforme  $c=0,035\%$  vol (A-B) et Transformée de Fourier d'une zone de l'image B (C).

Sur ces images de microscopie électronique, deux phases (1-2) sont observées sur une grille de carbone (3) à trou (4). Les trous sont remplis d'un film de liquide, en effet les particules (5)

ou les impuretés (6) ne lévitent pas. Les deux phases peuvent correspondre à une phase cristal liquide et une phase isotrope. L'identification des phases peut se faire grâce à une analyse de la transformée de Fourier (FFT) de l'image (B), en effet les phases cristal liquide sont ordonnées et des points apparaissent sur la FFT avec une distance caractéristique entre 2,4 et 3,1 nm ce qui correspondrait à deux fois la taille d'une molécule de 8CB, et à l'épaisseur d'une couche smectique. Nous déduisons de cette analyse que la phase 1 correspond à la phase cristal liquide<sup>(14)</sup> tandis que la phase 2 est la phase isotrope de composition non maîtrisée. Il est probable qu'il s'agisse d'une goutte de chloroforme demixée.

Les particules sont présentes et plutôt bien dispersées dans les deux phases bien qu'elles semblent avoir une préférence pour la phase isotrope. Comme pour les observations au microscope optique où il y avait déjà une demixtion 8CB/solvant, les particules semblent être davantage concentrées dans le solvant isotrope. Il est intéressant de noter que pour des raisons énergétiques la phase isotrope forme des gouttes, et que les particules se localisent préférentiellement aux interfaces.

La qualité de dispersion des nanobâtonnets fonctionnalisés PEG dans le 8CB semble plutôt bonne même en phase smectique ce qui est contradictoire avec les mesures de l'absorption dans l'infra-rouge en cellule mince ou en cuvette de 1 mm d'épaisseur. Dans la phase cristal liquide on observe alors des petits amas de quelques particules de forme sphériques causés par la transition de phase isotrope / cristal liquide. Il est important de maîtriser l'évaporation du solvant dans la préparation des échantillons. En effet, si l'évaporation n'est pas rapide, une grosse goutte de solvant va localiser toutes les particules et les mener à l'agrégation.

### Réplique de l'échantillon en cryo-fracture

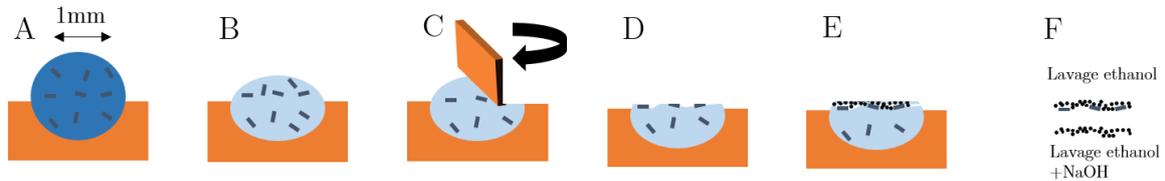
La cryo-microscopie électronique à transmission est une analyse très locale et la surface explorée est de l'ordre de quelques dizaines de  $\mu\text{m}^2$  ce qui est très faible. De plus le film de cristal liquide est confiné sur une épaisseur inférieure à 100 nm ce qui peut modifier à la fois les paramètres de refroidissement et l'agencement des particules dans le film. Dans le but d'observer le composite sur des surfaces légèrement plus élevées, et en massif, nous avons réalisé des expériences de cryo-fracture avec Isabelle Ly et Olivier Mondain Monval au Centre de Recherche Paul Pascal à Bordeaux. Cette méthode permet de réaliser une réplique (stable sous faisceau électronique) de la surface d'un échantillon que l'on vient ensuite visualiser au microscope électronique à transmission. C'est une technique particulièrement adaptée pour visualiser l'organisation des cristaux liquides [132]. Les différentes étapes de préparation de l'échantillon sont détaillées sur la figure 4.20.

Le premier échantillon à être visualisé est la réplique du 8CB seul (Figure 4.21-A) sur laquelle des lignes de défauts smectiques sont clairement visibles.

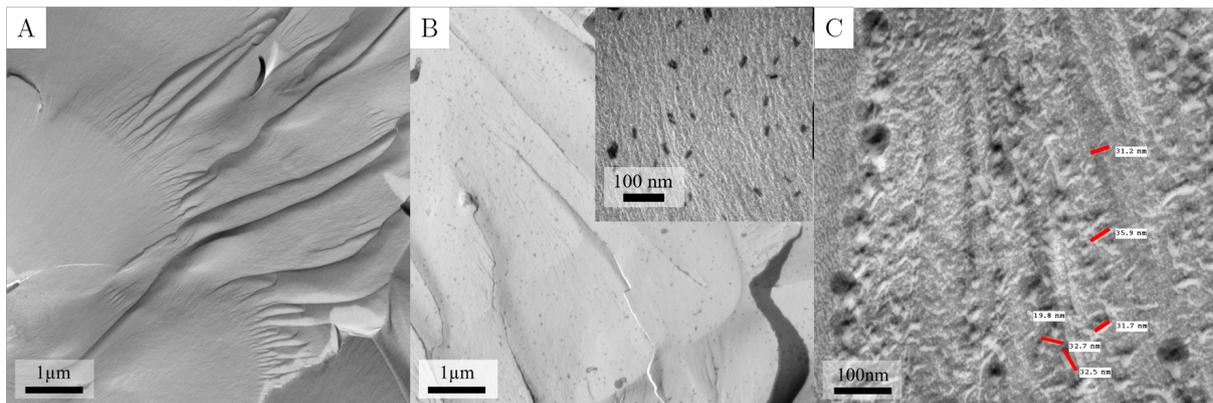
Nous ajoutons ensuite les particules à la préparation et commençons par détruire uniquement le cristal liquide lors du lavage de la réplique (Figure 4.21-F). Les particules ne sont pas dissoutes. Nous observons que la structure de la réplique semble assez similaire au cristal liquide seul et que des tâches apparaissent et s'avèrent être à plus fort grossissement des particules possiblement piégées dans la réplique.

Les particules semblent réparties de manière homogène sur l'échantillon. Cependant, la densité de particules est très importante, nous avons calculé qu'à la concentration volumique choisie (0,035% volumique) la densité de particule visible devait être de l'ordre de 20 particules /  $\mu\text{m}^2$  ce qui est bien inférieur aux observations expérimentales. Nous soupçonnons donc que des

<sup>(14)</sup>probablement smectique A



**Figure 4.20** Préparation d'une réplique de la surface d'un échantillon par cryo-fracture. A- Dépôt d'une goutte de 8CB/Chloroforme/particules dans une cupule. B- Évaporation du chloroforme à 45°C pendant 1h, refroidissement en phase smectique A puis congélation dans du propane liquide. C- Introduction de la cupule dans une enceinte sous vide maintenue à -150°C et fracture de la surface congelée à l'aide d'une lame en cuivre tournante. D- Obtention d'une surface fracturée. E- Dépôt de platine et de carbone sur l'échantillon afin de réaliser une réplique. F- Dissolution de l'échantillon (soit du cristal liquide seul ou du cristal liquide et des particules) et récupération de la réplique sur une grille de microscopie électronique pour visualisation.



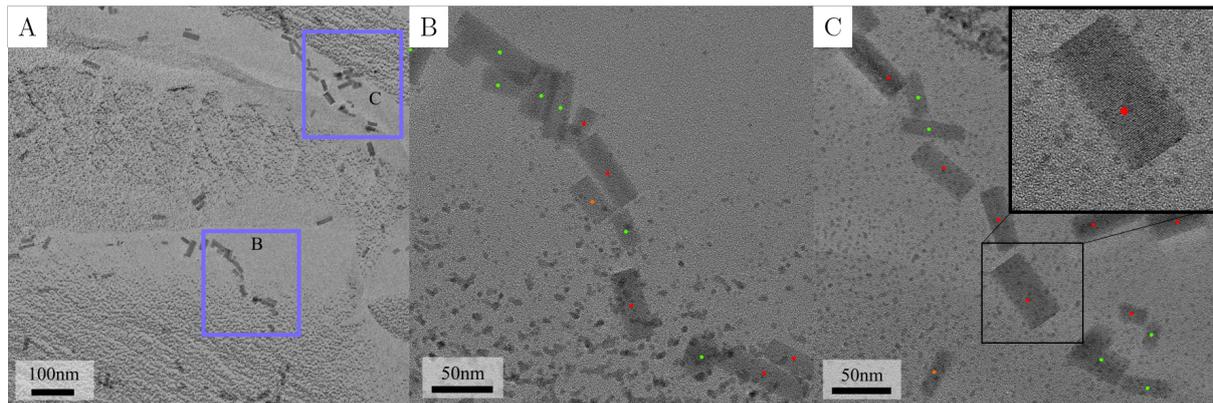
**Figure 4.21** Images de microscopie électronique à transmission d'une réplique d'un échantillon de 8CB (A) de 8CB et de bâtonnets@PEG-Si (0,035%vol) lavé par dissolution du 8CB (B), ou par dissolution du 8CB et des particules (C). Sur cette dernière image les traits rouges correspondent à la taille des empreintes potentielles de particules.

particules initialement dans le cristal liquide se soient redéposées sur la réplique durant l'étape de lavage ou le cristal liquide est dissout.

Une partie des répliques est donc lavée une deuxième fois avec de la soude ce qui permet de dissoudre les particules (Figure 4.21-C). Cet échantillon est beaucoup plus difficile à observer car la taille des particules (7 x 21 nm) est proche de la limite de résolution de la technique qui est dictée par la tailles des grains de platine projetés sur la surface ( $\approx 1$  nm). Il est donc délicat de repérer l'empreinte des particules. La surface de l'échantillon semble plus rugueuse, ce qui pourrait s'expliquer par des particules prises dans la réplique et dissoutes par l'étape de lavage.

Nous décidons donc d'observer plutôt la réplique où les particules sont visibles et d'essayer de discriminer les particules piégées dans la réplique de celles redéposées à la surface. Pour ce faire nous visualisons la réplique sur un porte échantillon inclinable. Les particules déposée à la surface devraient davantage s'éloigner du plan de basculement durant l'inclinaison que celles

prises dans le moule. Un autre moyen permettant de discriminer les particules à la surface est la visualisation à haute résolution. En effet si les plans atomiques sont visibles, cela signifie qu'il n'y a pas de grains de platine perturbant l'analyse et que le plan focal est au niveau de la réplique ou au dessus, et donc que la particule visualisée s'est déposée après la fabrication de la réplique (Figure 4.22). Les points vert correspondent aux particules prises dans la réplique, les points rouges à celles qui se sont déposées après la préparation, et les points oranges sont les particules difficiles à discriminer.



**Figure 4.22** Images de microscopie électronique à transmission d'une réplique d'un échantillon 8CB et de bâtonnets@PEG-Si ( $c = 0,035\%$ vol) lavé par dissolution du 8CB observé à différents grossissements. Identification des particules prises dans la réplique ●, à la surface ● ou à la localisation incertaine ●. Insert de l'image C : exemple de bâtonnets dont les plans cristallins sont visibles et qui est donc localisé à la surface de la réplique.

Ces observations de cryo microscopie électronique nous permettent d'affirmer que localement les bâtonnets semblent bien dispersés en phase smectique, ce qui une nouvelle fois est en désaccord avec les mesures d'absorbance. Nous pensons que la préparation d'échantillon pourrait expliquer les différences de comportement observés.

#### 4.4 Conclusions et Perspectives

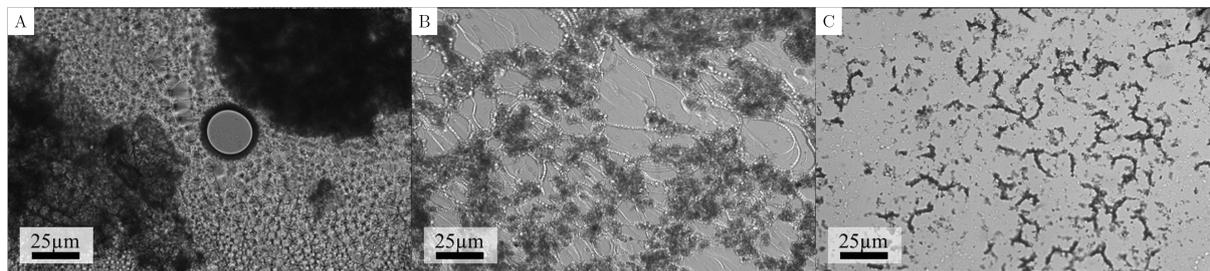
Nous avons réalisé des expériences de modulation de l'état d'agrégation des particules dans du 8CB massif en fonction de la température. Par spectroscopie d'absorption et microscopie optique nous avons montré qu'avant transition les particules@PEG-Si semblent bien dispersées dans la phase isotrope du 8CB. La transition isotrope smectique s'accompagne d'une agrégation aléatoire des particules causant une perte d'absorbance dans l'infra-rouge. Les particules peuvent ensuite être redispersées grâce au chauffage et aux ultrasons pour retrouver une absorbance proche de l'absorbance initiale. La variation d'absorbance dans l'infra-rouge entre la phase smectique et la phase isotrope est de 65% ce qui est appréciable pour tendre vers des applications en vitrage actif.

Cette preuve de concept a été élargie à une cellule de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur pour nous rapprocher du dispositif. Pour compenser la réduction du trajet optique, la concentration en particules a été augmentée à 0,07% volumique. La variation d'absorbance dans l'infra-rouge était de 12 % et est donc inférieure au premier échantillon ce qui pourrait s'expliquer par une différence de morphologie des agrégats. L'utilisation d'une cellule mince nous a notamment permis de suivre en parallèle l'évolution du spectre optique tout en imageant au microscope optique l'état de

dispersion correspondant. Des zones de démixions<sup>(15)</sup> sont notamment observées au microscope optique. Grâce à une analyse locale de l'extinction, nous déduisons qu'il y a probablement des petits agrégats qui dictent le comportement global et la variation d'absorption plasmonique avec la température.

Nous avons donc cherché à caractériser plus précisément l'état de dispersion des particules en phase smectique en cryo-microscopie électronique à transmission et en cryo-fracture. Cependant, les images obtenues nous montrent une bonne dispersion des particules en phase smectique. Nous pensons que ce résultat contradictoire s'explique par une différence dans la préparation de l'échantillon et notamment de transition isotrope/smectique. Une bonne dispersion des particules en phase smectique a également été observée en diffusion des rayons X à petits angles mais n'a pas été présentée ici. Pour maîtriser davantage la transition entre phase isotrope et smectique une possibilité est de s'intéresser aux domaines smectiques de structure maîtrisée comme les TFCDs même si la quantité de particules incorporables est faible.

Pour aboutir à des dispositifs et obtenir des modulations plus significatives en cellule mince, il est nécessaire d'augmenter la concentration en particule. Nous avons commencé à envisager cette possibilité. Cependant, au dessus d'une certaine concentration en particules, estimée aux alentours de 0,3% volumique, il y a démixtion entre les particules fonctionnalisées PEG et le cristal liquide en phase smectique (figure 4.23-A). A la même concentration, les particules fonctionnalisées avec le mésogène cristal liquide silane synthétisées au laboratoire forment des agrégats en phase smectique qui se redispersent partiellement en phase isotrope d'après les images de microscopie de la figure 4.23-B et C. Cette chimie de surface semble donc prometteuse pour obtenir une agrégation réversible des particules à haute concentration.



**Figure 4.23** Observation d'une suspension de plaquettes à 0,35 % volumique dans du 8CB avec différentes fonctionnalisations et différentes phases au microscope polarisé. A- Fonctionnalisation PEG 8CB en phase smectique. B- Fonctionnalisation CL-Si 8CB en phase smectique. C- Fonctionnalisation CL-Si 8CB en phase isotrope

Les cristaux liquides peuvent également répondre au champ électrique. Sous champ, ils s'alignent et peuvent orienter des particules anisotropes comme celles que nous synthétisons au laboratoire pour modifier leur propriétés optiques, sous réserve d'une bonne dispersion en phase cristal liquide. Nous avons réalisé quelques essais d'alignement de nos particules de  $Cs_xWO_{3-\delta}$  cependant les résultats optiques sont pour l'instant peu convaincants notamment car l'épaisseur du dispositif et la concentration en particules sont trop faibles.

<sup>(15)</sup>ou les particules sont plutôt bien dispersées d'après le spectre optique local



# Conclusion et perspectives

Le but initial de mes travaux de thèse était la combinaison de nanoparticules plasmoniques semi-conductrices avec une matrice active cristal liquide pour la réalisation d'un dispositif actif dans l'infra-rouge. Ces recherches nous ont conduit plus spécifiquement à la compréhension de la modulation des propriétés optiques des nanocristaux en fonction de leur état d'agrégation.

Nous avons commencé par montrer que leur absorption dans l'infra-rouge ne dépend pas uniquement du rapport d'aspect, mais également de leur stabilité colloïdale. Nous avons mis en évidence un phénomène de couplage plasmonique entre les particules de  $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$  survenant lorsqu'elles se rapprochent. Cet effet était attendu au vue de la littérature sur les nanoparticules plasmoniques modèles d'or. Ce couplage s'avère parasiter l'étude de l'effet du rapport d'aspect sur les propriétés optiques. En effet, sans fonctionnalisation adaptée les particules sont susceptibles de s'agréger, ce qui cause un décalage vers les grandes longueurs d'ondes de la résonance plasmonique et une diminution de l'absorption. Pour maîtriser la stabilité colloïdale et réduire ces effets indésirables, nous avons fonctionnalisé la surface de nos nanoparticules avec différents ligands dont le polyéthylène glycol tri(ethoxy)-silane et le chlorure de Dimethyloctadecyl[3-(trimethoxysilyl)propyl]ammonium. Ces changements de ligand nous ont permis de stabiliser les nanoparticules en solvant polaire ou apolaire respectivement. Nous avons alors été en mesure de quantifier plus rigoureusement l'effet du rapport d'aspect sur les fréquences de résonance des contributions longitudinales et transverses. De plus, nous avons quantifier le pouvoir absorbant de nos particules à travers la mesure du coefficient d'extinction et de sa valeur intégrée.

En comparant notre système à d'autres absorbeurs plasmoniques comme les séléniures de cuivre, les nanoparticules d'oxyde d'indium dopées étain ou encore les nanoparticules d'or, nous avons pu confirmer qu'il s'agit d'un système extrêmement prometteur pour des applications en contrôle solaire nécessitant une transparence dans le domaine visible et une absorption dans l'infra-rouge.

Il pourrait être intéressant de préciser ces résultats en fonction du taux de dopage des nanocristaux. En effet, le taux de dopage est un paramètre clé pour moduler la résonance plasmonique dans les semi-conducteurs fortement dopés. Cependant, pour le moment, nous avons uniquement caractérisé le dopage en césium. La quantification des lacunes d'oxygène est une question plus délicate qui fait l'objet de la thèse en cours de Louise Daugas. Ce point est particulièrement important puisque les lacunes d'oxygène, qui contribuent fortement au dopage, rendent notre matériau sensible à l'air, ce qui est un frein actuel pour son utilisation concrète dans des dispositifs.

Nous avons ensuite cherché à comprendre comment les propriétés de particules isolées pouvaient être modulées selon le caractère aléatoire ou organisé des particules au sein d'agrégats.

L'agrégation aléatoire des particules greffées avec de l'acide oléique cause une diminution de l'extinction plasmonique, un élargissement et un décalage des bandes plasmonique et une diminution de l'absorption interbandes. Cette dernière peut s'expliquer en invoquant la localisation

géométrique des particules au sein des agrégats. La discrimination entre l'effet du couplage plasmonique, qui peut causer une baisse d'absorption et un décalage de la résonance, et de l'obstruction géométrique, diminuant l'intensité absorbée, n'est à notre connaissance très peu adressée dans la littérature même pour les nanoparticules métalliques pourtant largement étudiées. Sous réserve d'approximations, nous avons cherché à estimer les contributions respectives de la localisation des particules et du couplage plasmonique sur la perte d'absorption dans l'infrarouge. Il serait souhaitable de conforter ces premiers résultats par des simulations numériques complémentaires pour gagner en précision et en compréhension.

Les objets que nous synthétisons étant anisotropes, ils peuvent se rapprocher selon différentes directions pour interagir. Nous montrons que la modulation de l'absorption dépend fortement de la morphologie des amas formés. Si les particules sont suffisamment éloignées, il n'y a pas de couplage mais de l'obstruction qui modifie l'intensité absorbée. Lorsque les particules sont proches mais forment des ensembles non compacts, le couplage domine. Le couplage plasmonique entre particules peut s'avérer anisotrope si l'assemblage est organisé selon une direction privilégiée de l'espace notamment lorsque les nanoplaquettes s'organisent en colonnes. Dans ce cas la perte d'intensité plasmonique est faible, cependant on observe tout de même un décalage des fréquences de résonance qui dépend de la bande plasmonique considérée. La présence d'interactions de couplage entre nanoparticules nous confirme le caractère plasmonique de notre système.

L'absorption de nos nanoparticules étant sensible à l'assemblage, nous avons cherché à le modifier sous l'influence d'un stimuli extérieur. Des travaux antérieurs ont montré qu'il était possible d'utiliser une matrice cristal liquide, pour moduler l'assemblage de nanoparticules activement avec une température [129] [130]. Cette matrice est d'autant plus intéressante qu'elle est couramment utilisée dans le développement de vitrages actifs car elle répond également au champ électrique. Nous avons cherché à étudier l'évolution de l'état d'agrégation des particules dans un cristal liquide -le 8CB- avec la température. En fonctionnalisant les particules avec du polyéthylène-glycol nous avons été capable d'obtenir une modulation réversible de 65 % de l'absorbance dans l'infrarouge entre la phase smectique A, où les particules sont agrégées, et la phase isotrope dans laquelle les particules sont dispersées. Bien que la redispersion soit limitée par la diffusion des particules en phase isotrope, ce résultat est prometteur puisqu'il s'agit d'une preuve de concept montrant la possibilité de développer un vitrage thermo-actif dans l'infrarouge. Cette variation dépend de nombreux facteurs dont certainement la taille et la forme des agrégats qui ne sont pour l'instant que peu maîtrisés car nous ne structurons pas le cristal liquide. Nous pourrions par la suite compléter ces travaux en dispersant les particules dans une phase cristal liquide nématique qui répond au champ électrique et qui serait ainsi capable d'orienter les nanoparticules anisotropes sur demande. L'orientation de nos nanobâtonnets pourrait notamment permettre de mettre en évidence une éventuelle dépendance en polarisation de l'absorption.

# Annexes



# Annexe A

## Stabilité colloïdale et Théorie DLVO

L'obtention d'une suspension colloïdale stable ne peut être envisagée que dans certaines conditions décrites par la théorie Derjagun-Laudau-Verwey-Overbeek (DLVO). D'après cette théorie, le potentiel s'exerçant entre particules est la somme d'attraction répulsives et attractives dont les composantes principales proviennent des forces d'attraction de Van der Waals et des forces électrostatiques répulsives, d'autres forces peuvent être ajoutés au bilan : les interactions entre dipôles, les forces de dépletion ou encore les forces de répulsion entre ligands.

Plusieurs hypothèses permettent d'obtenir ce résultat : il est supposé que la taille des molécules de solvant est petite devant la taille des particules, que les forces peuvent s'additionner, que le milieu est uniforme (les interfaces sont négligés), enfin il est supposé que les particules sont isotropes.

Dans cette annexe, les différentes forces régissant les interactions entre particules seront détaillées. Nous tâcherons de comprendre en quoi chacune de ces interactions peut s'appliquer à notre système ou être force motrice dans l'assemblage des nanoparticules.

### A.1 Attractions par Interactions de Van der Waals

Les interactions de Van der Waals résultent de l'interactions entre dipôles induits et s'applique dans tous les matériaux. Même si une molécule n'a pas de dipôle moyen, les électrons en mouvement vont induire un dipôle instantané. La forme générale de ces interactions attractives entre deux particules ou molécules est donné par l'expression suivante :

$$V_{vdw}^{ij} = -\frac{A}{\pi^2} \int_{V_i} \int_{V_j} \frac{1}{r^6} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (\text{A.1})$$

Avec  $A$  la constante d'Hamaker [133], et  $V_{i,j}$  le volume des particules. Les interactions de Van der Waals vont donc dépendre de la géométrie du système, des résolutions analytiques ont été proposées dans des cas simples comme celui de plans infinis séparés d'une distance  $d$  qui aboutit à l'équation de l'énergie surfacique :

$$\frac{V_{vdw}}{S} = -\frac{A}{12\pi d^2} \quad (\text{A.2})$$

La constante d'Hamaker est calculée pour un couple (matériau (1), solvant (2)) donné. Les constantes d'Hamaker des semi-conducteurs ne sont pas connues précisément et dépendent de la constante diélectrique [110]. Généralement, la constante d'un matériau massif va différer de celui d'une nanoparticules.

Il a été montré dans [77] que les nanocristaux de  $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$  ont des propriétés diélectriques anisotropes. On a  $\varepsilon_{\text{longitudinale}} = 6,3 > \varepsilon_{\text{transverse}} = 5,8$  et donc la constante de Hamaker va dépendre des surfaces considérées et une agrégation anisotrope peut-être favorisée.

## A.2 Répulsions électrostatiques

La répulsion électrostatique est induite par la présence d'une charge nette à la surface des colloïdes considérés. L'énergie d'interaction attractive s'exerçant entre deux particules de charges  $e$  et  $-e$  séparées d'une distance  $r$  dans un milieu de constante diélectrique  $\varepsilon_m$  a été énoncée par Charles Augustin Coulomb en 1785 comme :

$$E(r) = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_2 r} \quad (\text{A.3})$$

L'étude des interactions électrostatiques dans les solvants apolaires est parfois négligé car les charges s'y dissocient très difficilement. Cependant, les forces en jeu ne sont pas forcément négligeables et peuvent avoir une portée élevée.

L'expression de l'énergie de coulomb dans le cas de nanoparticules est assez complexe puis que les charges sont surfaciques et impliquent des doubles couches électronique.

Idéalement, les charges des ligands de surfaces sont compensées par les ions de surface. Cependant, des défauts dans le recouvrement de surface peuvent mener à la présence de charges mêmes ponctuelles qui ont des interactions à longue portée. Ces charges peuvent alors intervenir dans l'assemblage de nanoparticules [134] [135]. Dans les solvants apolaire, les doubles couches interagissent et l'étude des interactions électrostatique devient plus complexe [136] [137] [138].

## A.3 Dipôles - Dipôles

Les interactions dipolaires décrites par l'équation A.4 peuvent être négligées dans le cas des colloïdes micrométriques. Dans les nanocristaux semi-conducteurs, une répartition inhomogène des charges à travers le matériau peut mener à l'apparition d'un dipôle permanent par exemple pour les puits quantiques comme CdSe, PbSe. Talapin et al [139] ont notamment montré que les interactions entre dipôles peuvent expliquer la richesse d'organisation des superstructures obtenues pour différents semi-conducteurs.

$$V_{\text{dipole}} = \frac{\mu^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2} [2 \cos \theta_1 \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi] \quad (\text{A.4})$$

À notre connaissance, la présence de dipôles permanents dans les structures d'oxyde de tungstène est référencé uniquement pour des structures cristallographiques tetragonales uniquement [140], et non hexagonales.

## A.4 Force de déplétion

Si on considère une solution colloïdale contenant des particules et aussi des objets plus petits (ex : chaînes de polymères), quand les colloïdes vont s'approcher, les polymères vont être exclu du volume entre les colloïdes. La force de ces interactions va dépendre de la forme des particules, du volume exclu et de la pression osmotique, son origine est purement entropique. Mason et ses collaborateurs ont montré que la force de déplétion entre des plaquettes est plus importante que entre des sphères [141]. L'ajout de polymères peut notamment être utilisé pour augmenter les

forces de dépletions et ainsi favoriser l'organisation de nanobâtonnets en solution [142] selon le principe de la figure A.1.

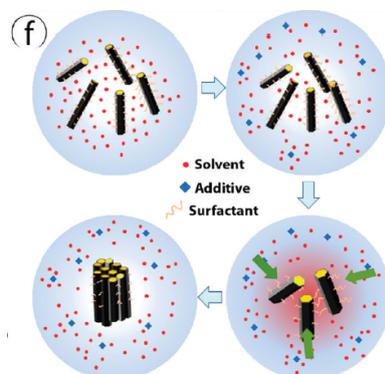


Figure A.1 Organisation des bâtonnets en solution par force de dépletion [142]

## A.5 Interactions entre les couches de ligands

La couche de ligand à la surface des nanocristaux va permettre la bonne dispersion des particules dans des solvants organiques. On considère généralement que ces ligands se comportent comme des chaînes polymères bien solvatées. Quand deux particules se rapprochent à une distance inférieure à 2 fois la coquille de ligands, les polymères se compressent, il en résulte une force répulsive. Hesselin et al [143] ont quantifié ces interactions pour des surfaces planes éloignées d'une distance  $d$  comme étant la somme de deux termes. Le premier terme est une contribution élastique de répulsion et le deuxième terme est osmotique et est lié à l'affinité entre les polymères.

Différents facteurs jouent alors un rôle important dans la stabilisation des nanocristaux

- La longueur des ligands
- La densité de ligands  $\nu$ , si elle est élevée elle va favoriser la répulsion entre particules.
- L'interaction entre les ligands et le solvant : une mauvaise interaction solvant/ligand va favoriser la pénétration entre les coquilles de ligands

La taille limitée des nanocristaux ne remplit pas l'hypothèse principale de ce modèle, il a été montré expérimentalement pour des nanoparticules d'or que les interactions entre ligands vont également dépendre fortement de la géométrie et de l'organisation des ligands. Des surfaces facetées comme celles des nanoparticules de  $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-\delta}$  vont favoriser les attachements entre particules [144].

## A.6 Simulations numériques et limites du modèle DLVO

L'apport plus récent de techniques de modélisation moléculaire et de calculs DFT "Density Functional Theory" ont permis de simuler les interactions entre ligands et de se détacher des théories classiques [145]. Une prise en compte de la nature discrète du solvant, dont la taille caractéristique est seulement un ordre de grandeur inférieur à celle des petites nanoparticules, a permis de mettre en évidence la possibilité de jouer sur les interactions globales en modifiant uniquement la solvabilité des ligands considérés [146].

Quand deux particules s'approchent, il y d'abord une première étape d'interpénétration des ligands avant que la répulsion devienne significative. Ils ont montré que l'énergie obtenue avec l'approximation de Derjagun est souvent sur-estimée mais peut-être adéquate dans certains cas.

L'organisation des ligands va dépendre de la température, de la géométrie considérée, et du taux de couverture, et va également avoir un impact important sur les interactions et le Potentiel de champ moyen [147]. En effet si les ligands sont orientés perpendiculairement aux surfaces la polarisabilité va être plus importante et les forces de Van der Waals accrues. Une étude menée par Kister et ses collaborateurs [148] a notamment montré l'importance de l'organisation des ligands sur la stabilité colloïdale, qu'une légère variation dans la densité ou l'organisation des ligands pouvait faire basculer les interactions entre particules et mener à une agrégation. D'après leurs travaux, la force motrice d'agrégation de petites particules d'or provient des interactions entre couches de ligands tandis qu'au dessus d'une taille critique l'agrégation est dominée par les interactions entre coeurs inorganiques.

La complexité des processus en jeu n'est pas encore totalement bien comprises même avec l'aide de la simulation, il a par exemple été montré expérimentalement que la stabilité colloïdale de nanocristaux de CdSe dépendait fortement du taux de ramification des ligands [149]. Les ligands les plus ramifiés appelé "ligands entropiques" permettent une meilleure stabilisation des particules en solution. De plus certains phénomènes d'agrégation peuvent être lié à des réactions successives peu identifiées et donc encore incompris.

Pour en savoir plus sur la stabilité colloïdale et les limites d'une approche classique pour les nanoparticules une revue est disponible dans la littérature [150].

# Annexe B

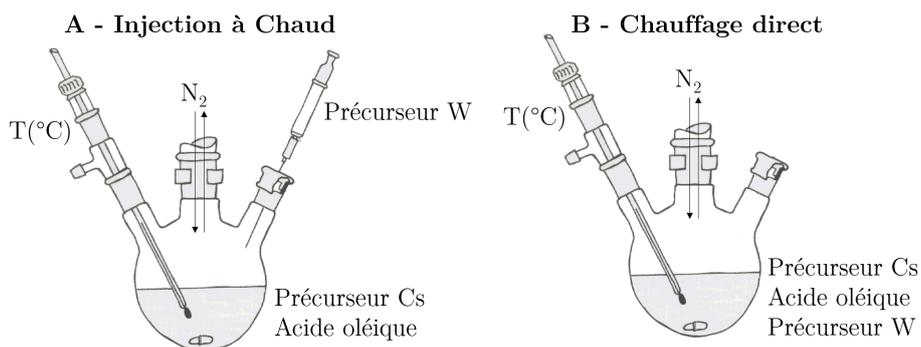
## Matériel et méthodes

### B.1 Protocoles de synthèse

Nous réalisons la synthèse de nanocristaux par décomposition thermique des précurseurs dans un solvant à haut point d'ébullition : l'acide oléique. Cette synthèse se fait sous gaz inerte afin de favoriser l'apparition de lacunes d'oxygène, nous utilisons pour ce faire une rampe de Schlenk.

#### B.1.1 Type de chauffe

Un premier paramètre permettant de moduler la taille des particules synthétisées est le mode d'injection des précurseurs. Nous mettons en présence les réactifs une fois la température de 300° C atteinte (Synthèse par Injection à Chaud représentée sur la figure B.1-A) afin d'éviter une compétition entre l'étape de nucléation et croissance. Cette méthode permet donc de gagner en homogénéité en taille. Une seconde possibilité est de mettre en présence les précurseurs dans le milieu réactionnel puis de chauffer à 300°C (Chauffage direct) voir sur la figur B.1-B.



**Figure B.1** Mode opératoires utilisés : A- Synthèse par Injection à Chaud B- Chauffage direct

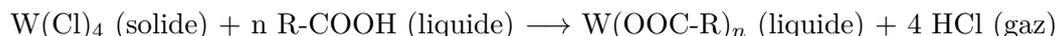
#### B.1.2 Précurseurs utilisés

Il est possible de varier les sels métalliques utilisés et leur méthode de solubilisation. Les produits chimiques sont fournis par Sigma-Aldrich (Merk). De l'acide oléique technique (90% de pureté), du chlorure de tungstène +IV (95%), du chlorure de césium (99,9%), du carbonate de césium (99,95%), du tungstène hexacarbonyle (97%) sont utilisés comme précurseurs de synthèse. Nous

distinguons les particules en deux familles : celles obtenues par précurseurs chlorés ou via l'utilisation de précurseurs carbonés. Les précurseurs de tungstène sont aux degrés d'oxydation (IV) et (0) pendant la synthèse et vont s'oxyder à cause de la décomposition de l'acide oléique.

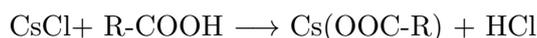
### B.1.3 Plaquettes de rapport d'aspect entre 0,4 et 0,8

650 mg (2 mmol) de  $W(Cl)_4$  sont dégazés dans 10 mL d'acide oléique durant 30 min à une pression de  $10^{-2}$  mbar et à  $120^\circ C$  afin de solubiliser le tungstène dans l'acide oléique.



Réaliser la réaction sous vide permet de retirer l'acide chlorhydrique produit et de favoriser la réaction tout en retirant l'eau résiduelle ou les impuretés de l'acide oléique. A la fin de la réaction, le tricol contenant le tungstène solubilisé est laissé sous flux d'azote à température ambiante pour éviter son oxydation.

Dans un second ballon de 100 mL, 55 mg (0,33 mmol) ou 1060 mg (6 mmol) sont dégazés à  $120^\circ C$  et  $10^{-2}$  mbar dans 45 mL d'acide oléique pendant 30 min, ce qui permet de solubiliser le césium selon la réaction décrite ci-dessous.



Une fois que l'acide oléique s'arrête de buller et qu'il ne reste plus de poudre visible, le milieu réactionnel est mis sous flux d'azote et est porté à  $300^\circ C$ . Une fois la température stabilisée à  $300^\circ C$ , 5 mL du précurseur de tungstène sont injectés rapidement. La solution est alors maintenue à  $300^\circ C$  durant 30 min.

Les protocoles et l'effet de la quantité de césium sur la morphologie des particules sont récapitulés dans le tableau B.1.

| Précurseurs      | CsCl  |                  | $W(Cl)_4$  |
|------------------|---|------------------|--|
| Préparation      | Solubilisation dans le milieu réactionnel sous vide |                  | Solubilisation de 650 mg (2 mmol) dans 10 mL d'acide oléique |
| Dégazage         | $120^\circ C$ , $10^{-2}$ mbar                      |                  | $120^\circ C$ , $10^{-2}$ mbar                               |
| Quantité         | 55 mg (0,33 mmol)                                   | 1060 mg (6 mmol) | Injection de 5 mL (1 mmol)                                   |
| Rapport d'aspect | 0, 47   | 0,7-0,8          | —  |

**Tableau B.1** Conditions de synthèse pour obtenir des particules de rapport d'aspect 0,47 ou 0,7-0,8.

Pour cette synthèse, il faudra accorder une attention particulière au lavage. En effet, des cristaux blancs identifiés comme étant du chlorure de césium sont des produits secondaires de la réaction. Les cristaux se forment à cause d'un excès potentiel de césium et d'ions chlorures. Les rapports d'aspects des particules obtenues par cette synthèse "voie chlorure" sont limités entre 0,4 et 0,8. Afin de synthétiser des particules de rapport d'aspect plus élevé nous utilisons le carbonate de césium et l'hexacarbonyle de tungstène. Ce précurseur a notamment été utilisé dans les travaux de K.Lee pour la synthèse de nanobâtonnets d'oxyde de tungstène [151].

### B.1.4 Nanobâtonnets de rapport d'aspect 1,6-2,6

Dans ce protocole, le précurseur de césium qui est pré-solubilisé dans l'acide oléique. 325 mg (1 mmol) de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  sont pesés en boîte à gant 10 mL d'acide oléique sont ajoutés et le mélange est dégazé 30 min à  $10^{-2}$  mbar. La solution est ensuite gardée à température ambiante sous azote et peut être réutilisée sans problème durant des mois. La concentration en césium de cette solution est de 0,2 mmol/mL.

Dans un second tricol de 100 mL, 315 mg (0,9 mmol) de  $\text{W}(\text{CO})_6$  sont pesés, 675  $\mu\text{L}$  de la solution de césium sont ajoutés, et l'ensemble est dégazé à température ambiante pendant 30 min dans 49,3 mL d'acide oléique sont ajoutés. Il est important d'effectuer le dégazage à température ambiante afin d'éviter la sublimation de l'hexacarbonyle de tungstène. A l'issue du dégazage, la poudre de tungstène n'est pas entièrement solubilisée contrairement à la synthèse précédente. Le milieu réactionnel est mis sous flux d'azote et porté à 300° C. Une fois cette température atteinte (au bout d'une quinzaine de minute), la réaction est poursuivie durant 30 min. Il est important de réaliser cette synthèse toujours avec le même contrôleur de température et les mêmes paramètres de chauffe pour augmenter la reproductibilité. Le flux d'azote doit également être régulier. De plus il ne faut pas dépasser une quantité de 0,9 mmol de précurseur de tungstène pour 50 mL d'acide oléique (0,018 mmol/mL) au risque d'obtenir des particules inhomogènes. Les paramètres sont récapitulés dans le tableau B.2.

| Précurseurs      | $\text{Cs}_2\text{CO}_3$                                     | $\text{W}(\text{CO})_6$              |
|------------------|--|--------------------------------------|
| Préparation      | Solubilisation de 325 mg (1 mmol) dans 10 mL d'acide oléique | Solubilisation durant la réaction    |
| Dégazage         | 120° C, $10^{-2}$ mbar                                       | $T_{\text{ambiante}}$ $10^{-2}$ mbar |
| Quantité         | 675 $\mu\text{L}$ (0,135mmol)                                | 315 mg (0,9mmol)                     |
| Rapport d'aspect | 1,6-2,4  |                                      |

**Tableau B.2** Conditions de synthèse pour obtenir des particules de rapport d'aspect compris entre 1,6 et 2,6.

Cette synthèse permet d'obtenir des nanobâtonnets de longueurs comprises entre 15 et 25 nm et d'une largeur d'environ 7 nm pour des rapports d'aspects compris entre 1,6 et 2,4 en fonction de la concentration, de la qualité du dégazage et du flux d'azote.

### B.1.5 Augmentation de la taille RA=3

Les conditions de la synthèse par chauffage directe du paragraphe précédent (1,6-2,4) sont gardées ici. Nous avons cherché à explorer l'effet de la quantité du rapport Cs/W et de la concentration sur la morphologie des bâtonnets et notamment leur taille (tableau B.3).

| Paramètres    | n°       | Rapport Cs/W | Concentration W (mmol/mL) | Morphologie                   |
|---------------|----------|--------------|---------------------------|-------------------------------|
| Cs/W          | 0        | 0,15         | 0,2                       | Bâtonnets (20 x 7 nm)         |
|               | <b>1</b> | <b>0,084</b> | <b>0,2</b>                | <b>Bâtonnets (17 x 50 nm)</b> |
|               | <b>2</b> | <b>0,080</b> | <b>0,2</b>                | <b>Bâtonnets (90 x 30 nm)</b> |
|               | 3        | 0,075        | 0,2                       | Isoprismes (10 x 10 nm)       |
|               | 4        | 0,04         | 0,2                       | aiguilles (60 x 6 nm)         |
| Concentration | 5        | 0,08         | 0,05                      | Bâtonnets (15 x 8 nm)         |
|               | <b>2</b> | <b>0,08</b>  | <b>0,2</b>                | <b>Bâtonnets (90 x 30nm)</b>  |
|               | 6        | 0,08         | 0,22                      | Etoiles ( $\approx$ 150 nm)   |

**Tableau B.3** Effet conjoint du rapport Cs/W et de la concentration sur la morphologie des bâtonnets obtenus.

L'optimisation de la concentration en réactif (0,02 mmol/mL en tungstène), et du rapport Cs/W = 0,08 permet de synthétiser des bâtonnet de taille plus grande et de rapport d'aspect s'approchant de 3. Cette synthèse est très sensible à la concentration et au rapport Cs/W.

### B.1.6 Nanobâtonnets de rapport d'aspect 4,5

Pour synthétiser les nanobâtonnets de grand rapport d'aspect, le carbonyle de tungstène est solubilisé dans l'acide oléique. 351 mg de  $W(CO)_6$  et 10 mL d'acide oléique préalablement dégazé à 120° C durant 2 h sont introduits dans un monocolle de 10 mL fermé par un bouchon à jupe en boîte à gant. Le monocolle est ensuite placé dans un bain d'huile, dégazé à température ambiante puis mis sous un très léger flux d'azote et l'ensemble est porté à 180° C dans un bain d'huile pendant une nuit. La couleur du ballon doit devenir noire. Si la couleur devient bleutée, le précurseur est raté car de l'oxyde de tungstène s'est formé.

Dans un second temps, 73  $\mu$ L de précurseur de césium obtenu à partir du carbonate de césium comme décrit précédemment. 20 mL d'acide oléique sont dégazés à 120°C et  $10^{-2}$  mbar pendant 30 min dans un tricol de 50 mL. Une fois le dégazage terminé, le milieu est placé sous flux d'azote et monté à 300° C. Lorsque la température de 300° C est atteinte, 1 mL du précurseur de tungstène est injecté à la suspension et le milieu est laissé à réagir durant 30 min.

### B.1.7 Lavage des particules après synthèse

Après la synthèse, la surface des particules est recouverte d'acide oléique qui joue à la fois le rôle de solvant et de ligand de surface. Pour passer les particules dans un solvant apolaire moins visqueux que l'acide oléique, les particules sont lavées en boîte à gant par des cycles de centrifugation successifs avec un solvant polaire aprotique. Les cycles de centrifugation optimaux sont :

- acide oléique 4000 G 5 min
- acide oléique restant : acétone (1 :3) 4000 G 5 min
- redispersion dans du toluène 10 mg/mL

Il est important de ne pas réaliser trop de cycles de centrifugations avant fonctionnalisation, même s'il reste de l'acide oléique résiduel. En effet, si l'acide oléique est uniquement adsorbé physiquement à la surface des particules, les cycles de centrifugation peuvent le désorber et augmenter le risque d'obtenir une agrégation irréversible.

## B.2 Caractérisations

Nous décrivons ici tous les protocoles de caractérisation des suspensions de nanoparticules utilisés durant cette thèse.

### B.2.1 Microscopie électronique à Transmission (MET)

Les particules sont observées au microscope électronique en transmission (MET). Afin d'améliorer la qualité des images, les particules sont préalablement fonctionnalisées (voir les protocoles décrits dans le chapitre 2.3.2) puis concentrées à 0,5 mg/mL puis déposées sur une grille de cuivre de 200 mesh recouverte d'un film de carbone.

#### *Observations en champ large*

Les mesures classiques se font sur un JEOL JEM 2010F avec un canon Schotky à émission de champ opérant à 200 kV. La lentille objectif est de type HR avec une constante d'aberration sphérique Cs de 1,4 mm et une constante d'aberration chromatique Cc de 1 mm. La gamme de focal utilisée se rapproche de la valeur du Scherzer étendue qui est aux alentours de -60 nm. Une défocalisation de quelques centaines de nm permet de mettre en valeur le contour des particules en vue de réaliser du traitement d'image automatique. La caméra utilisée est une CCD Gatan USC4000 de résolution 15  $\mu\text{m}$ /pixel à l'échelle 1. Les grossissements utilisés sont compris entre x 50 000 et x 80 000 en fonction de la taille des particules.

#### *Observations en haute résolution*

Les images hautes résolutions sont prises sur un microscope Thermofisher Titan Themis 300 G3 équipé d'un canon à émission de champ type X-FEG opérant à 300kV, avec une lentille objectif possédant une aberration sphérique (Cs) de 2,7 mm et une aberration chromatique de 2,7 mm(Cc). La gamme de focal utilisée se rapproche de la valeur du Scherzer étendue qui est aux alentours de -90 nm. Le microscope est équipé de deux caméras, une Falcon III EC et une CETA II, possédant toutes les deux une résolution de 14  $\mu\text{m}$ /pixel à l'échelle 1. Le grossissement est compris entre x 300 000 et x 400 000.

#### *Cryo-microscopie électronique*

Un volume de 4 $\mu\text{L}$  de solution est déposé à la surface d'une grille de cuivre 300 mesh recouverte d'un film de carbone à trou (type "lacey"). Après absorption de l'excès de liquide avec du papier filtre Watmann (n°1), la grille est congelée par trempe rapide dans de l'éthane liquide et est montée et insérée dans le microscope à la température de l'azote liquide à l'aide d'un porte échantillon cryo Gatan ELSA 696. Les observations sont réalisées à une température de -181° C sur le microscope Thermofisher Titan Themis 300 G3 équipé d'une lentille cryo C-twin (Cs=2,7 mm Cc=2,7 mm d'une distance focale 3,5 mm) à 300kV avec les conditions d'illumination suivantes : taille de sonde 5, diaphragme condenseur de 150  $\mu\text{m}$  aucun diaphragme objectif. Les images sont enregistrées en utilisant le mode faible dose en électron ( $10e^-/\text{\AA}^2/s$ ) à un grossissement entre x 5000 et x 50 000 sur la caméra Falcon III EC (14 $\mu\text{m}$ /pixel à l'échelle 1).

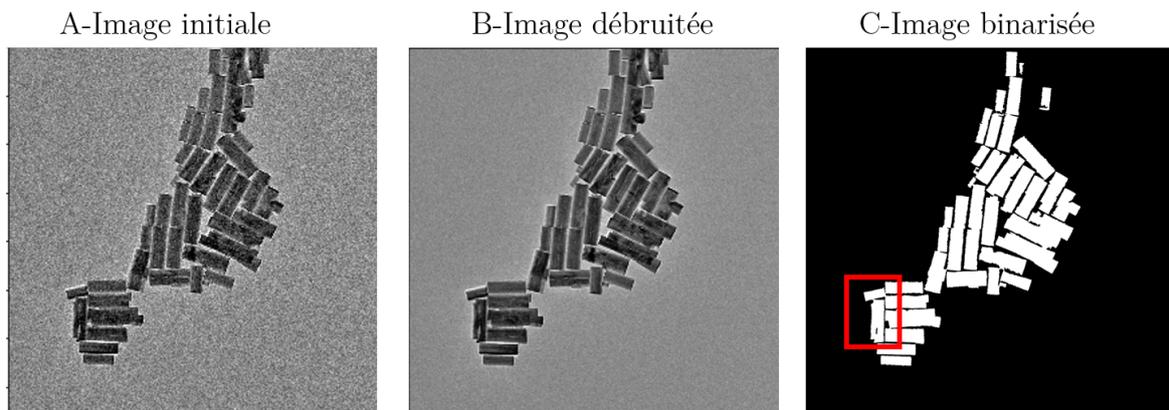
#### *Préparation de l'échantillon en cryo-fracture-Réalisé au Centre de Recherche Paul Pascal*

Une goutte d'échantillon de 10  $\mu\text{L}$  d'un mélange composé de cristal liquide, de chloroforme et de particules est déposée sur une cupule en or et chauffée pendant 30 min à 50° C pour évaporer le chloroforme. L'échantillon est ensuite gelé rapidement dans le propane liquide qui est maintenu à la température de l'azote liquide. Il est ensuite introduit dans une enceinte de congélation BAF 060 Leica Microsystems et maintenu à -150° C à une pression de  $10^{-8}$  mbar. L'échantillon est ensuite fracturé avec un couteau en métal à -200° C. Une réplique de la surface est fabriquée

en déposant successivement du platine (4 nm d'épaisseur) avec un angle de 45° et du carbone (9 nm d'épaisseur) à un angle de 90°. A l'extérieur, les cupules d'or sont immergées dans un bain d'éthanol afin de dissoudre le cristal liquide et de détacher l'échantillon de la réplique, puis éventuellement placées dans un bain de soude pour dissoudre les particules. Les répliques sont ensuite collectées sur des grilles de cuivre recouvertes de carbone 400 mesh et séchées avant visualisation sur microscope.

### B.2.2 Analyse de taille par script python

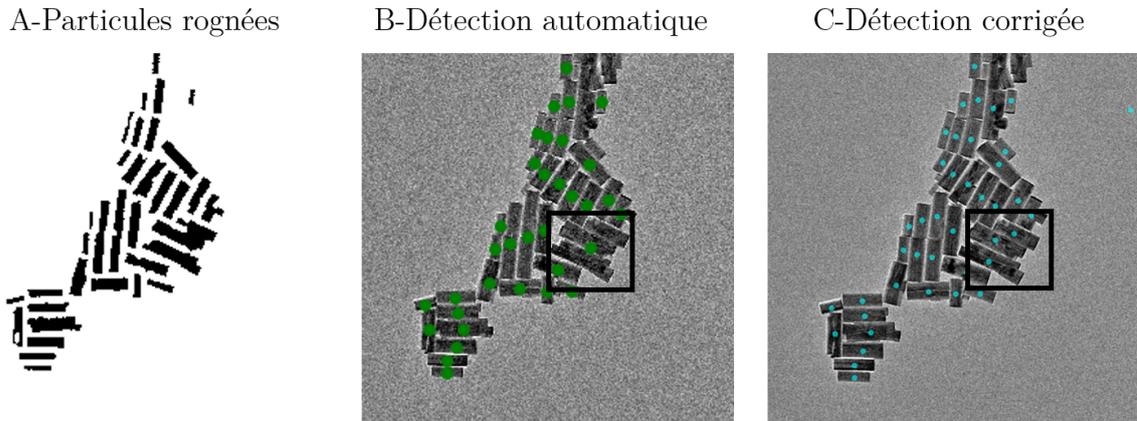
Afin de pouvoir mesurer plus facilement la taille des particules qui ont une base hexagonale et un rapport d'aspect variable, nous avons codé un script de traitement d'image sur python détaillé en nous appuyant sur la librairie scikit image. La segmentation de l'image à l'issue de plusieurs étapes permet à la suite d'opérations sur la valeur des pixels de définir différentes zones pour extraire leur propriétés. La première étape que nous réalisons est l'ajustement local du contraste via l'utilisation d'une fonction *restoration.denoise\_tv\_bregman*, qui permet de lisser le bruit tout en préservant les variations importantes comme les bords. Nous obtenons l'image débruitée. Ensuite, la binarisation va permettre de passer d'une image en niveau de gris avec des valeurs de pixels compris entre 0 et 255 à une image binaire avec une valeur de 0 pour le fond, et de 1 pour les particules. Pour ce faire, nous utilisons un seuillage d'otsu *filters.threshold\_otsu*. Ces deux étapes sont présentées sur la figure B.2.



**Figure B.2** A-Image brute B-Image après débruitage C-Image binarisée.

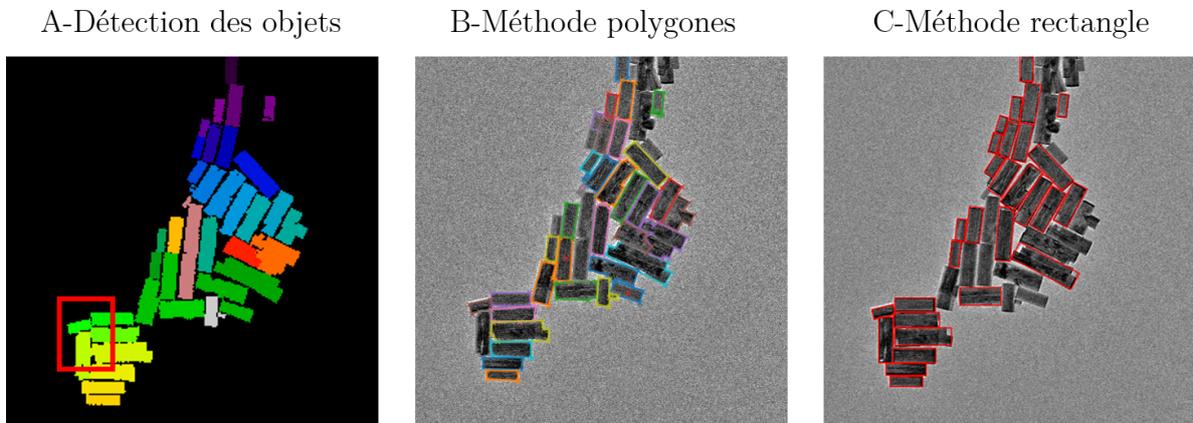
Il faut ensuite labelliser les objets (c.à.d attribuer un entier à chaque objet). La difficulté de nos images réside dans le fait que les particules peuvent se toucher (zone rouge de la figure B.2), et vont donc être considérées comme un unique objet. C'est pourquoi nous réalisons une étape préliminaire pour réduire la taille des particules grâce à l'utilisation successive de la fonction *ndimage.distance\_transform\_edt* qui, appliquée à l'image binaire, permet d'attribuer à chaque pixel une distance par rapport au fond et d'un seuillage d'otsu. Ainsi, on réduit la taille des objets, ce qui permet de détecter facilement leur centre grâce aux fonctions *measure.label* et *measure.regionprops* qui permet de détecter le centre d'un objet. Nous effectuons ensuite une correction rapide à la main en cas de besoin en utilisant des fonctions widgets adaptées. Les images obtenues à l'issue de ces différentes étapes sont montrées en figure B.3.

Nous allons maintenant définir les objets, non plus uniquement par leur centre, mais également par leurs frontières. Nous utilisons pour ce faire la fonction *skimage.segmentation\_watershed*. Cette méthode tire son nom d'une analogie géographique ; si on a plusieurs bassins vides qui



**Figure B.3** Images à l'issu des 3 étapes permettant de détecter les centres des bâtonnets

se touchent, on va remplir petit à petit l'eau du centre du bassin jusqu'aux frontières. Pour appliquer cette méthode, on définit un centre d'objet obtenu précédemment, une zone remplie (un bâtonnet tronqué) qui va être agrandie jusqu'à rencontrer un autre objet. L'efficacité de cet algorithme est bonne, il permet de séparer les bâtonnets qui étaient initialement liés dans la zone en bas à gauche de l'image (figure B.4-A). Malheureusement certains bâtonnets restent fusionnés, il va falloir les discriminer durant l'étape de mesure.



**Figure B.4** Séparations des objets et mesure des tailles des particules

Afin de mesurer la taille des bâtonnets deux méthodes sont utilisées : la première *measure.approximate\_polygon* permet d'approximer les contours des objets avec ceux d'un polygone. Il est possible d'ajuster manuellement le degrés de précision souhaité. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de calculer la taille de particules rectangulaires ou hexagonales qui correspondent à des bâtonnets debout, cependant les sommets ne sont pas forcément situés aux coins du bâtonnet ce qui est donc source d'erreur. L'utilisation de la bibliothèque *open classroom* et de *cv2.minareaRect*, permet de définir le plus petit rectangle circonscrit dans lequel on peut placer l'objet. Afin de limiter l'erreur entre l'objet réel et son rectangle circonscrit, on définit que l'erreur sur l'aire de l'objet et du rectangle doit être inférieure à 25 %.

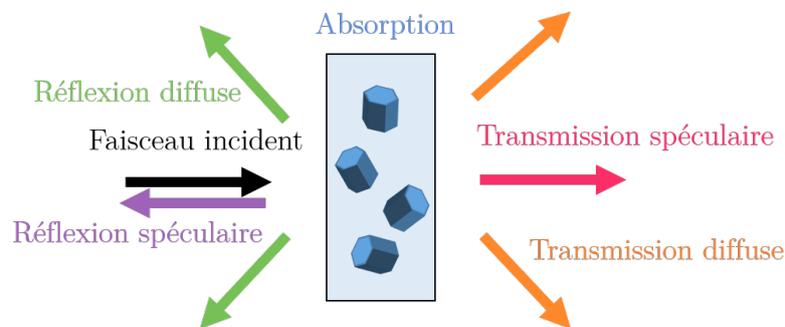
On évalue que les incertitudes de tailles des particules proviennent davantage de la polydispersité que du traitement de données. En effet, les mesures de tailles sont réalisées à la fois par le script

python et vérifiées à la main. De ce fait, nous évaluons l'incertitude sur la taille comme l'écart type standard des 300 mesures (voire plus), qui est généralement de 20%.

### B.2.3 Spectroscopie d'absorption UV-vis-NIR

Les propriétés optiques des nanoparticules synthétisées sont mesurées sur un spectrophotomètre Agilent Cary 5000. Le solvant majoritairement utilisé pour nos mesures est le tétrachloroéthylène qui est transparent dans la gamme 200-3000 nm. Des cuvettes en quartz QS étanches de trajet optique 10 mm sont utilisées afin d'éviter l'oxydation durant la mesure. Dans certains cas, nous utilisons également une cuvette de 1 mm de trajet optique en quartz suprasil modifiée par le verrier de l'École Polytechnique Jean-Michel Wierniezky pour l'étanchéité.

Lors de l'interaction d'un faisceau avec un échantillon, la lumière peut être absorbée, réfléchie ou diffusée (voir figure B.5).



**Figure B.5** Décomposition du faisceau après traversée de l'échantillon

La somme de toutes ces contributions est égale à 100 % donc :

$$100 = \text{Transmission Spéculaire (TS)} + \text{Transmission Diffuse (TD)} + \text{Absorption (A)} + \text{Réflexion Spéculaire (RS)} + \text{Réflexion Diffuse (RD)}$$

#### Transmission linéaire

Les mesures pour quantifier les propriétés optiques des particules sont principalement réalisées en mode transmission linéaire (mesure de TS) dans la gamme 200-3000 nm. On a alors :

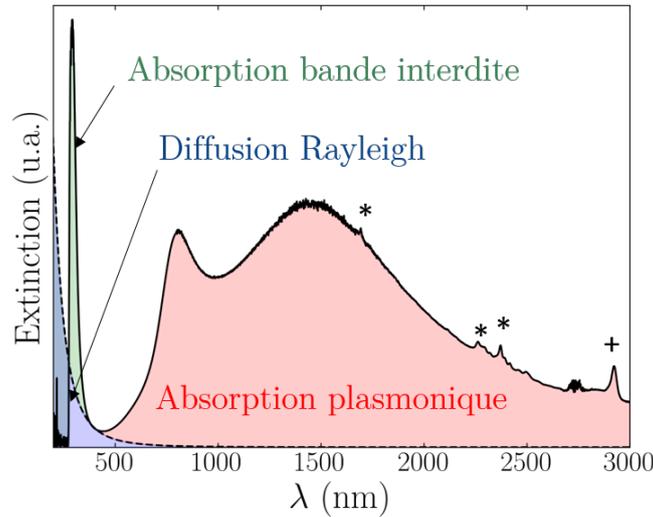
$$\text{TS} = 100 - \text{Transmission Diffuse (TD)} - \text{Absorption (A)} - \text{Réflexion Spéculaire (RS)} - \text{Réflexion Diffuse (RD)}$$

La réflexion spéculaire est majoritairement liée à l'interface air/quartz et est corrigée en mesurant une ligne de base avec la cuvette ( $\text{TS}_{ref}$ ) permettant de mesurer  $100 - \text{RS}$  et éventuellement l'absorption du solvant. D'où :

$$\text{TS} = \text{TS}_{ref} - \text{Transmission Diffuse (TD)} - \text{Absorption (A)} - \text{Réflexion Diffuse (RD)}$$

On nommera diffusion la somme de la réflexion diffuse et transmission diffuse. La somme de l'absorption et de la diffusion (nommée extinction) est mesurée dans ce mode. Un exemple de spectre est présenté sur la figure B.6.

On négligera dans la majorité des cas la diffusion plasmonique qui est très faible. En effet, d'après les considérations théoriques du chapitre 1 bibliographique et de la partie 1.1.3, la diffusion plasmonique commence à devenir non négligeable pour des diamètres de particules  $\approx \frac{\lambda_{\text{résonance}}}{20} = 70 \text{ nm}$ , on parlera par abus de langage d'absorption dans l'infra-rouge.



**Figure B.6** Spectre d'extinction d'une solution de nanoparticules obtenue dans le mode transmission linéaire. Le spectre d'extinction est la somme de trois contributions : l'absorption de la bande interdite, la diffusion de Rayleigh, et l'absorption plasmonique. Les pics \* correspondent à l'absorption du solvant et '+' correspond à un pic d'absorption de la cuvette en quartz.

L'extinction totale est la somme de 3 différentes contributions : vers 280 nm, les nanoparticules absorbent principalement la lumière cela correspond à l'énergie de la bande interdite. Les nanoparticules vont également diffuser une partie du rayonnement par diffusion de Rayleigh et absorber la lumière par résonance plasmonique (dans la partie infra-rouge du spectre). Les petits pics parasites dans l'infra-rouge (\* et +) sont causés par l'absorption des solvants et de la cuvette.

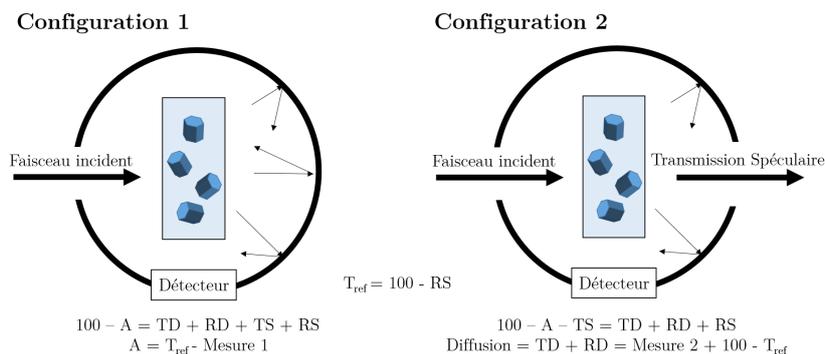
### Sphère intégrante - Mesures en solution

Afin de découpler plus proprement l'absorption et la diffusion, une sphère intégrante recouverte d'un matériau fortement réfléchissant dans la gamme 200-2500 nm peut être utilisée. Pour mesurer l'absorption ou la diffusion d'une solution en cuvette de 10 mm d'épaisseur, l'échantillon est placé au centre de la sphère afin d'éviter les pertes de signal par diffusion à travers les côtés de la cuvette. Une ligne de base "blanc" est réalisée avec la cuvette remplie du solvant et la sphère fermée et prend en compte la réflexion spéculaire (on mesure  $T_{ref}=100$ -RS et l'éventuelle absorption du solvant), suivie d'un "noir" en configuration 2 de la figure B.7 avec la cuvette et le solvant.

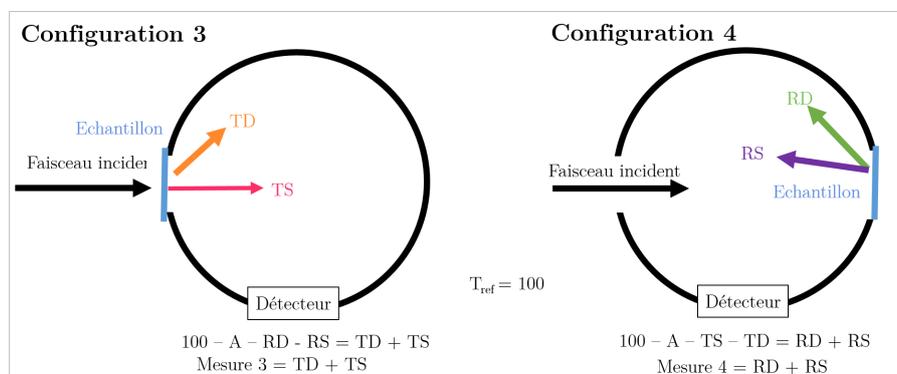
Deux mesures sont réalisées : la première (figure B.7) en fermant la sphère ce qui permet d'évaluer les composantes de transmission spéculaire et de réflexion et transmission diffuse et ainsi d'accéder à l'absorption. Pour la deuxième mesure, la sphère est ouverte avec un piège optique noir normal au faisceau pour laisser s'échapper la composante de transmission spéculaire et ainsi évaluer la diffusion.

### Sphère intégrante - Mesure films ou cellules minces

Lorsque l'on travaille avec des cellules minces et des portes échantillons permettant d'appliquer une tension ou de chauffer la solution, l'échantillon ne peut pas être placé au centre de la sphère.



**Figure B.7** Configurations de la sphère intégrante pour mesurer 100-Absorption (configuration 1) ou la diffusion en configuration 2.



**Figure B.8** Configurations de la sphère intégrante pour mesurer l'absorbance (configuration 3) ou la réflexion diffuse (4) et déduire l'absorption.

Après une ligne de base préalable sans cuvette, qui permet de normaliser la lumière arrivant au détecteur, une première acquisition en configuration 3 (figure B.8) est réalisée en positionnant l'échantillon à l'entrée de la sphère fermée ce qui permet d'obtenir la transmission totale ( $= TS + TD$ ). On nommera absorbance le terme  $A_b = -\log(TS + TD)$ . La mesure en configuration 4 (figure B.8) se réalise en plaçant l'échantillon en sortie de sphère dans le but d'obtenir la réflexion totale ( $= RS + RD$ ), la réflexion spéculaire peut être retirée en retirant un élément à la sphère intégrante. La combinaison des deux mesures permet d'obtenir l'absorption.

### Spectrophotomètre couplé à une fibre optique

Un deuxième spectrophotomètre est utilisé : il s'agit d'un LabSpec 4ASD couplée à une fibre optique. Les avantages de cet appareil résident dans le fait que les mesures sont très rapides (quelques secondes), qu'il est transportable et qu'il est possible de réaliser les mesures directement dans la boîte à gant grâce à un passage étanche. La gamme de mesure est cependant plutôt limitée (350nm-2500nm).

### Déconvolutions

Afin de quantifier les propriétés optiques mesurée par spectroscopie d'absorption, des déconvolutions sont mises en œuvre. La fréquence plasmonique a une forme lorentzienne (L) car il s'agit d'un élargissement homogène tandis que la distribution en taille de particule après synthèse est davantage Gaussienne (G). Afin d'ajuster une bande d'absorption  $A$ , nous utilisons une combi-

naison linéaire d'une gaussienne et lorentzienne afin d'obtenir une fonction "pseudo-voigt" qui est définie par une position  $x$  et une largeur  $w$  et un rapport L/G  $\eta$  :

$$A = \eta L(x, w) + (1 - \eta)G(x, w) \quad (\text{B.1})$$

En développant cette expression avec les définitions de lorentziennes et gaussiennes on obtient l'équation B.2, avec  $x$  l'énergie en eV,  $x_0$  la position du pic en eV,  $L$  une fonction lorentzienne, et  $G$  une fonction gaussienne,  $w$  la largeur à mi hauteur,  $h$  la hauteur du pic :

$$A = I\eta \frac{w/2}{\pi((x - x_0)^2 + (w/2)^2)} + I(1 - \eta) \frac{2}{w} \sqrt{\frac{\log(2)}{\pi}} \exp\left(-\frac{4\log(2)}{w^2}(x - x_0)^2\right) \quad (\text{B.2})$$

$$I = h\pi \frac{w}{2} \frac{1}{1 + \eta(\sqrt{\pi \log(2)} - 1)} \quad (\text{B.3})$$

Les valeurs initiales avant optimisation sont choisies grâce à un ajustement manuel, ensuite l'erreur entre la courbe expérimentale et la fonction pseudo-voigt est optimisée. Les bornes pour les largeurs à mi-hauteur, la hauteur du pic et la position sont choisies en fonction des situations considérées dans le but de garder un sens physique.

Pour les petites particules, l'utilisation de fonction pseudo-voigt ne permet pas une bonne corrélation avec les données expérimentales, c'est pourquoi nous choisissons d'ajouter un terme d'anisotropie ( $w$  va dépendre de  $x$  selon l'équation B.4) [152]. Ce terme qui permet à la fois un meilleur ajustement et peut s'expliquer physiquement par un amortissement des charges dépendant de l'énergie parfois observé pour des semi-conducteurs plasmoniques [153].

$$w(x) = \frac{2 * w_0}{1 + \exp(-\alpha(x - x_0))} \quad (\text{B.4})$$

avec  $w_0$  la largeur à mi hauteur constante et  $\alpha$  le paramètre d'asymétrie qui est également ajusté par le script python utilisé.

## Diffraction des rayons X (DRX)

Un diffractomètre rayons X Bruker D8 Advance en configuration Bragg Brantano avec des fentes de Soller 2,5°, un couteau automatique et des fentes variables sont utilisés afin d'obtenir les diffractogrammes présentés dans cette thèse. Cette technique permet de confirmer l'obtention de la structure cristallographique bronze de tungstène hexagonale dopé césium à l'issu de la synthèse (fiche cif 1524692). Afin d'obtenir la taille des cristallites anisotropes et la quantité relative des phases synthétisées, des analyses de Rietveld sont réalisées avec le logiciel Maud en se basant sur la théorie développée par N.C. Popa dans [154].

### B.2.4 Diffusion des rayons X aux petits angles au CRPP à Bordeaux

La diffusion des rayons X aux petits angles est réalisée en collaboration avec Ahmed Bentaleb et Virginie Ponsinet sur un appareil Xeuss 2.0 commercialisé par XENOCES équipé d'une source en cuivre GENIX-3D délivrant un faisceau de 8 keV, d'une optique FOX-3D et de fentes motorisées "anti-diffusantes". Un porte échantillon chauffant est utilisé pour les mesures sur les composites particules / cristaux liquides.

Les mesures sont enregistrées aux petits angles la loi de Bragg reste valide mais les tailles caractéristiques sont plus grandes que celles mesurées en diffraction des rayons X (typiquement de 1 à 100 nm).

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{B.5})$$

avec  $\theta$  l'angle d'observation,  $\lambda$  la longueur d'onde de la source, et  $d=2\pi/q$  la distance,  $n$  l'ordre du pic,  $q$  le vecteur d'onde.

Les mesures ont été réalisées à des vecteurs d'onde compris entre  $0.02$  et  $2 \text{ \AA}^{-1}$ . Les distances caractéristiques sondées sont alors comprises entre  $30 \text{ nm}$  et  $0,3 \text{ nm}$ . La présence de pics sur les courbes de diffusion des rayons X nous permettent de révéler la présence d'états ordonnés.

### B.2.5 Diffusion dynamique de la lumière

A titre indicatif, des analyses de rayon hydrodynamiques sont réalisées à une concentration de  $0,1 \text{ mg/mL}$  sur un Zetasizer Malvern Nano ZS équipé d'un laser rouge émettant à  $633 \text{ nm}$ .

### B.2.6 Caractérisation Infra-rouge à Transformée de Fourier

La Spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier permet de mesurer l'empreinte chimique d'un échantillon. Nous utilisons au laboratoire un appareil Bruker Equinox 55 dans le mode transmission, 100 mesures sont réalisées de  $400$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$  sur un dépôt sur substrat de silicium de  $5 \text{ mg}$  de particules fonctionnalisées.

### B.2.7 Analyse thermo-gravimétrique

Les analyses de routine sont prises sur un appareil Netzsch Luxx STA 409 PC. Une première mesure de référence du creuset en alumine vide pendant la pente thermique permet de tenir compte des pertes de masse du creuset. Ensuite,  $25 \text{ mg}$  de particules sont lavées 3 fois afin d'enlever les excès de ligands, puis séchées à l'étuve. La poudre résultante est placée dans un creuset en alumine et est chauffée jusqu'à  $600^\circ \text{ C}$  avec une rampe de  $10^\circ \text{ C/min}$ . Les pertes de masse mesurées permettent de remonter à la quantité de ligands.

Pour les analyses thermiques gravimétriques avec le suivi des molécules qui se désorbent un Analyseur Thermo-Gravimétrique Netzsch TG209 avec ATD, et couplage IR Thermo sous air est utilisé. La précision de l'appareil est de  $1 \mu\text{g}$ .

### B.2.8 Analyse élémentaire (ICP)

Le principe de cette technique est d'ioniser les éléments présents dans un plasma d'argon puis de mesurer le photon émis lors du retour à l'état fondamental de l'élément par un polychromateur. Grâce à une calibration préalable, en fonction de l'intensité de la réponse, il est possible de remonter à la concentration en élément. Il faut cependant que les éléments chimiques soient préalablement solubilisés dans une solution aqueuse.

Les particules sont lavées 3 fois par des cycles de centrifugation successifs, afin de limiter l'excès d'acide oléique qui n'est pas soluble dans l'eau.  $20 \text{ mg}$  de particules sont ensuite dissoutes dans  $20 \text{ mL}$  d'une solution d'hydroxyde de sodium à  $1 \text{ M}$ . Afin de limiter les interférences entre Cs et W, la solution est ensuite analysée selon la méthode des ajouts dosés pour mesurer le tungstène en solution concentrée puis le césium. Les mesures sont réalisées sur une ICP OES iCAP 6000 de chez ThermoScientific équipé d'un passeur automatique Cetac.

### B.2.9 Microscopie optique

L'état de dispersion des particules dans le cristal liquide est observé au microscope polarisé en champ clair et sombre au microscope Olympus BX51W1 équipé d'un objectif x20 adapté à la lumière infra-rouge et d'une caméra Discovery Plus. Une sortie fibre optique se situe au

niveau de l'oculaire afin de pouvoir mesurer des spectres localement sur l'échantillon avec le spectrophotomètre LabSpect 4SD.



# Annexe C

## Script de traitement d'image

Cette annexe donne les scripts Python de traitement d'image qui ont été développés pour quantifier la taille des particules après synthèse. Il est composé de 3 étapes : le débruitage des images et leur binarisation, la segmentation des objets, et l'analyse des données. Les deux premières étapes sont détaillées ci dessous. Après chaque fonction, l'image est visualisée afin de s'assurer du bon déroulement de l'algorithme.

### C.1 Débruitage et binarisation

Cette étape est d'abord testée sur une image unique afin d'optimiser chaque paramètres de fonction puis bouclée sur l'ensemble des images d'une même série.

---

```
#Importation image
im0=io.imread(outpath+'img001.tif')

def initial(im):
    im=skimage.color.rgb2gray(im)
    im=im[:3800] #image sans barre d'echelle
    return im

#Debruitage
weight=0.1 #Poids du debruitage
matrice =(1,1) #Matrice du filtre median

def denoising(im):
    image_denoised=image
    image_denoised = exposure.equalize_hist(im)
    image_denoised = restoration.denoise_tv_bregman(image_denoised,weight)
    image_denoised = filters.median(image_denoised, np.ones(matrice))
    return image_denoised

#Binarisation semi automatique
def otsu(img,par):
    thresh = threshold_otsu(img)
    binary_image= img< thresh+par
    print(thresh)
```

```
    return binary_image
d=threshold_otsu(image_denoised) #valeur de depart otsu
def threshold(t): #Ajustement interaction de la binarisation
    #show(img_r > t+dep)
    plot(image_denoised, image_denoised<t+d)
    return t
w = widgets.interactive(threshold, t=(-0.2, 0.2, 0.05), height='72')
display(w)

#Traitement post-binarisation
object_size=50 #Taille des petits objets a retirer
selem=disk((2)) #Lissage

def post_binarisation(im):
    binary_image= morphology.remove_small_objects(im, object_size)
    binary_image= morphology.remove_small_holes(binary_image, object_size)
    binary_image=segmentation.clear_border(binary_image)
    binary_image=morphology.binary_closing(binary_image, selem=selem)
    return binary_image

#Boucle sur une serie d'image
def read_img(img_list, img):
    n = io.imread(img, 0)
    img_list.append(n)
    return img_list

path = glob.glob(outpath + "/*.tif") #or jpg
list_ = []
cv_image = [read_img(list_, img) for img in path]
for x in path:
    src_fname, ext = os.path.splitext(x) # split filename and extension
    save_fname = os.path.join(outpath, os.path.basename(src_fname)+'.tif')

for i in range (len(cv_image)):
    image0=cv_image[i][i]
    image0=initial(image0)
    image=image0
    image=denoising(image0)
    image=otsu(image, 0)
    image=post_binarisation(image)
    plot(image0, image)
    file, ext = os.path.splitext(path[i])
    im = Image.fromarray(image)
    im.save(file + "bin.jpg")
```

---

## C.2 Segmentation des objets

Pour cette partie, nous travaillons sur une image à la fois afin de faire des corrections manuelles en cas de problème.

---

```

#Importation de l'image de base et l'image binarisee
image=io.imread(outpath+'img001.tif')
image=skimage.color.rgb2gray(image)
image=image[:3800]
binary_image=io.imread(outpath+'img001bin.jpg')
image_safe=np.copy(image)

#Detection du centre des objets
p=-0.4 #parametre pour modifier la binarisation
distance = ndi.distance_transform_edt(binary_image)
distance_binary=otsu(distance,p) #Image sur laquelle se base la detection des objets
n=0
labels_distance = measure.label(distance_binary, background=1)

#Labelisation des objets
props = measure.regionprops(labels_distance) #recuperation des proprietes de chaque zone
coordonnes_centres=np.zeros((len(props),2))

for prop in props:
    y0, x0 = prop.centroid
    coordonnes_centres[n,0]=round(x0)
    coordonnes_centres[n,1]=round(y0)
    n=n+1

fig, ax = plt.subplots()
ax.imshow(image, cmap='gray') #affichage
ax.plot(coordonnes_centres[:,0],coordonnes_centres[:,1],'.g', markersize=15)
print (n)

#Fonctions pour l'ajustement semi-manuel
def est_pret(x, y, x_arr, y_arr, tol=15):
    """
    Params:
    x,y:float: where you clicked
    x_arr,y_arr:ndarray of ints (coordinates in pixels for the existing points)
    tol:int: tolerance in pixels
    Returns:
    x_existing:ndarray: x coordinates of existing points in vicinity of your click
    y_existing:ndarray: y coordinates of existing points in vicinity of your click
    indices:int: the indices of the existing points in vicinity of your click

```

```

'''
x_check = np.isclose(x, x_arr, atol=tol) # same size as x_arr
y_check = np.isclose(y, y_arr[x_check], atol=tol) # size <= len(x_arr)
if any(x_check) and any(y_check):
    indices = np.arange(len(x_arr))[x_check][y_check]
    return x_arr[x_check][y_check], y_arr[x_check][y_check], indices
else:
    return (None, None, None)
x=[]
y=[]
def on_click(event):
    global x,y
    if event.inaxes: # only if you click inside the canvas
        xc = int(np.round(event.xdata))
        yc = int(np.round(event.ydata))
        scat_points = scat.get_offsets() # recover the existing points in scatter plot
        x = scat_points.data[:, 0]
        y = scat_points.data[:, 1]
        x_exists, y_exists, inds = est_pret(xc, yc, x, y) # check if you clicked on point
        if isinstance(x_exists, np.ndarray): #if you did:
            # Delete the point you clicked on (the first one if multiple points close by)
            scat_points_reduced = np.delete(scat_points, inds[0], axis=0)
            scat.set_offsets(scat_points_reduced)
            fig.canvas.draw_idle()
            #coords = [ (i,j) for (i,j) in coords if (i,j) != (xc,yc)]
            x.remove(x_exists)
            y.remove(y_exists)
        else:
            # If no points in tol pixels around your click, add new point:
            scat_points_added = np.ma.MaskedArray(data=[[xc, yc]],
                mask=[[False, False]])
            scat_points_new = np.ma.vstack((scat_points, scat_points_added))
            scat.set_offsets(scat_points_new)
            fig.canvas.draw_idle()
            # assign global variable to access outside of function
            x.append(xc)
            y.append(yc)

#Corrections Manuelles
for i in range (len(coordonnes_centres)):
    x.append(coordonnes_centres[i][0])
    y.append(coordonnes_centres[i][1])
fig, ax = plt.subplots(figsize=(10,10))
ax.imshow(image, cmap='gray')
scat = ax.scatter(x, y, c='cyan', s=40, alpha=0.6)
cid = fig.canvas.mpl_connect('button_press_event', on_click)

```

```

#Algorithme Watershed
markers=np.zeros((len(image[:,0]),len(image[0,:])))
for i in range (len(x)):
    markers[int(y[i]), int(x[i])]=i+1
labels = watershed(image, markers, mask=binary_image, watershed_line=True)
props = measure.regionprops(labels, skimage.color.rgb2gray(image))

#Recuperation des coordonnees par methode cv2 rectangle
def bin(L,l,A2,A1): #Permet de recuperer la longueur et la largeur du rectangle reel
#d'aire A1 a partir du rectangle inscrit d'aire A2 et de longueur L largeur l
    delta=4*(L+l)**2-16*(A2-A1)
    x1=(2*(L+l)-np.sqrt(delta))/8
    x2=(2*(L+l)+np.sqrt(delta))/8
    return(x1,x2)

img2=np.copy(image)
binary_image2=np.copy(binary_image)
R=[]
j=0
L=[]
l=[]
for i in range(1,len(x)+1):
    label_unique=(labels==i)
    label_unique = label_unique.astype(float)*255
    label_unique=skimage.color.rgb2gray(label_unique)
    label_unique=cv2.convertScaleAbs(label_unique)
    contours,hierarchy = cv2.findContours(label_unique, cv2.RETR_EXTERNAL,
    cv2.CHAIN_APPROX_NONE)
    if ((contours != None) and len(contours)>0):
        cnt=contours[0]
        rect = cv2.minAreaRect(cnt)
        R.append(rect[1])
        A1=np.sum(len(np.where(labels==i)[0])) #Aire reelle de l'objet
        if rect[1][0]>rect[1][1]:
            L2=rect[1][0]
            l2=rect[1][1]
        else :
            l2=rect[1][0]
            L2=rect[1][1]
        A2=L2*l2 #Aire du rectangle inscrit
        if A1/A2>0.70 and A1>300: #Condition pour que l'approximation soit bonne :
#objet suffisamment grand et peut de difference entre rectangle reel et inscrit
            j=j+1
            x1,x2=bin(L2,l2,A2,A1)
            L.append((L2-2*x1)*e) #Longueur corrigee par le facteur e
# facteur de conversion nm/pixel

```

```

        l.append((l2-2*x1)*e) #largeur corrigee
        rect2=np.copy(rect)
        rect2[0]=list(rect2[0])
        rect2[1]=list(rect2[1])
        rect2[1][0]-=2*x1
        rect2[1][1]-=2*x1
        rect2[0]=tuple(rect2[0])
        rect2[1]=tuple(rect2[1])
        rect2=tuple(rect2) #sauvegarde des longueurs et des largeurs
    box = cv2.boxPoints(rect2)
    box = np.int0(box)
    img=cv2.drawContours(img2,[box],-1,(0,255,0),6)
plt.figure(figsize=(9,9))
plt.imshow(img,cmap='gray')

#Methode des polygones
tolerance=25 #tolerance entre frontiere initiale et ajustement pour
#discriminer les agregats
ig, ax = plt.subplots(figsize=(9,9))
ax.imshow(image, cmap='gray')
particules=[]

for i in range(1,len(x)+1):
    label_unique=(labels==i)
    contour_unique=measure.find_contours(label_unique,level=0)
    if contour_unique!=[]:
        coords = measure.approximate_polygon(contour_unique[0], tolerance=tolerance)
        particules.append(coords)
        ax.plot(coords[:, 1], coords[:, 0], linewidth=2, marker='x')
        print("Nombres de sommets:", len(contour_unique[0]), len(coords)) #5=quadrilater

def calcul_long(A,P): #Calcul largeur longueur en fonction perimetre et aire
#via equation second degres
    delta=P*P/4-4*A
    if delta>0:
        a1=(P/2+np.sqrt(delta))/2
        a2=(P/2-np.sqrt(delta))/2
        if a1>a2:
            L=a1
            l=a2
        else :
            L=a2
            l=a1
    else :
        L=P/4
        l=P/4
    return [L,l]

```

```
Lbis=[]
lbis=[]
n=0
for i in range(len(particules)):
    #if 10>len(particules[i])>6: #hexagone a commenter si que des batonnets
    #A=Polygon(particules[i]).area
    #l.append(2*np.sqrt(A/(2*np.sqrt(3)))*e)
    if 7>len(particules[i])>4: #Rectangle
        n=n+1
        A=Polygon(particules[i]).area
        P=Polygon(particules[i]).length
        C=calcul_long(A,P)
        if C[0]*e!=0 and C[1]*e!=0 :
            lbis.append(C[1]*e)
            Lbis.append(C[0]*e)
```

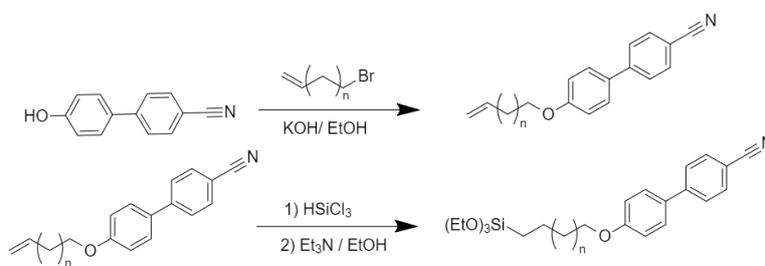
---



## Annexe D

# Synthèse d'un ligand mésogène organo-silane et greffage à la surface des particules

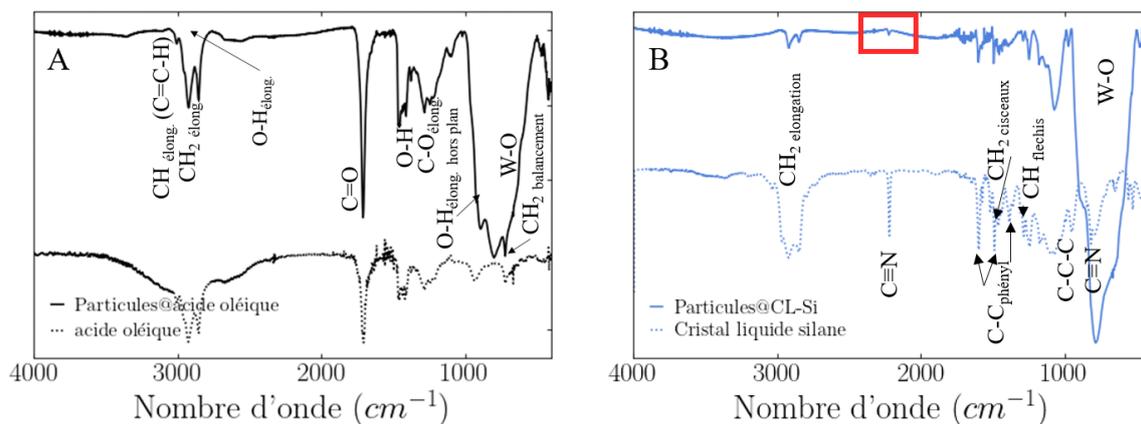
Milette et ses co-auteurs ont réussi à agréger réversiblement des nanoparticules d'or dans des défauts du 8CB grâce à une double fonctionnalisation d'un cristal liquide proche du 8CB avec une fonction thiol et de hexane-thiol [129]. Dès lors il semblait indispensable d'essayer des molécules similaires. Étant donné que nous greffons majoritairement des silanes à la surface de nos nanoparticules, nous avons préféré synthétiser des cristaux liquides cyano-biphényles silane (Cl-Si) plutôt que thiols avec différentes longueurs de chaînes (C=5 ou C=11) par substitution nucléophile suivi d'une hydro-silylation figure D.1, le protocole complet de synthèse est décrit dans la littérature [155].



**Figure D.1** Synthèse de mésogènes cristal liquide - silane

Le greffage de ces cristaux liquides silanes à la surface de nos nanoparticules est réalisé comme suit :

A 5mg de particules dans 2mL de toluène sont ajouté 100  $\mu$ L d'une solution de CL-Si dans le chloroforme (100mg/mL) (excès large) et 10 $\mu$ L d'acide acétique. La solution est laissée 30 min aux ultra-sons, des agrégats apparaissent au fond du pilulier. Les particules sont ensuite lavées par un cycle de centrifugation très court (400G, 2min) puis redisperser dans le chloroforme et lavé une nouvelle fois (2000G, 2min). Nous n'avons pas trouvé de solvant permettant de stabiliser parfaitement les particules@CL-Si mais le greffage est bien confirmé par Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (figure D.2-B) et notamment par l'apparition d'un pic à 2200 $cm^{-1}$  caractéristique d'une triple liaisons CN, absente sur les particules initialement (A).



**Figure D.2** Spectre infra-rouge à transformée de fourier de l'acide oléique et des particules initiales enrobées d'acide oléique (A) et après fonctionnalisation avec le mésogène silane (CL-Si) en comparaison avec le ligand CL-Si C11 (B).

Le greffage de ce mésogène à la surface nous permet de diversifier la palettes de fonctionnalisations disponibles pour les formulations avec le 8CB.

# Liste des références

- [1] Laura Wood. Smart Windows Market - Forecast (2020 - 2025). Technical report, Research and Markets, Dublin, November 2016. vi
- [2] Qingkun Liu, Ye Yuan, and Ivan I. Smalyukh. Electrically and Optically Tunable Plasmonic Guest-Host Liquid Crystals with Long-Range Ordered Nanoparticles. *Nano Letters*, 14(7) :4071–4077, July 2014. vi, 27
- [3] Michael A. Boles, Michael Engel, and Dmitri V. Talapin. Self-Assembly of Colloidal Nanocrystals : From Intricate Structures to Functional Materials. *Chemical Reviews*, 116(18) :11220–11289, September 2016. vii
- [4] Benjamin Abécassis. Three-Dimensional Self Assembly of Semiconducting Colloidal Nanocrystals : From Fundamental Forces to Collective Optical Properties. *ChemPhysChem*, 17(5) :618–631, March 2016. vii
- [5] Zhihong Nie, Alla Petukhova, and Eugenia Kumacheva. Properties and emerging applications of self-assembled structures made from inorganic nanoparticles. *Nature Nanotechnology*, 5(1) :15–25, January 2010. vii
- [6] Tanjew Nutz, Ulf zum Felde, and Markus Haase. Wet-chemical synthesis of doped nanoparticles : Blue-colored colloids of  $n$ -doped SnO<sub>2</sub> :Sb. *The Journal of Chemical Physics*, 110(24) :12142–12150, June 1999. vii, 10, 29
- [7] Verena Leusch, Barbara Armbruster, Ernst Pernicka, and Vladimir Slavčev. On the Invention of Gold Metallurgy : The Gold Objects from the Varna I Cemetery (Bulgaria)—Technological Consequence and Inventive Creativity. *Cambridge Archaeological Journal*, 25(01) :353–376, February 2015. 3
- [8] Ian Freestone, Nigel Meeks, Margaret Sax, and Catherine Higgitt. The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology. *Gold Bulletin*, 40(4) :270–277, December 2007. 3
- [9] Faraday. The Bakerian Lecture. —experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philosophical Transactions Royal Society*, 147(147) :145–181, 1857. 3
- [10] Gustav Mie. Beitrage zur Optik truber Medien, speziell kolloidaler Metallosungen. *Annalen der Physik*, 330(3) :377–445, 1908. 3, 7
- [11] Craig F. Bohren and Donald R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley-VCH, Weinheim, 2004. 4
- [12] Uwe Kreibig and Michael Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Number 25 in Springer Series in Materials Science. Springer, Berlin, 2010. OCLC : 846198974. 4
- [13] Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 7 edition, 1996. 5
- [14] D. Chattopadhyay and H. J. Queisser. Electron scattering by ionized impurities in semiconductors. *Reviews of Modern Physics*, 53(4) :745–768, October 1981. 5
- [15] Prashant K. Jain, Kyeong Seok Lee, Ivan H. El-Sayed, and Mostafa A. El-Sayed. Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape,

- and Composition : Applications in Biological Imaging and Biomedicine. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(14) :7238–7248, April 2006. 9, 12, 22
- [16] J Perezjuste, I Pastorizasantos, L Lizmarzan, and P Mulvaney. Gold nanorods : Synthesis, characterization and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(17-18) :1870–1901, September 2005. 10
- [17] Joanna Xiuzhu Xu, Kumudu Siriwardana, Yadong Zhou, Shengli Zou, and Dongmao Zhang. Quantification of Gold Nanoparticle Ultraviolet–Visible Extinction, Absorption, and Scattering Cross-Section Spectra and Scattering Depolarization Spectra : The Effects of Nanoparticle Geometry, Solvent Composition, Ligand Functionalization, and Nanoparticle Aggregation. *Analytical Chemistry*, 90(1) :785–793, January 2018. 10
- [18] Sujit Kumar Ghosh, Sudip Nath, Subrata Kundu, Kunio Esumi, and Tarasankar Pal. Solvent and Ligand Effects on the Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) of Gold Colloids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(37) :13963–13971, September 2004. 10, 15, 16
- [19] Sebastien D. Lounis, Evan L. Runnerstrom, Anna Llordés, and Delia J. Milliron. Defect Chemistry and Plasmon Physics of Colloidal Metal Oxide Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(9) :1564–1574, May 2014. 10, 30
- [20] Marcos M. Alvarez, Joseph T. Khoury, T. Gregory Schaaff, Marat N. Shafigullin, Igor Vezmar, and Robert L. Whetten. Optical Absorption Spectra of Nanocrystal Gold Molecules. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(19) :3706–3712, May 1997. 11
- [21] Luis M. Liz-Marzán. Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles. *Langmuir*, 22(1) :32–41, January 2006. 11
- [22] L. Genzel, T. P. Martin, and U. Kreibig. Dielectric function and plasma resonances of small metal particles. *Zeitschrift fur Physik B Condensed Matter and Quanta*, 21(4) :339–346, December 1975. 11
- [23] G.C. Papavassiliou. Optical properties of small inorganic and organic metal particles. *Progress in Solid State Chemistry*, 12(3-4) :185–271, January 1979. 12
- [24] Colleen L. Nehl and Jason H. Hafner. Shape-dependent plasmon resonances of gold nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 18(21) :2415, 2008. 12
- [25] Huanjun Chen, Xiaoshan Kou, Zhi Yang, Weihai Ni, and Jianfang Wang. Shape- and Size-Dependent Refractive Index Sensitivity of Gold Nanoparticles. *Langmuir*, 24(10) :5233–5237, May 2008. 12
- [26] Stephan Link and Mostafa A. El-Sayed. Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(40) :8410–8426, October 1999. Publisher : American Chemical Society. 12, 13, 42, 64
- [27] R. Gans. Über die Form ultramikroskopischer Goldteilchen. *Annalen der Physik*, 342(5) :881–900, 1912. 13
- [28] Youju Huang and Dong-Hwan Kim. Dark-field microscopy studies of polarization-dependent plasmonic resonance of single gold nanorods : rainbow nanoparticles. *Nanoscale*, 3(8) :3228, 2011. 13, 14
- [29] Frank Wackenhut, Antonio Virgilio Failla, Tina Zuchner, Mathias Steiner, and Alfred J. Meixner. Three-dimensional photoluminescence mapping and emission anisotropy of single gold nanorods. *Applied Physics Letters*, 100(26) :263102, June 2012. 14

- 
- [30] Sylvia Underwood and Paul Mulvaney. Effect of the Solution Refractive Index on the Color of Gold Colloids. *Langmuir*, 10(10) :3427–3430, October 1994. 15
- [31] Glotzer Sharon C. Shape Matters. *Nature*, (481) :450–452, 2012. 15
- [32] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J.R. Krenn, B. Lamprecht, and F.R. Aussenegg. Optical properties of two interacting gold nanoparticles. *Optics Communications*, 220(1-3) :137–141, May 2003. 16, 93
- [33] K.-H. Su, Q.-H. Wei, X. Zhang, J. J. Mock, D. R. Smith, and S. Schultz. Interparticle Coupling Effects on Plasmon Resonances of Nanogold Particles. *Nano Letters*, 3(8) :1087–1090, August 2003. 17
- [34] Prashant K. Jain, Wenyu Huang, and Mostafa A. El-Sayed. On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs : A Plasmon Ruler Equation. *Nano Letters*, 7(7) :2080–2088, July 2007. 17, 97
- [35] Alison M. Funston, Carolina Novo, Tim J. Davis, and Paul Mulvaney. Plasmon Coupling of Gold Nanorods at Short Distances and in Different Geometries. *Nano Letters*, 9(4) :1651–1658, April 2009. 18
- [36] Matthew T. Gole, Zhewen Yin, Michael Cai Wang, Wayne Lin, Ziran Zhou, Juyoung Leem, Satoshi Takekuma, Catherine J. Murphy, and SungWoo Nam. Large scale self-assembly of plasmonic nanoparticles on deformed graphene templates. *Scientific Reports*, 11(1) :12232, December 2021. 18, 19
- [37] Delphine Coursault, Jean-Francois Blach, Johan Grand, Alessandro Coati, Alina Vlad, Bruno Zappone, David Babonneau, Georges Lévi, Nordin Félidj, Bertrand Donnio, Jean-Louis Gallani, Michel Alba, Yves Garreau, Yves Borensztein, Michel Goldmann, and Emmanuelle Lacaze. Tailoring Anisotropic Interactions between Soft Nanospheres Using Dense Arrays of Smectic Liquid Crystal Edge Dislocations. *ACS Nano*, 9(12) :11678–11689, December 2015. 18, 19, 111
- [38] Nathan D. Burrows, Ariane M. Vartanian, Nardine S. Abadeer, Elissa M. Grzincic, Lisa M. Jacob, Wayne Lin, Ji Li, Jordan M. Dennison, Joshua G. Hinman, and Catherine J. Murphy. Anisotropic Nanoparticles and Anisotropic Surface Chemistry. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(4) :632–641, February 2016. 19
- [39] K. K. Caswell, James N. Wilson, Uwe H. F. Bunz, and Catherine J. Murphy. Preferential End-to-End Assembly of Gold Nanorods by Biotin-Streptavidin Connectors. *Journal of the American Chemical Society*, 125(46) :13914–13915, November 2003. 19
- [40] Joshua G. Hinman, Jonathan R. Eller, Wayne Lin, Ji Li, Junheng Li, and Catherine J. Murphy. Oxidation State of Capping Agent Affects Spatial Reactivity on Gold Nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 139(29) :9851–9854, July 2017. Publisher : American Chemical Society. 20
- [41] Zhihong Nie, Daniele Fava, Eugenia Kumacheva, Shan Zou, Gilbert C. Walker, and Michael Rubinstein. Self-assembly of metal–polymer analogues of amphiphilic triblock copolymers. *Nature Materials*, 6(8) :609–614, August 2007. 20
- [42] Jinsheng Liu, Caixia Kan, Yuling Li, Haiying Xu, Yuan Ni, and Daning Shi. Plasmonic Properties of the End-to-End and Side-by-Side Assembled Au Nanorods. *Plasmonics*, 10(1) :117–124, February 2015. 21, 22
- [43] Ryotaro Ozaki, Yoshiki Nagao, Kazunori Kadowaki, and Yutaka Kuwahara. Simulation of spectral properties of bundlelike gold nanorods. *Japanese Journal of Applied Physics*, 55(3S2) :03DD04, March 2016. 23, 88

- [44] P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li, and M. I. Stockman. Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers. *Nano Letters*, 4(5) :899–903, May 2004. 23
- [45] Prashant K. Jain, Susie Eustis, and Mostafa A. El-Sayed. Plasmon Coupling in Nanorod Assemblies : Optical Absorption, Discrete Dipole Approximation Simulation, and Exciton-Coupling Model. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(37) :18243–18253, September 2006. 23
- [46] Carl S. Weisbecker, Margaret V. Merritt, and George M. Whitesides. Molecular Self-Assembly of Aliphatic Thiols on Gold Colloids. *Langmuir*, 12(16) :3763–3772, January 1996. 24
- [47] Cuie Chen, Guangtao Song, Jinsong Ren, and Xiaogang Qu. A simple and sensitive colorimetric pH meter based on DNA conformational switch and gold nanoparticle aggregation. *Chemical Communications*, (46) :6149, 2008. 24
- [48] Sakineh Alizadeh and Zahra Nazari. A review on gold nanoparticles aggregation and its applications. *Journal of Chemical Reviews*, 2(4) :228–242, 2020. 25
- [49] Sujit Kumar Ghosh and Tarasankar Pal. Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles : From Theory to Applications. *Chemical Reviews*, 107(11) :4797–4862, November 2007. Publisher : American Chemical Society. 25
- [50] S. Nie. Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. *Science*, 275(5303) :1102–1106, February 1997. 25
- [51] C.G. Blatchford, J.R. Campbell, and J.A. Creighton. Plasma resonance - enhanced raman scattering by adsorbates on gold colloids : The effects of aggregation. *Surface Science Letters*, 120(2) :A339, August 1982. 25
- [52] Lubin Zhong, Xi Zhou, Shixiong Bao, Yanfeng Shi, Yan Wang, Shimin Hong, Yuancan Huang, Xiang Wang, Zhaoxiong Xie, and Qiqing Zhang. Rational design and SERS properties of side-by-side, end-to-end and end-to-side assemblies of Au nanorods. *Journal of Materials Chemistry*, 21(38) :14448, 2011. 25
- [53] Jeffrey N. Anker, W. Paige Hall, Olga Lyandres, Nilam C. Shah, Jing Zhao, and Richard P. Van Duyne. Biosensing with plasmonic nanosensors. *Nature Materials*, 7(6) :442–453, June 2008. 25
- [54] Jaebeom Lee, Pedro Hernandez, Jungwoo Lee, Alexander O. Govorov, and Nicholas A. Kotov. Exciton-plasmon interactions in molecular spring assemblies of nanowires and wavelength-based protein detection. *Nature Materials*, 6(4) :291–295, April 2007. 25
- [55] Carsten Sonnichsen, Bjorn M. Reinhard, Jan Liphardt, and A. Paul Alivisatos. A molecular ruler based on plasmon coupling of single gold and silver nanoparticles. *Nature Biotechnology*, 23(6) :741–745, June 2005. Bandiera\_abtest : a Cg\_type : Nature Research Journals Number : 6 Primary\_atype : Research Publisher : Nature Publishing Group. 25
- [56] Jaebeom Lee, Alexander O. Govorov, and Nicholas A. Kotov. Nanoparticle Assemblies with Molecular Springs : A Nanoscale Thermometer. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(45) :7439–7442, 2005. \_eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.200501264>. 25
- [57] Yunuen Montelongo, Debabrata Sikdar, Ye Ma, Alastair J. S. McIntosh, Leonora Velleman, Anthony R. Kucernak, Joshua B. Edel, and Alexei A. Kornyshev. Electrotunable nanoplasmonic liquid mirror. *Nature Materials*, 16(11) :1127–1135, November 2017. 26
- [58] M. Zubair Iqbal, Israt Ali, Waheed S. Khan, Xiangdong Kong, and Eithne Dempsey. Reversible self-assembly of gold nanoparticles in response to external stimuli. *Materials & Design*, 205 :109694, July 2021. 26

- [59] Yasuhiro Shiraishi, Eri Shirakawa, Kazuya Tanaka, Hirokatsu Sakamoto, Satoshi Ichikawa, and Takayuki Hirai. Spiropyran-Modified Gold Nanoparticles : Reversible Size Control of Aggregates by UV and Visible Light Irradiations. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(10) :7554–7562, May 2014. 26
- [60] Ehsan Moaseri, Jonathan A. Bollinger, Behzad Changelvaie, Lindsay Johnson, Joseph Schroer, Keith P. Johnston, and Thomas M. Truskett. Reversible Self-Assembly of Glutathione-Coated Gold Nanoparticle Clusters via pH-Tunable Interactions. *Langmuir*, 33(43) :12244–12253, October 2017. 26
- [61] Céline Durand-Gasselín, Nicolas Sanson, and Nicolas Lequeux. Reversible Controlled Assembly of Thermosensitive Polymer-Coated Gold Nanoparticles. *Langmuir*, 27(20) :12329–12335, October 2011. 26
- [62] Siyun Liu, Jiafang Li, and Zhi-Yuan Li. Macroscopic Polarized Emission from Aligned Hybrid Gold Nanorods Embedded in a Polyvinyl Alcohol Film. *Advanced Optical Materials*, 1(3) :227–231, March 2013. 27
- [63] Evan L. Runnerstrom, Amy Bergerud, Ankit Agrawal, Robert W. Johns, Clayton J. Dahlgman, Ajay Singh, Sverre M. Selbach, and Delia J. Milliron. Defect Engineering in Plasmonic Metal Oxide Nanocrystals. *Nano Letters*, 16(5) :3390–3398, May 2016. 29
- [64] Tracy M. Mattox, Amy Bergerud, Ankit Agrawal, and Delia J. Milliron. Influence of Shape on the Surface Plasmon Resonance of Tungsten Bronze Nanocrystals. *Chemistry of Materials*, 26(5) :1779–1784, March 2014. Publisher : American Chemical Society. 29, 32
- [65] G. Buhler, D. Tholmann, and C. Feldmann. One-Pot Synthesis of Highly Conductive Indium Tin Oxide Nanocrystals. *Advanced Materials*, 19(17) :2224–2227, September 2007. 29
- [66] Yixin Zhao, Hongcheng Pan, Yongbing Lou, Xiaofeng Qiu, JunJie Zhu, and Clemens Burda. Plasmonic Cu<sub>2-x</sub>S Nanocrystals : Optical and Structural Properties of Copper-Deficient Copper(I) Sulfides. *Journal of the American Chemical Society*, 131(12) :4253–4261, April 2009. 29
- [67] Ilka Kriegel, Chengyang Jiang, Jessica Rodríguez-Fernández, Richard D. Schaller, Dmitri V. Talapin, Enrico da Como, and Jochen Feldmann. Tuning the Excitonic and Plasmonic Properties of Copper Chalcogenide Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 134(3) :1583–1590, January 2012. 29
- [68] David J. Rowe, Jong Seok Jeong, K. Andre Mkhoyan, and Uwe R. Kortshagen. Phosphorus-Doped Silicon Nanocrystals Exhibiting Mid-Infrared Localized Surface Plasmon Resonance. *Nano Letters*, 13(3) :1317–1322, March 2013. 29
- [69] Ankit Agrawal, Shin Hum Cho, Omid Zandi, Sandeep Ghosh, Robert W. Johns, and Delia J. Milliron. Localized Surface Plasmon Resonance in Semiconductor Nanocrystals. *Chemical Reviews*, 118(6) :3121–3207, March 2018. 30, 32
- [70] Masayuki Kanehara, Hayato Koike, Taizo Yoshinaga, and Toshiharu Teranishi. Indium Tin Oxide Nanoparticles with Compositionally Tunable Surface Plasmon Resonance Frequencies in the Near-IR Region. *Journal of the American Chemical Society*, 131(49) :17736–17737, December 2009. 31
- [71] Sebastien D. Lounis, Evan L. Runnerstrom, Amy Bergerud, Dennis Nordlund, and Delia J. Milliron. Influence of Dopant Distribution on the Plasmonic Properties of Indium Tin Oxide Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 136(19) :7110–7116, May 2014. 30

- [72] Xianzhe Zeng, Yijie Zhou, Shidong Ji, Hongjie Luo, Heliang Yao, Xiao Huang, and Ping Jin. The preparation of a high performance near-infrared shielding  $\text{Cs}_x\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  composite resin coating and research on its optical stability under ultraviolet illumination. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(31) :8050–8060, 2015. 32
- [73] Amelie Heuer-Jungemann, Neus Feliu, Ioanna Bakaimi, Majd Hamaly, Alaaldin Alkilany, Indranath Chakraborty, Atif Masood, Maria F. Casula, Athanasia Kostopoulou, Eunkeu Oh, Kimihiro Susumu, Michael H. Stewart, Igor L. Medintz, Emmanuel Stratakis, Wolfgang J. Parak, and Antonios G. Kanaras. The Role of Ligands in the Chemical Synthesis and Applications of Inorganic Nanoparticles. *Chemical Reviews*, 119(8) :4819–4880, April 2019. 32
- [74] Ankit Agrawal, Ilka Kriegel, and Delia J. Milliron. Shape-Dependent Field Enhancement and Plasmon Resonance of Oxide Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(11) :6227–6238, March 2015. 32
- [75] Enrico Della Gaspera, Anthony S. R. Chesman, Joel van Embden, and Jacek J. Jasieniak. Non-injection Synthesis of Doped Zinc Oxide Plasmonic Nanocrystals. *ACS Nano*, 8(9) :9154–9163, September 2014. Publisher : American Chemical Society. 32
- [76] Su-Wen Hsu, Charles Ngo, and Andrea R. Tao. Tunable and Directional Plasmonic Coupling within Semiconductor Nanodisk Assemblies. *Nano Letters*, 14(5) :2372–2380, May 2014. 32, 34, 35
- [77] Jongwook Kim, Ankit Agrawal, Franziska Krieg, Amy Bergerud, and Delia J. Milliron. The Interplay of Shape and Crystalline Anisotropies in Plasmonic Semiconductor Nanocrystals. *Nano Letters*, 16(6) :3879–3884, June 2016. 33, 41, 42, 43, 51, 63, 134
- [78] Moran Guo, Wing-Cheung Law, Xin Liu, Hongxin Cai, Liwei Liu, Mark T. Swihart, Xihe Zhang, and Paras N. Prasad. Plasmonic Semiconductor Nanocrystals as Chemical Sensors : Pb<sup>2+</sup> Quantitation via Aggregation-Induced Plasmon Resonance Shift. *Plasmonics*, 9(4) :893–898, August 2014. 34
- [79] Shao Qing Lie, Hong Yan Zou, Yong Chang, and Cheng Zhi Huang. Tuning of the near-infrared localized surface plasmon resonance of  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  nanoparticles with lysozyme-induced selective aggregation. *RSC Adv.*, 4(98) :55094–55099, 2014. 34
- [80] Manuel N. Dominguez, Michael P. Howard, Josef M. Maier, Stephanie A. Valenzuela, Zachary M. Sherman, James F. Reuther, Lauren C. Reimnitz, Jiho Kang, Shin Hum Cho, Stephen L. Gibbs, Arjun K. Menta, Deborah L. Zhuang, Aevi van der Stok, Sarah J. Kline, Eric V. Anslyn, Thomas M. Truskett, and Delia J. Milliron. Assembly of Linked Nanocrystal Colloids by Reversible Covalent Bonds. *Chemistry of Materials*, 32(23) :10235–10245, December 2020. Publisher : American Chemical Society. 35
- [81] Wenhua Li, Reza Zamani, Pilar Rivera Gil, Beatriz Pelaz, Maria Ibáñez, Doris Cadavid, Alexey Shavel, Ramon A. Alvarez-Puebla, Wolfgang J. Parak, Jordi Arbiol, and Andreu Cabot. CuTe Nanocrystals : Shape and Size Control, Plasmonic Properties, and Use as SERS Probes and Photothermal Agents. *Journal of the American Chemical Society*, 135(19) :7098–7101, May 2013. 36
- [82] Lisa N. Hutflus and Pavle V. Radovanovic. Controlling the Mechanism of Phase Transformation of Colloidal  $\text{In}_2\text{O}_3$  Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 137(3) :1101–1108, January 2015. Publisher : American Chemical Society. 36
- [83] Alina M. Schimpf, Sebastien D. Lounis, Evan L. Runnerstrom, Delia J. Milliron, and Daniel R. Gamelin. Redox Chemistries and Plasmon Energies of Photodoped  $\text{In}_2\text{O}_3$  and Sn-Doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ITO) Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 137(1) :518–524, January 2015. Publisher : American Chemical Society. 36

- [84] Anna Llordés, Guillermo Garcia, Jaume Gazquez, and Delia J. Milliron. Tunable near-infrared and visible-light transmittance in nanocrystal-in-glass composites. *Nature*, 500(7462) :323–326, August 2013. 36
- [85] Kenji Adachi and Tsuyoshi Asahi. Activation of plasmons and polarons in solar control cesium tungsten bronze and reduced tungsten oxide nanoparticles. *Journal of Materials Research*, pages 1–6, February 2012. 41, 71
- [86] Guanghui Liu, Fandong Kong, Ju Xu, and Ruixing Li. Novel synthesis of 0D, 1D and 2D nano- $\text{Cs}_x\text{WO}_3$  and their tunable optical-thermal response performance. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(30) :10342–10351, 2020. 41
- [87] Arne Magnéli, Artturi I. Virtanen, John Olsen, Artturi I. Virtanen, and Nils Andreas Sorensen. Studies on the Hexagonal Tungsten Bronzes of Potassium, Rubidium, and Cesium. *Acta Chemica Scandinavica*, 7 :315–324, 1953. 41
- [88] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society*, 115(19) :8706–8715, September 1993. 41
- [89] Thomas R. Gordon, Matteo Cargnello, Taejong Paik, Filippo Mangolini, Ralph T. Weber, Paolo Fornasiero, and Christopher B. Murray. Nonaqueous Synthesis of  $\text{TiO}_2$  Nanocrystals Using  $\text{TiF}_4$  to Engineer Morphology, Oxygen Vacancy Concentration, and Photocatalytic Activity. *Journal of the American Chemical Society*, 134(15) :6751–6761, April 2012. 50
- [90] Jongwook Kim, Gary K. Ong, Yang Wang, Gabriel LeBlanc, Teresa E. Williams, Tracy M. Mattox, Brett A. Helms, and Delia J. Milliron. Nanocomposite Architecture for Rapid, Spectrally-Selective Electrochromic Modulation of Solar Transmittance. *Nano Letters*, 15(8) :5574–5579, August 2015. 51
- [91] Xiao Liang, Chongshen Guo, Mei Chen, Shumeng Guo, Lanying Zhang, Fasheng Li, Shaojun Guo, and Huai Yang. A roll-to-roll process for multi-responsive soft-matter composite films containing  $\text{Cs}_x\text{WO}_3$  nanorods for energy-efficient smart window applications. *Nanoscale Horiz.*, 2(6) :319–325, 2017. 52
- [92] Jianhua Liu, Jianguo Han, Zhichen Kang, Reza Golamaully, Nannan Xu, Hongpeng Li, and Xueli Han. In vivo near-infrared photothermal therapy and computed tomography imaging of cancer cells using novel tungsten-based theranostic probe. *Nanoscale*, 6(11) :5770, 2014. 53
- [93] Zhiguo Zhou, Bin Kong, Chao Yu, Xiangyang Shi, Mingwei Wang, Wei Liu, Yanan Sun, Yingjian Zhang, Hong Yang, and Shiping Yang. Tungsten Oxide Nanorods : An Efficient Nanoplatform for Tumor CT Imaging and Photothermal Therapy. *Scientific Reports*, 4(1), May 2015. 53
- [94] Chongshen Guo, Shu Yin, Haijun Yu, Shaoqin Liu, Qiang Dong, Takehiro Goto, Zhiwen Zhang, Yaping Li, and Tsugio Sato. Photothermal ablation cancer therapy using homogeneous  $\text{Cs}_x\text{WO}_3$  nanorods with broad near-infra-red absorption. *Nanoscale*, 5(14) :6469, 2013. 53
- [95] Carola Barrera, Adriana P. Herrera, Nayla Bezares, Estevão Fachini, Roberto Olayo-Valles, Juan P. Hinstroza, and Carlos Rinaldi. Effect of poly(ethylene oxide)-silane graft molecular weight on the colloidal properties of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, 377(1) :40–50, July 2012. 53
- [96] Mika Okada, Katsushi Ono, Satoshi Yoshio, Hideaki Fukuyama, and Kenji Adachi. Oxygen vacancies and pseudo Jahn-Teller destabilization in cesium-doped hexagonal tungsten bronzes. *Journal of the American Ceramic Society*, 102(9) :5386–5400, September 2019. 54

- [97] Elisabetta Finocchio, Cinzia Cristiani, Giovanni Dotelli, Paola Gallo Stampino, and Luca Zampori. Thermal evolution of PEG-based and BRIJ-based hybrid organo-inorganic materials. FT-IR studies. *Vibrational Spectroscopy*, 71 :47–56, March 2014. 54
- [98] Kerong Deng, Zhiyao Hou, Xiaoran Deng, Piaoping Yang, Chunxia Li, and Jun Lin. Enhanced Antitumor Efficacy by 808 nm Laser-Induced Synergistic Photothermal and Photodynamic Therapy Based on a Indocyanine-Green-Attached  $W_{18}O_{49}$  Nanostructure. *Advanced Functional Materials*, 25(47) :7280–7290, December 2015. 57
- [99] Dimitris E. Katsoulis and John R. Keryk. Silicone-Polyoxometalate (SiPOM) Hybrid Compounds. *MRS Proceedings*, 435 :589, January 1996. 58
- [100] Muhammad Imran, Palvasha Ijaz, Luca Goldoni, Daniela Maggioni, Urko Petralanda, Mirko Prato, Guilherme Almeida, Ivan Infante, and Liberato Manna. Simultaneous Cationic and Anionic Ligand Exchange For Colloidally Stable  $CsPbBr_3$  Nanocrystals. *ACS Energy Letters*, 4(4) :819–824, April 2019. 59
- [101] A Hussin, R Gruehn', and C H Ritscher'. Crys'\_\_algrowth of alkali metal tungsten bronzes  $M_3WO_3$  ( $M = K, Rb, Cs$ ), and their optical properties. page 11. 63, 99
- [102] Anna Samoc. Dispersion of refractive properties of solvents : Chloroform, toluene, benzene, and carbon disulfide in ultraviolet, visible, and near-infrared. *Journal of Applied Physics*, 94(9) :6167–6174, November 2003. 63
- [103] Jyoti N. Nayak, Mrityunjaya I. Aralaguppi, Udaya S. Toti, and Tejraj M. Aminabhavi. Density, Viscosity, Refractive Index, and Speed of Sound in the Binary Mixtures of Tri-n-butylamine + Triethylamine, + Tetrahydrofuran, + Tetradecane, + Tetrachloroethylene, + Pyridine, or + Trichloroethylene at (298.15, 303.15, and 308.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48(6) :1483–1488, November 2003. Publisher : American Chemical Society. 63
- [104] Corey M. Staller, Stephen L. Gibbs, Camila A. Saez Cabezas, and Delia J. Milliron. Quantitative Analysis of Extinction Coefficients of Tin-Doped Indium Oxide Nanocrystal Ensembles. *Nano Letters*, 19(11) :8149–8154, November 2019. Publisher : American Chemical Society. 68, 72, 73
- [105] Brandon M. Crockett, Adam W. Jansons, Kristopher M. Koskela, Darren W. Johnson, and James E. Hutchison. Radial Dopant Placement for Tuning Plasmonic Properties in Metal Oxide Nanocrystals. *ACS nano*, 11(8) :7719–7728, August 2017. 68
- [106] Robert W. Johns, Michelle A. Blemker, Michael S. Azzaro, Sungyeon Heo, Evan L. Runnerstrom, Delia J. Milliron, and Sean T. Roberts. Charge carrier concentration dependence of ultrafast plasmonic relaxation in conducting metal oxide nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(23) :5757–5763, 2017. 71
- [107] Christopher J. Orendorff and Catherine J. Murphy. Quantitation of Metal Content in the Silver-Assisted Growth of Gold Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(9) :3990–3994, March 2006. 72, 73
- [108] Xianguang Ding, Dongdong Fu, Ye Kuang, Yu Zou, Xiuzhu Yang, Liangzhu Feng, Xia Sun, Haiyan Wu, and Jiang Jiang. Seeded Growth of  $Cu_{2-x}Se$  Nanocrystals and Their Size-Dependent Phototherapeutic Effect. *ACS Applied Nano Materials*, 1(7) :3303–3311, July 2018. 72, 73
- [109] Yanbin Li, William Huang, Yuzhang Li, Wah Chiu, and Yi Cui. Opportunities for Cryogenic Electron Microscopy in Materials Science and Nanoscience. *ACS Nano*, July 2020. 90

- 
- [110] I. E. Dzyaloshinskii, E. M. Lifshitz, and Lev P. Pitaevskii. GENERAL THEORY OF VAN DER WAALS' FORCES. *Soviet Physics Uspekhi*, 4(2) :153, February 1961. Publisher : IOP Publishing. 99, 133
- [111] Ivan Dozov, Claire Goldmann, Patrick Davidson, and Benjamin Abécassis. Probing permanent dipoles in cdse nanoplatelets with transient electric birefringence. *Nanoscale*, 12 :11040–11054, 2020. 103
- [112] Delphine Coursault, Johan Grand, Bruno Zappone, Habib Ayeb, Georges Lévi, Nordin Félidj, and Emmanuelle Lacaze. Linear Self-Assembly of Nanoparticles Within Liquid Crystal Defect Arrays. *Advanced Materials*, 24(11) :1461–1465, March 2012. 105, 111
- [113] C. W. Oseen. The theory of liquid crystals. *Transactions of the Faraday Society*, 29(140) :883–899, January 1933. Publisher : The Royal Society of Chemistry. 108
- [114] F. C. Frank. I. Liquid crystals. On the theory of liquid crystals. *Discussions of the Faraday Society*, 25(0) :19–28, January 1958. Publisher : The Royal Society of Chemistry. 108
- [115] Bruno Zappone and Emmanuelle Lacaze. Surface-frustrated periodic textures of smectic-A liquid crystals on crystalline surfaces. *Physical Review E*, 78(6) :061704, December 2008. 109
- [116] Jean-Philippe Michel, Emmanuelle Lacaze, Michel Goldmann, Marc Gailhanou, Marc de Boissieu, and Michel Alba. Structure of Smectic Defect Cores : X-Ray Study of 8CB Liquid Crystal Ultrathin Films. *Physical Review Letters*, 96(2) :027803, January 2006. 109
- [117] Giuseppe Boniello, Victoria Vilchez, Emmanuel Garre, and Frédéric Mondiot. Making Smectic Defect Patterns Electrically Reversible and Dynamically Tunable Using In Situ Polymer-Templated Nematic Liquid Crystals. *Macromolecular Rapid Communications*, 42(11) :2100087, June 2021. 109, 113
- [118] Yun Ho Kim, Dong Ki Yoon, Hyeon Su Jeong, Oleg D. Lavrentovich, and Hee-Tae Jung. Smectic Liquid Crystal Defects for Self-Assembling of Building Blocks and Their Lithographic Applications. *Advanced Functional Materials*, 21(4) :610–627, February 2011. 109
- [119] Torsten Hegmann, Hao Qi, and Vanessa M. Marx. Nanoparticles in Liquid Crystals : Synthesis, Self-Assembly, Defect Formation and Potential Applications. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 17(3) :483–508, June 2007. 110
- [120] Christophe Blanc, Delphine Coursault, and Emmanuelle Lacaze. Ordering nano- and microparticles assemblies with liquid crystals. *Liquid Crystals Reviews*, 1(2) :83–109, December 2013. 110
- [121] J. C. Loudet, P. Barois, P. Auroy, P. Keller, H. Richard, and P. Poulin. Colloidal Structures from Bulk Demixing in Liquid Crystals. *Langmuir*, 20(26) :11336–11347, December 2004. 110
- [122] Philippe Poulin, Holger Stark, T. C. Lubensky, and D. A. Weitz. Novel Colloidal Interactions in Anisotropic Fluids. *Science*, 275(5307) :1770–1773, March 1997. 110
- [123] A. V. Ryzhkova and I. Mušević. Particle size effects on nanocolloidal interactions in nematic liquid crystals. *Physical Review E*, 87(3), March 2013. 110
- [124] David Pires, Jean-Baptiste Fleury, and Yves Galerne. Colloid Particles in the Interaction Field of a Disclination Line in a Nematic Phase. *Physical Review Letters*, 98(24) :247801, June 2007. 111
- [125] Dong Ki Yoon, M. C. Choi, Yun Ho Kim, Mahn Won Kim, Oleg D. Lavrentovich, and Hee-Tae Jung. Internal structure visualization and lithographic use of periodic toroidal holes in liquid crystals. *Nature Materials*, 6(11) :866–870, November 2007. 111

- [126] Jong Min Ok, Yun Ho Kim, Tae Yong Lee, Hae-Wook Yoo, Kiok Kwon, Woo-Bin Jung, Shin-Hyun Kim, and Hee-Tae Jung. Controlling Smectic Liquid Crystal Defect Patterns by Physical Stamping-Assisted Domain Separation and Their Use as Templates for Quantum Dot Cluster Arrays. *Langmuir*, 32(50) :13418–13426, December 2016. 111, 113
- [127] Syou-P'heng Do, Amine Missaoui, Alessandro Coati, Andrea Resta, Nicolas Goubet, Sébastien Royer, Geraldine Guida, Emrick Briand, Emmanuel Lhuillier, Yves Garreau, David Babonneau, Michel Goldmann, Doru Constantin, Bernard Crosset, Bruno Gallas, and Emmanuelle Lacaze. Interactions Between Topological Defects and Nanoparticles. *Frontiers in Physics*, 7, 2020. Publisher : Frontiers. 111
- [128] Syou-P'heng Do, Amine Missaoui, Alessandro Coati, Delphine Coursault, Haifa Jeridi, Andrea Resta, Nicolas Goubet, Michal M. Wojcik, Arnaud Choux, Sébastien Royer, Emrick Briand, Bertrand Donnio, Jean Louis Gallani, Brigitte Pansu, Emmanuel Lhuillier, Yves Garreau, David Babonneau, Michel Goldmann, Doru Constantin, Bruno Gallas, Bernard Crosset, and Emmanuelle Lacaze. From Chains to Monolayers : Nanoparticle Assembly Driven by Smectic Topological Defects. *Nano Letters*, 20(3) :1598–1606, March 2020. 111
- [129] Jonathan Milette, Sabrina Relaix, Cyrille Lavigne, Violeta Toader, Stephen J. Cowling, Isabel M. Saez, R. Bruce Lennox, John W. Goodby, and Linda Reven. Reversible long-range patterning of gold nanoparticles by smectic liquid crystals. *Soft Matter*, 8(24) :6593, 2012. 112, 113, 130, 159
- [130] Elaine Lee, Yu Xia, Robert C. Ferrier, Hye-Na Kim, Mohamed A. Gharbi, Kathleen J. Stebe, Randall D. Kamien, Russell J. Composto, and Shu Yang. Fine Golden Rings : Tunable Surface Plasmon Resonance from Assembled Nanorods in Topological Defects of Liquid Crystals. *Advanced Materials*, 28(14) :2731–2736, April 2016. 112, 130
- [131] Hao Qi and Torsten Hegmann. Multiple Alignment Modes for Nematic Liquid Crystals Doped with Alkylthiol-Capped Gold Nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1(8) :1731–1738, August 2009. Publisher : American Chemical Society. 116
- [132] Olivier Mondain-Monval. Freeze fracture TEM investigations in liquid crystals. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 10(5-6) :250–255, December 2005. 124
- [133] H. C. Hamaker. The London—van der Waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4(10) :1058–1072, October 1937. 133
- [134] David A. Walker, Bartłomiej Kowalczyk, Monica Olvera de la Cruz, and Bartosz A. Grzybowski. Electrostatics at the nanoscale. *Nanoscale*, 3(4) :1316–1344, 2011. 134
- [135] Elena V. Shevchenko, Dmitri V. Talapin, Nicholas A. Kotov, Stephen O'Brien, and Christopher B. Murray. Structural diversity in binary nanoparticle superlattices. *Nature*, 439(7072) :55–59, January 2006. 134
- [136] Ian D. Morrison. Electrical charges in nonaqueous media. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 71(1) :1–37, May 1993. 134
- [137] Johannes Lyklema. Principles of interactions in non-aqueous electrolyte solutions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 18(2) :116–128, April 2013. 134
- [138] M. F. Hsu, E. R. Dufresne, and D. A. Weitz. Charge Stabilization in Nonpolar Solvents. *Langmuir*, 21(11) :4881–4887, May 2005. 134
- [139] Dmitri V. Talapin, Elena V. Shevchenko, Christopher B. Murray, Alexey V. Titov, and Petr Kral. Dipole-dipole interactions in nanoparticle superlattices. *Nano Letters*, 7(5) :1213–1219, May 2007. 134
- [140] Lewis Dee Muhlestein. Electrical properties of metallic sodium tungsten bronze. page 119. 134

- [141] T. G. Mason. Osmotically driven shape-dependent colloidal separations. *Physical Review E*, 66(6) :060402, December 2002. 134
- [142] Dmitry Baranov, Angela Fiore, Marijn van Huis, Cinzia Giannini, Andrea Falqui, Ugo Lafont, Henny Zandbergen, Marco Zanella, Roberto Cingolani, and Liberato Manna. Assembly of Colloidal Semiconductor Nanorods in Solution by Depletion Attraction. *Nano Letters*, 10(2) :743–749, February 2010. 135
- [143] F. Th. Hesselink, A. Vrij, and J. Th. G. Overbeek. Theory of the stabilization of dispersions by adsorbed macromolecules. II. Interaction between two flat particles. *The Journal of Physical Chemistry*, 75(14) :2094–2103, July 1971. 135
- [144] Matthew R. Jones, Robert J. Macfarlane, Andrew E. Prigodich, Pinal C. Patel, and Chad A. Mirkin. Nanoparticle Shape Anisotropy Dictates the Collective Behavior of Surface-Bound Ligands. *Journal of the American Chemical Society*, 133(46) :18865–18869, November 2011. 135
- [145] Jaeup U. Kim and Mark W. Matsen. Interaction between Polymer-Grafted Particles. *Macromolecules*, 41(12) :4435–4443, June 2008. 135
- [146] Eran Rabani and S. A. Egorov. Solvophobic and Solvophilic Effects on the Potential of Mean Force between Two Nanoparticles in Binary Mixtures. *Nano Letters*, 2(1) :69–72, January 2002. 135
- [147] Asaph Widmer-Cooper and Phillip L. Geissler. Ligand-Mediated Interactions between Nanoscale Surfaces Depend Sensitively and Nonlinearly on Temperature, Facet Dimensions, and Ligand Coverage. *ACS Nano*, 10(2) :1877–1887, February 2016. 136
- [148] Thomas Kister, Debora Monego, Paul Mulvaney, Asaph Widmer-Cooper, and Tobias Kraus. Colloidal Stability of Apolar Nanoparticles : The Role of Particle Size and Ligand Shell Structure. *ACS Nano*, 12(6) :5969–5977, June 2018. 136
- [149] Yu Yang, Haiyan Qin, Maowei Jiang, Long Lin, Tao Fu, Xingliang Dai, Zhenxing Zhang, Yuan Niu, Hujia Cao, Yizheng Jin, Fei Zhao, and Xiaogang Peng. Entropic Ligands for Nanocrystals : From Unexpected Solution Properties to Outstanding Processability. *Nano Letters*, 16(4) :2133–2138, April 2016. 136
- [150] C. A. Silvera Batista, R. G. Larson, and N. A. Kotov. Nonadditivity of nanoparticle interactions. *Science*, 350(6257) :1242477–1242477, October 2015. 136
- [151] Kwangyeol Lee, Won Seok Seo, and Joon T. Park. Synthesis and Optical Properties of Colloidal Tungsten Oxide Nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 125(12) :3408–3409, March 2003. 138
- [152] Martin Schmid, Hans-Peter Steinruck, and J. Michael Gottfried. A new asymmetric Pseudo-Voigt function for more efficient fitting of XPS lines. *Surface and Interface Analysis*, 46(8) :505–511, 2014. \_eprint : <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/sia.5521>. 147
- [153] Shin Hum Cho, Kevin M. Roccapiore, Chandriker Kavir Dass, Sandeep Ghosh, Junho Choi, Jungchul Noh, Lauren C. Reimnitz, Sungyeon Heo, Kihoon Kim, Karen Xie, Brian A. Korgel, Xiaoqin Li, Joshua R. Hendrickson, Jordan A. Hachtel, and Delia J. Milliron. Spectrally tunable infrared plasmonic F,Sn :In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystal cubes. *The Journal of Chemical Physics*, 152(1) :014709, January 2020. Publisher : AIP Publishing LLC AIP Publishing. 147
- [154] N. C. Popa. The (hkl) Dependence of Diffraction-Line Broadening Caused by Strain and Size for all Laue Groups in Rietveld Refinement. *Journal of Applied Crystallography*,

- 31(2) :176–180, April 1998. Number : 2 Publisher : International Union of Crystallography. 147
- [155] Vincent Racht, Khalid Lahlil, Mathieu Bérard, Thierry Gacoin, and Jean-Pierre Boilot. Coupling of Liquid Crystals to Silica Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 129(30) :9274–9275, August 2007. 159

**Titre :** Synthèse de nanocristaux plasmoniques et manipulation par des cristaux liquides

**Mots clés :** Résonance Plasmonique de Surface, Couplage, Nanocristaux, Stabilité Colloïdale, Cristaux Liquides

**Résumé :**

Les nanoparticules plasmoniques métalliques ont des propriétés d'extinction de la lumière fascinantes qui dépendent de nombreux paramètres : taille, forme et nature chimique des particules, ainsi que du milieu environnant. L'étude de ces systèmes absorbant principalement dans le domaine visible a permis le développement d'applications dans des domaines variés tel que la catalyse, les applications biomédicales, ou encore pour la fabrication de capteurs. Les progrès récents en synthèse colloïdale ont permis l'émergence de nouveaux types de matériaux plasmoniques : les semi-conducteurs fortement dopés (SC). Leur densité de porteur de charge inférieure aux métaux permet d'étendre la gamme d'absorption au domaine infra-rouge (IR). Même s'il existe de nombreuses similitudes entre métaux et semi-conducteurs, les études sur l'effet de l'assemblage sur les propriétés optiques des SC restent très limitées. Nous synthétisons des nanoparticules cristallines de bronze de tungstène aux propriétés d'absorption anisotropes dépendantes du rapport d'aspect des particules. Les nanoparticules synthétisées montrent un pouvoir absorbant comparable aux nanoparticules métalliques et davantage adapté à l'ab-

sorption sélective des IR émis par le soleil tout en gardant une bonne transparence dans le domaine visible. Elles sont donc prometteuses pour des applications solaires. L'intégration de ces nanoparticules dans un dispositif nécessitant une approche ascendante, nous cherchons à comprendre quel est l'impact de l'assemblage des nanoparticules sur leurs propriétés optiques. En modifiant la chimie de surface des particules en solution, nous avons été capable de montrer que les propriétés optiques de particules isolées diffèrent de celles d'amas organisés ou encore d'agglomérats de particules aléatoirement orientées. Finalement nous cherchons à tirer profit de ces variations en intégrant les particules à une matrice cristalline capable d'organiser ou non les colloïdes en fonction de la température. En formulant ce composite avec soin, il a été possible de varier l'état d'agrégation des particules et donc l'absorption dans IR de manière réversible avec la température. Ces travaux améliorent la compréhension des propriétés optiques des semi-conducteurs plasmoniques. Ils ouvrent également la voie au développement de vitrages actifs dont l'absorption des IR varie avec la température.

**Title :** Plasmonic nanocrystals synthesis and manipulation by liquid crystals

**Keywords :** Localized Surface Plasmon Resonance, Coupling, Nanocrystals, Colloidal Stability, Liquid Crystals

**Abstract :** Metallic plasmonic nanoparticles have fascinating light extinction properties that depend on many parameters: size, shape, particles' chemical nature, as well as the surrounding medium. Studies on this system absorbing mainly in the visible range has led to applications in various fields such as catalysis, biological applications, or sensors. Recent advances in colloidal synthesis have allowed the emergence of new types of plasmonic materials: highly doped semiconductors (SC). Their charge carrier density is lower than metals extending the absorption range to the infrared (IR) region. Even if there are many similarities between metals and semiconductors, studies on the effect of assembly on the optical properties of SCs are still very limited. We have synthesized anisotropic crystalline tungsten bronze nanoparticles with anisotropic absorption properties modulated through the aspect ratio. The synthesized nanoparticles show an absorbing power comparable to metals and selectively absorb infra-red emitted by the sun while main-

taining a good transparency in visible wavelengths. Therefore it is a promising candidate for solar shielding applications. Since the integration of these nanoparticles in a device requires a bottom-up approach, we tried to understand the impact of nanoparticle assembly on their optical properties. By modifying the surface chemistry in solution, we have been able to show that the optical properties of isolated particles differ from those of organized assemblies or agglomerates of randomly oriented particles. Finally we seek to take advantage of these variations by integrating the particles into a liquid crystal matrix capable of organizing or not the colloids as a function of temperature. By changing the temperature we found that it is possible to modify, in a reversible way, the aggregation state and thus the IR absorption. This work improves the understanding of the optical properties of plasmonic semiconductors. It also paves the way for the development of thermo-active device in IR wavelength.

