



CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

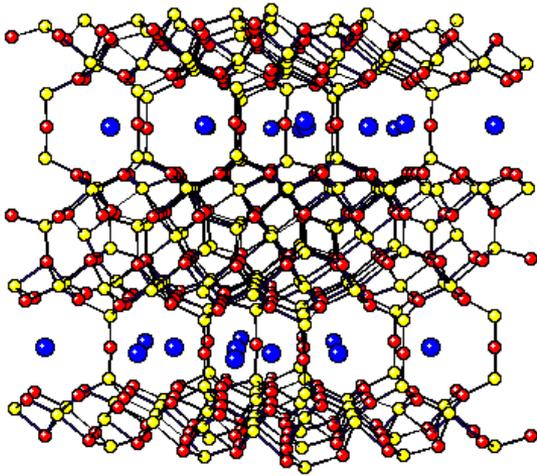


Matériaux nanostructurés : chimie douce et chimie du solide

Thierry Gacoin
Groupe de Chimie du Solide,
Laboratoire de physique de la Matière Condensée
UMR 7643 CNRS – Ecole Polytechnique
Palaiseau

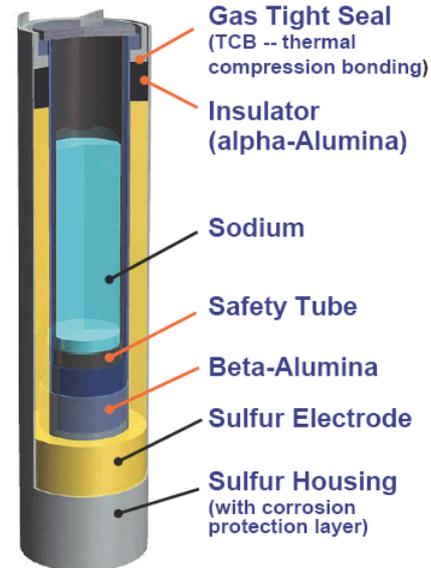
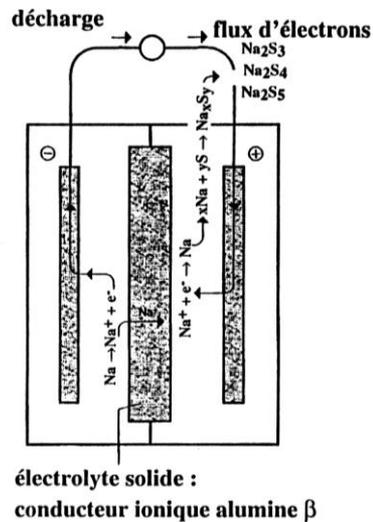
ANF 2015 CHIMIE DU SOLIDE
23-25 Novembre, Caen

De la chimie de l'état solide à la chimie douce : l'alumine- β



Alumine- β '' - années 1970
Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide
J. Théry, D. Briançon, R. Collongues, ENSCP

Conduction ionique – électrolyte solide



De l'alumine β'' à la « chimie douce » au LPMC

β'' -alumina



phase transitions

Distorsions

glasses



Sol-Gel
synthesis

Ionic Superconductors of β -Alumina Type

R. Collongues, J-P. Boilot, P. Colomban, A. Kahn, J. Thery

Revue Intern. des Hautes Températures et des réfractaires 16 (2): 125-132 1979

Crystal Structure of the true NASICON - $\text{Na}_3\text{ZrSi}_2\text{PO}_{12}$

J-P. Boilot, G. Collin, P. Colomban

Materials Research Bulletin 22 (5): 669-676 (1987)

NASICON - Amorphous to Crystalline Compounds

J-P. Boilot, P. Colomban, G. Collin

Solid State Ionics 18-9: 974-980 (1986)

Formation of Superionic Gels and Glasses by low-temperature Chemical Polymerization

J-P. Boilot, P. Colomban, N. Blanchard

Solid State Ionics 9-10 639-643 (1983)

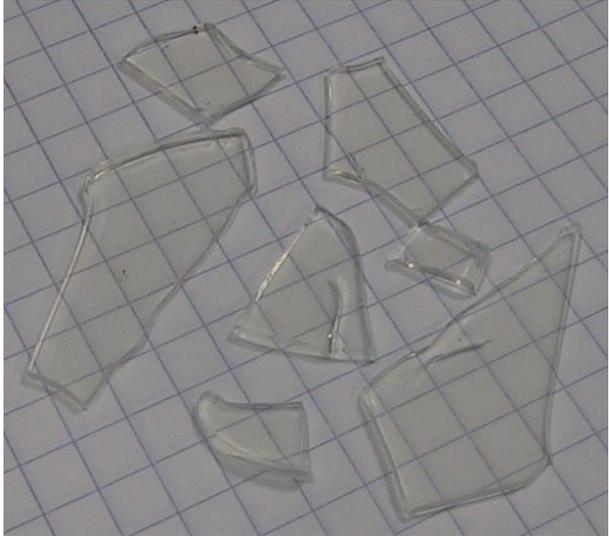
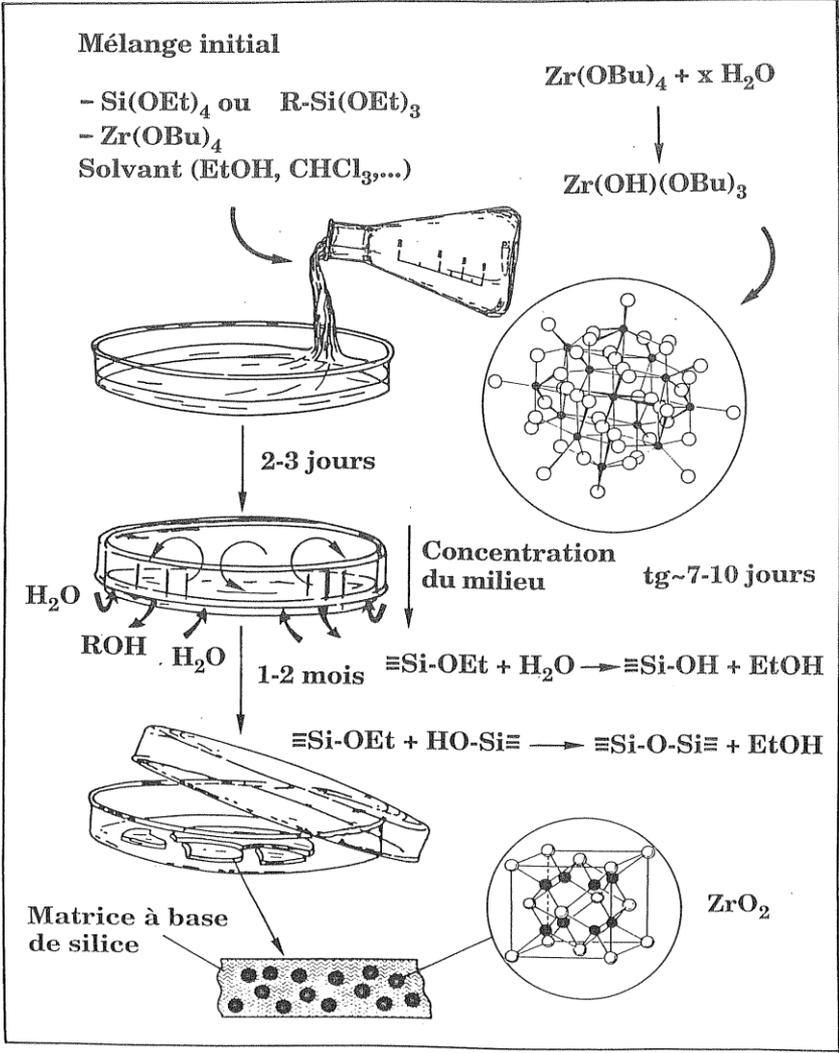
"The heat treatment of the gels leads, after removal of volatile siloxanes, to transparent glass ceramics with a molar composition of about $92\%\text{Al}_2\text{O}_3$ - $8\%\text{SiO}_2$ "

NMR Study of the Sol-Gel Polymerization

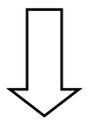
J-C. Pouxviel, J-P. Boilot, J-C. Beloeil, J-Y. Lallemand

Journal of Non-Crystalline Solids 89 (3): 345-360 (1987)

Matrice « Zr-O-Si »



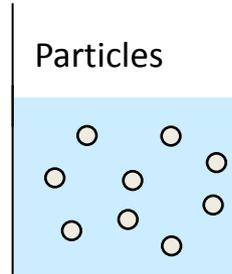
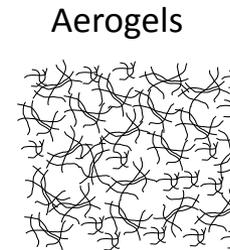
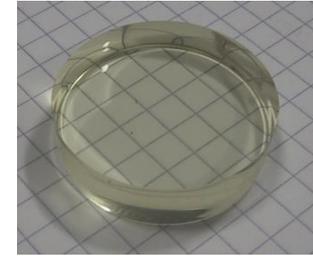
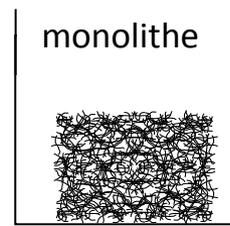
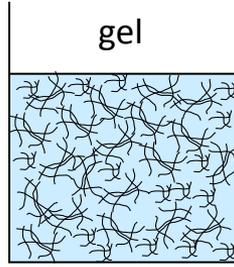
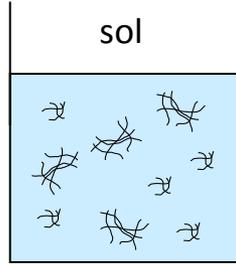
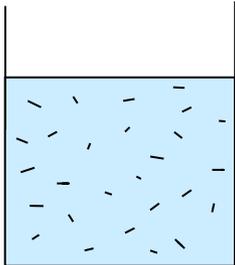
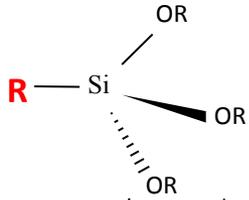
transparent,
inorganique, à base de silice
Élaboré à température ambiante



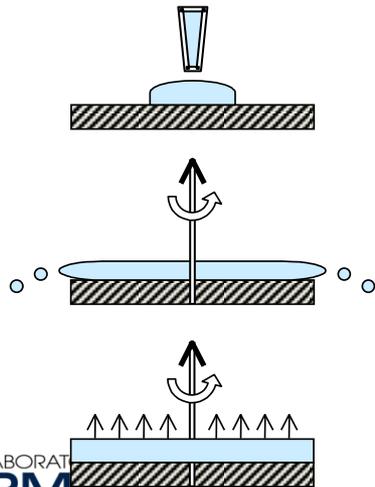
Matériaux innovants pour l'optique ?

Un composé emblématique : la silice sol-gel

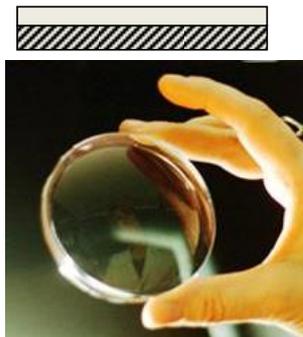
Silicon alkoxide or silicate



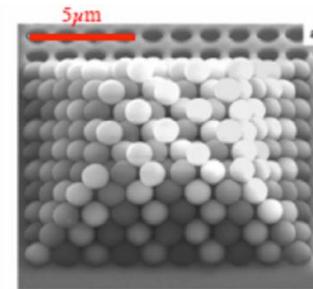
Spin-coating



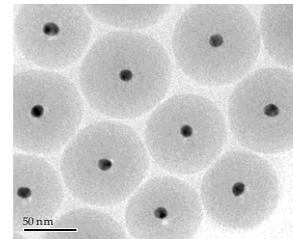
Thin films



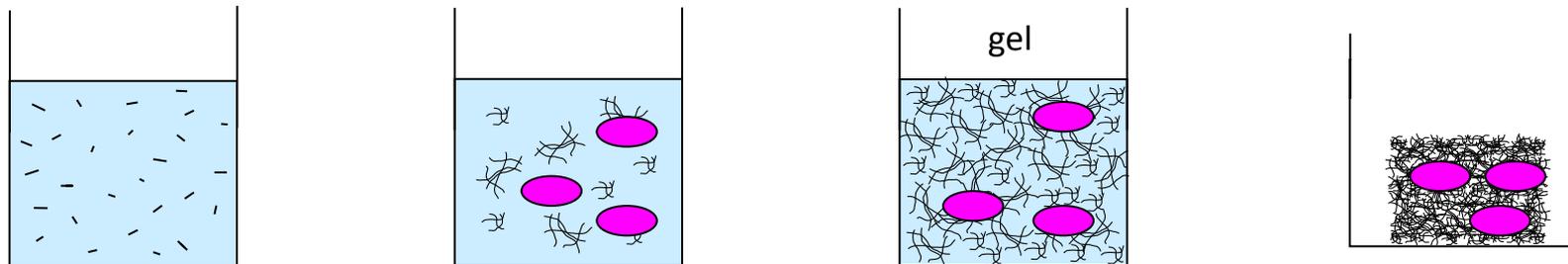
Opals



core/shell

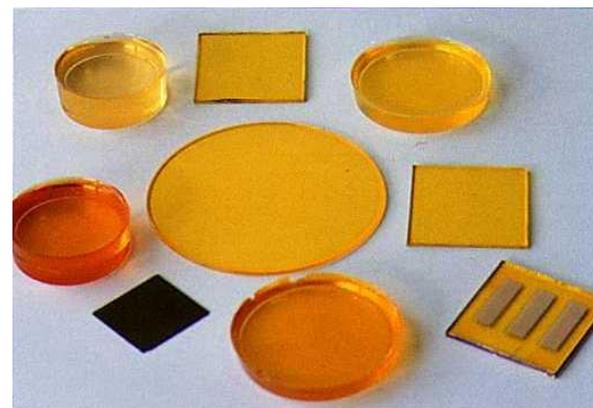
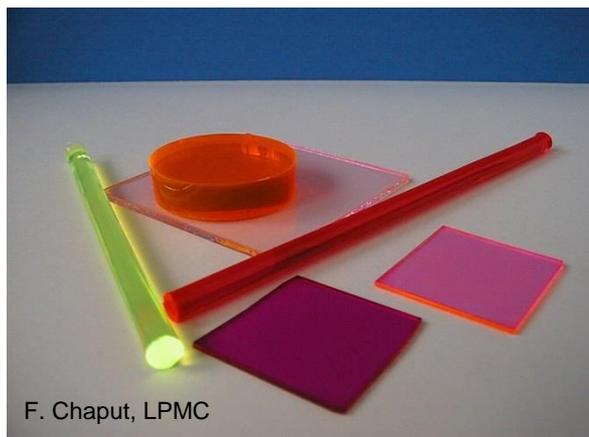


Matrice « hôte »



Molécules

Nanoparticules

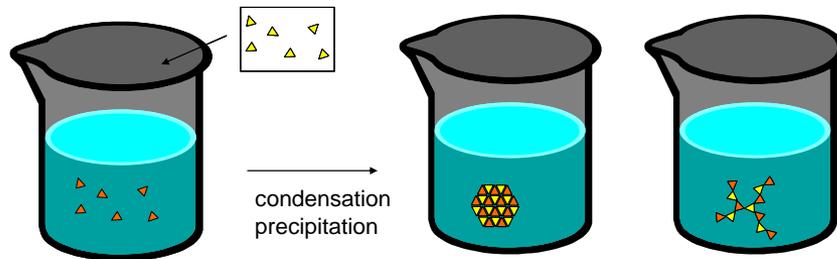


La problématique et les techniques

Problématique générale :

élaborer des matériaux pour étudier des relations structures/propriétés

- jouer sur des paramètres de microstructure dans la **gamme nanométrique**
- associer des matériaux variés à l'échelle nanométrique
matériaux hybrides : organique/inorganique
métal/oxyde
- Mettre en œuvre des procédés de **mise en forme** spécifiques

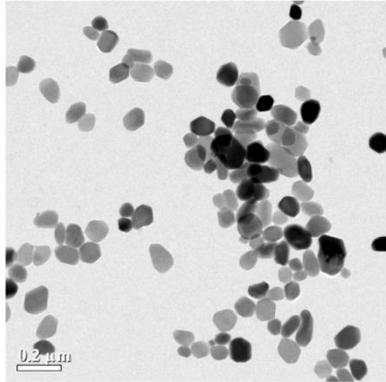


Les techniques :

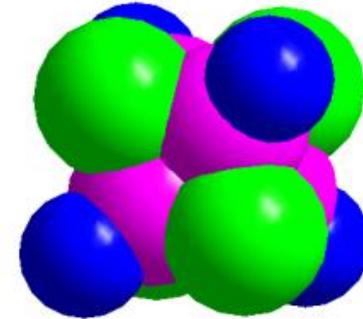
- la chimie douce pour créer des architectures nanométriques
nanoparticules solides amorphes/poreux
- Les procédés de mise en forme : spin, dip, spray, ink-jet...
- les techniques de caractérisations structurales et spectroscopiques
- La mesure de propriétés physiques (optique/magnétisme)

Nano-objets

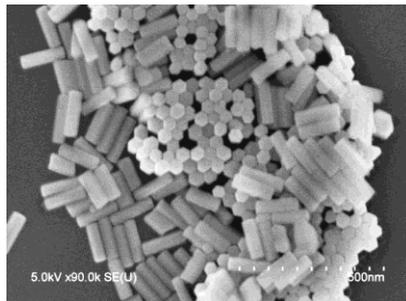
Oxydes luminescents



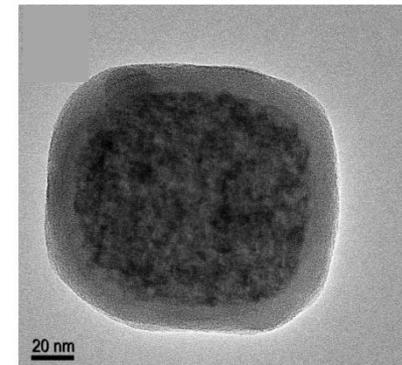
Clusters de métaux de transition



nanobâtonnets



Hétérostructures piezomagnétique/photostrictives



Nanoparticules luminescentes

- Propriétés optiques; sondes locale d'environnement
- Oxydes dopés terres rares (luminophores, propriétés des éléments f)
- Diamant / KTiOPO_4



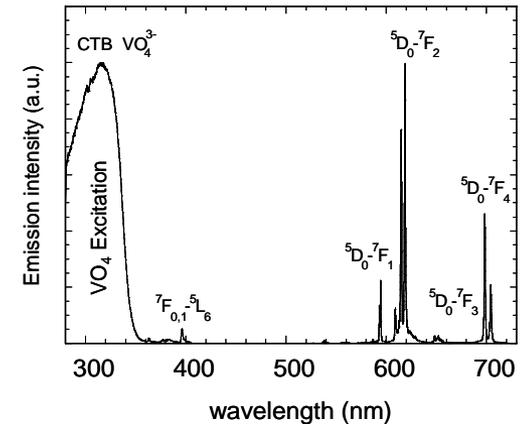
$\text{YVO}_4:\text{Eu}$



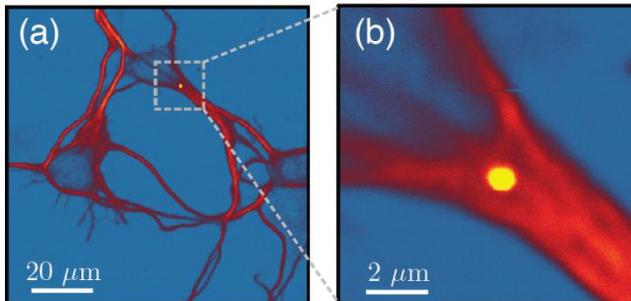
$\text{LaPO}_4:\text{Eu-Ce-Tb}$



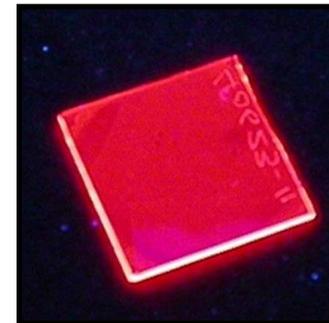
YAG:Ce



Sondes pour la biologie

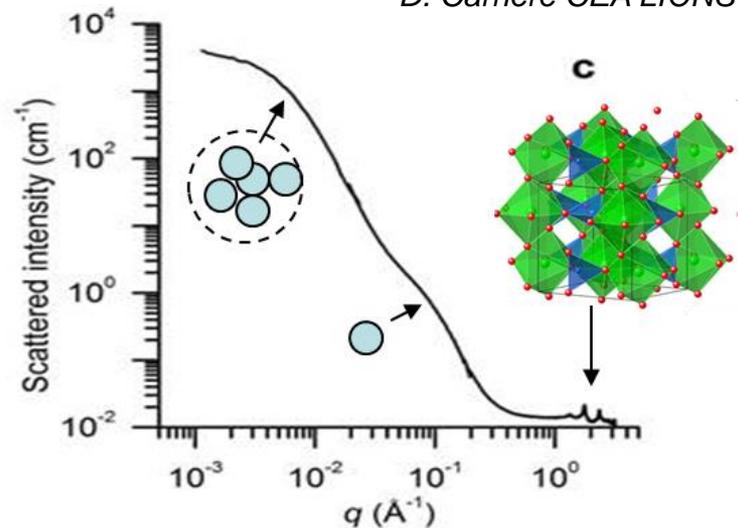
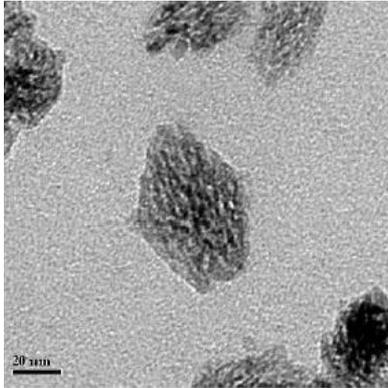


Couches minces



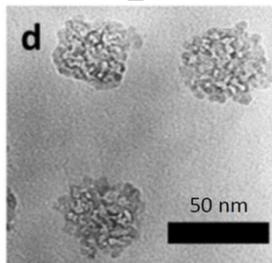
Contrôle de microstructure/cristallinité

D. Carrière CEA LIONS - SOLEIL

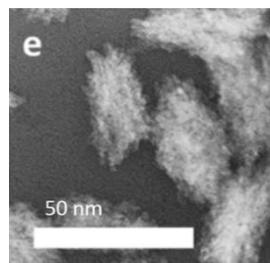


- cristallinité des particules d'oxydes (défauts, porosité)
- limite la compréhension des effets de taille et l'optimisation des propriétés
- Compréhension des processus de formation du solide (ANR Diamons)

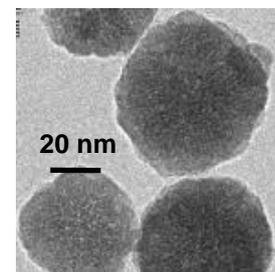
TiO₂



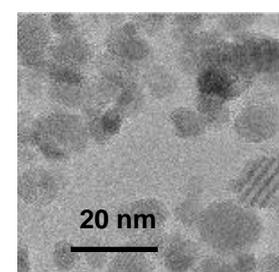
ZrO₂



YAG:Ce

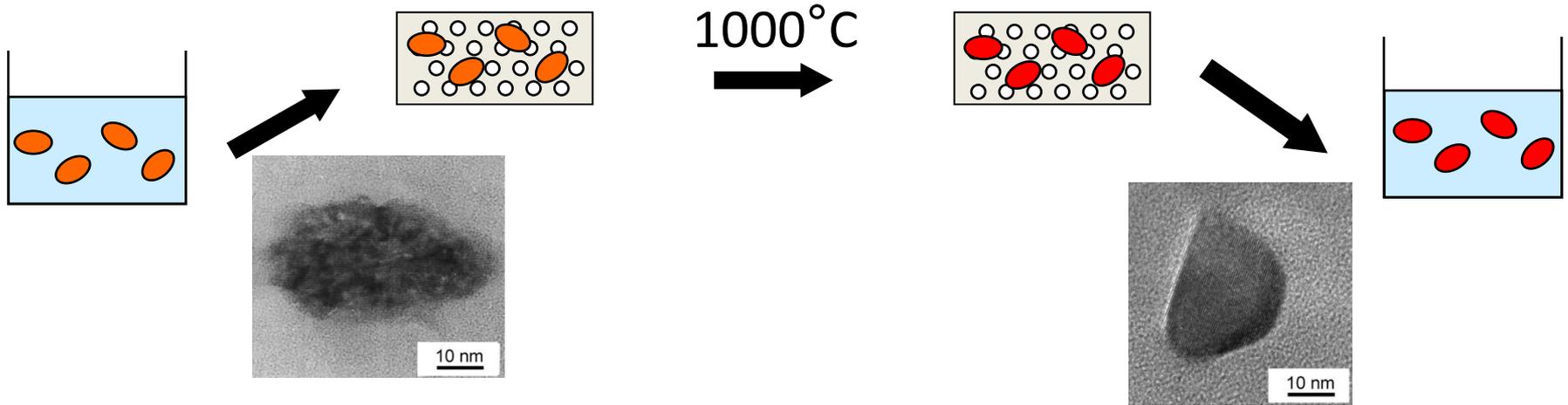


γ-Fe₂O₃



La rencontre de la chimie douce et la chimie de l'état solide

Le « recuit protégé » : traitement thermique en matrice solubilisable : silice, ZnO, KCl



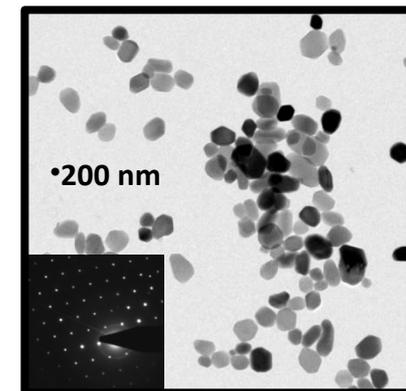
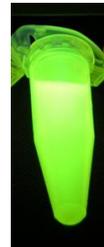
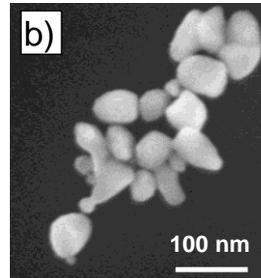
Amélioration significative des propriétés d'émission
Extension à d'autres systèmes



400°C – 700°C

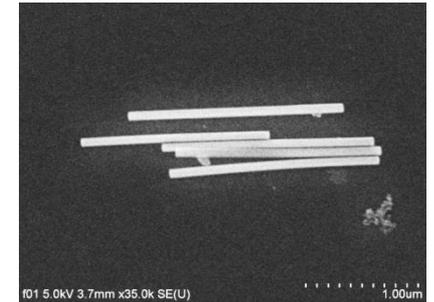
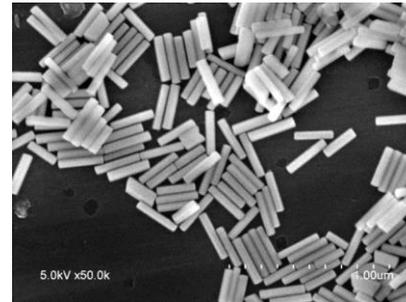
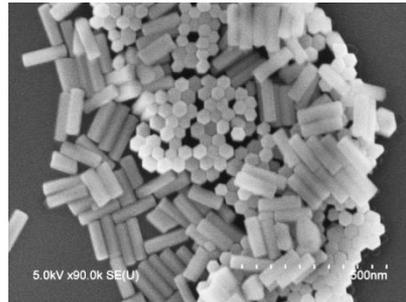
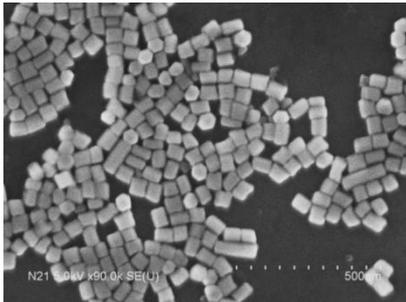


700°C 800°C



Quand la forme compte : nanobâtonnets

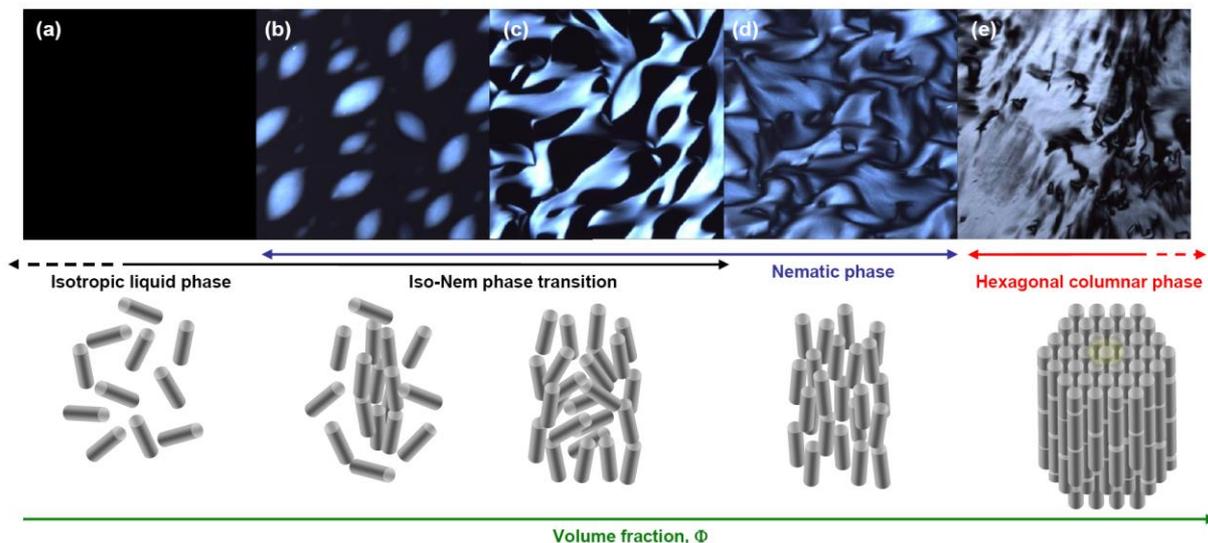
- anisotropie de propriétés physiques
- anisotropie de forme :
 - auto-organisation
 - alignement sous champ (contraintes de cisaillement, champ électrique)



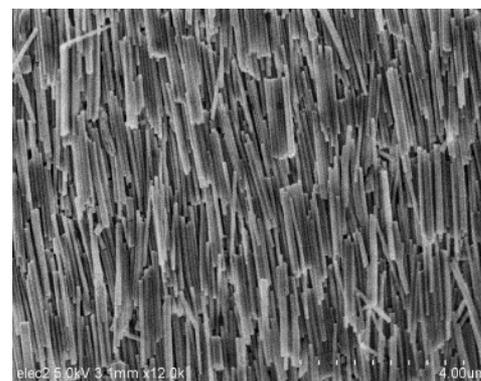
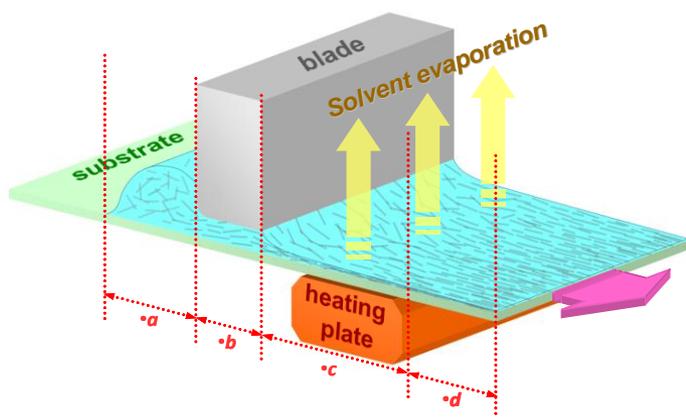
Problématique de synthèse : taille/rapport d'aspect – dispersion colloïdale



Alignement, auto-organisation et cristaux liquides

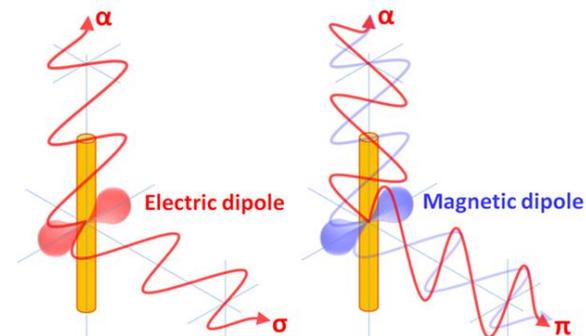
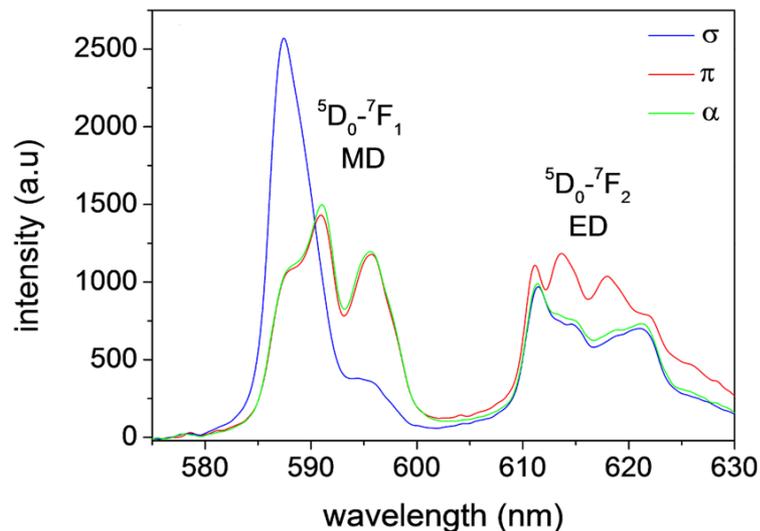
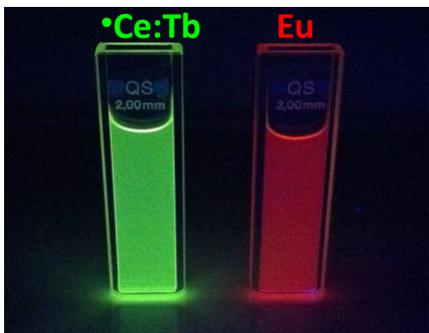


Dépôt de couches minces



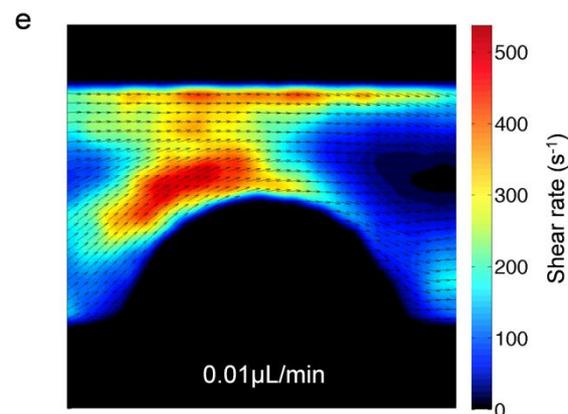
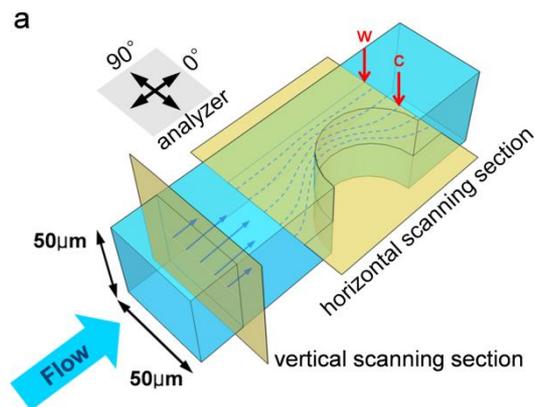
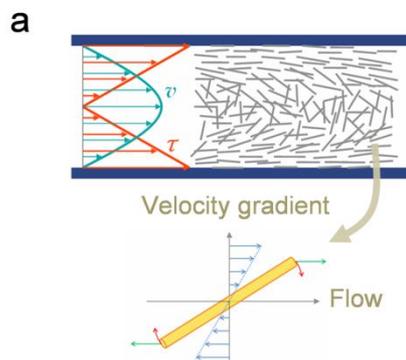
Forte biréfringence $\Delta n=0,13$
Lames de phase

Nanobatonnets : luminescence polarisée



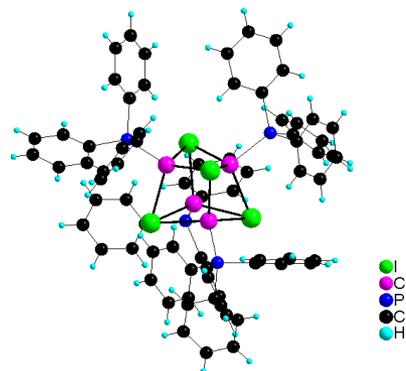
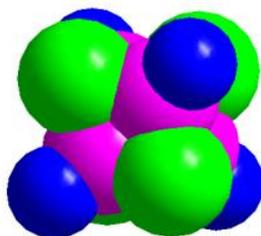
L'analyse en polarisation de la luminescence permet de remonter à l'orientation de batonnets

➤ Application en microfluidique

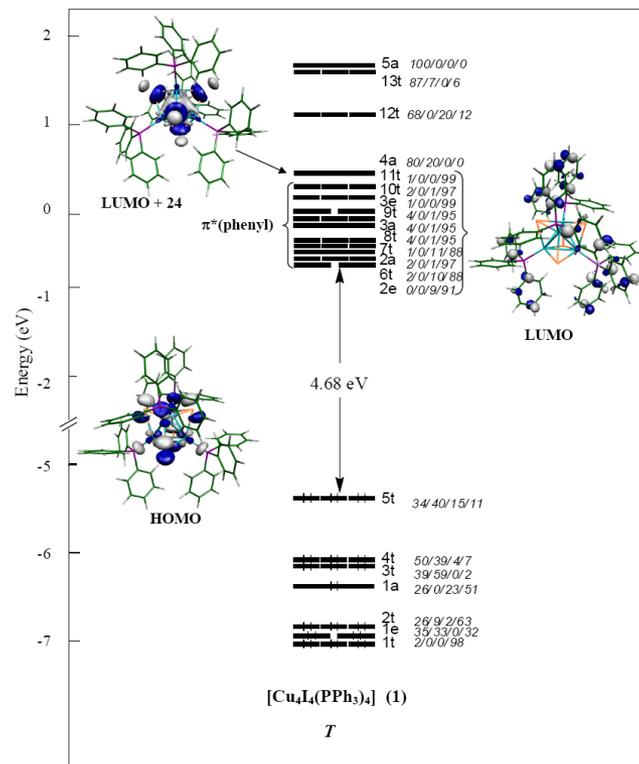
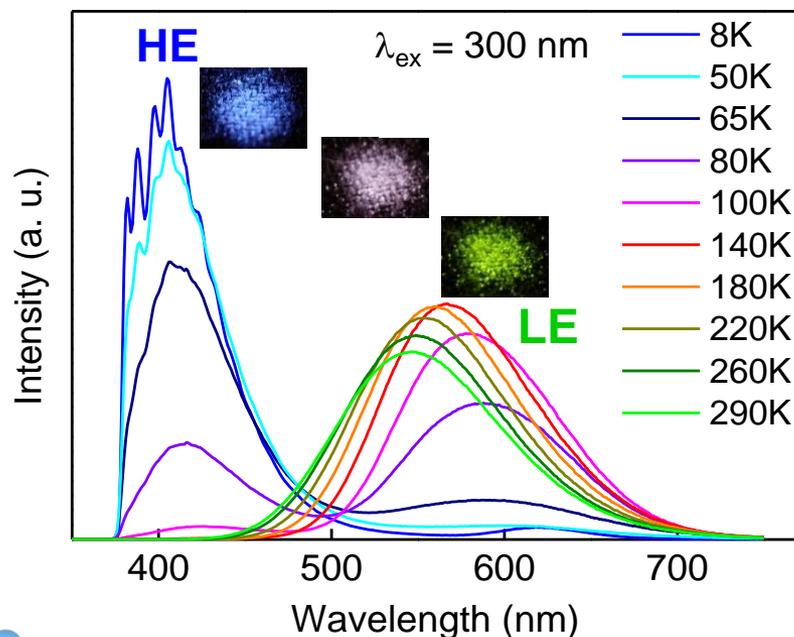


Clusters de métaux de transition : Cu_4I_4

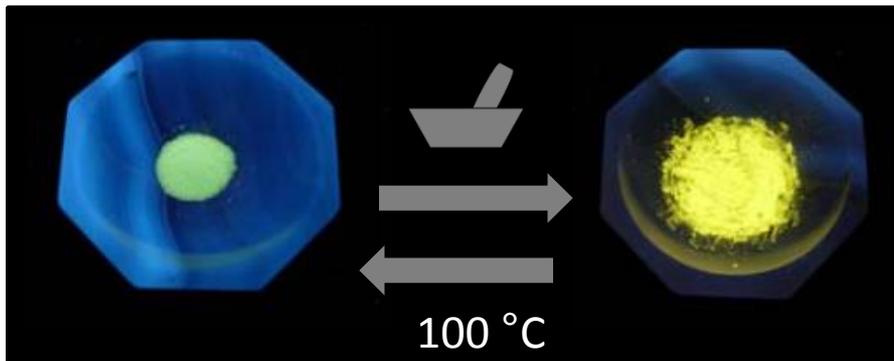
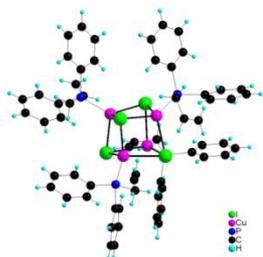
Sandrine Perruchas



Thermochromisme de luminescence

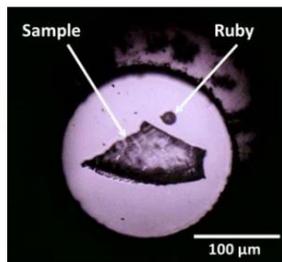
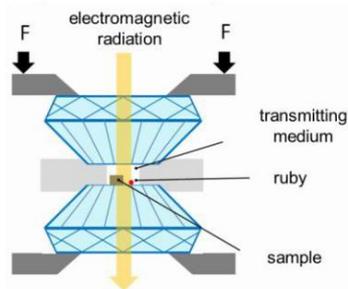


Clusters : mécanochromisme

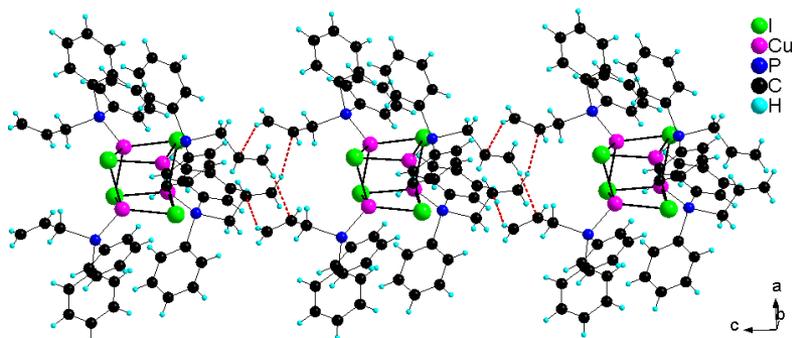
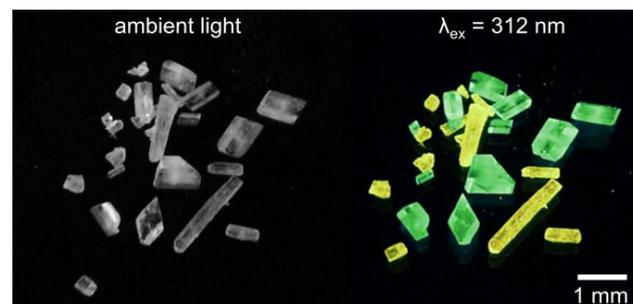


J. Am. Chem. Soc. **2010** 132 10967

Rayons X et luminescence sous pression



Polymorphisme

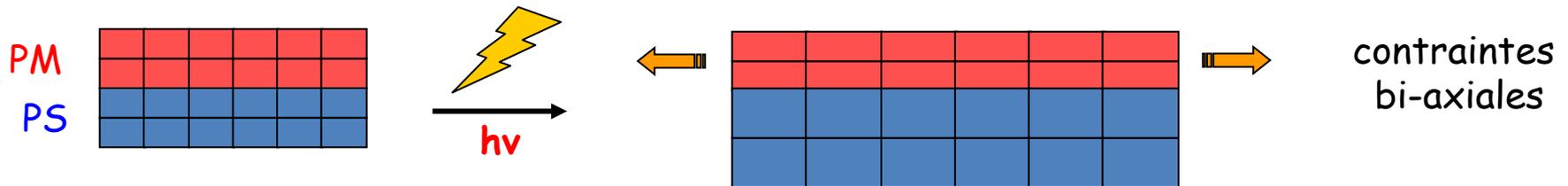
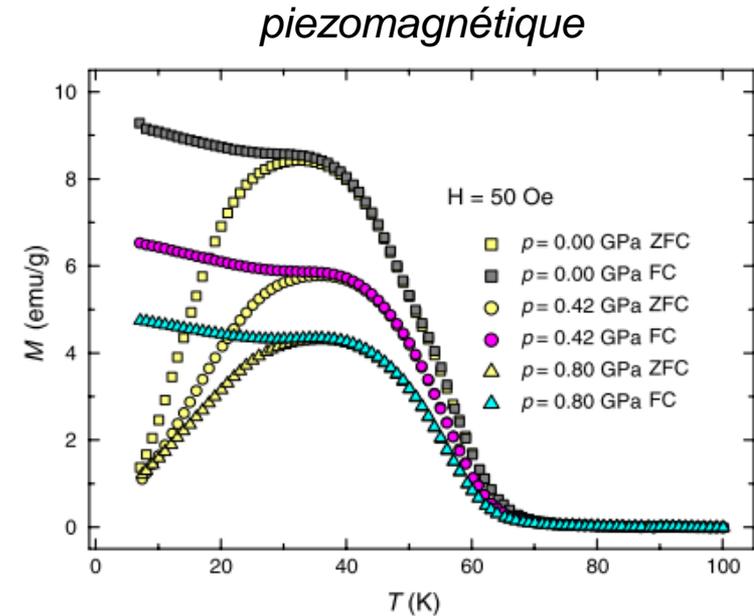
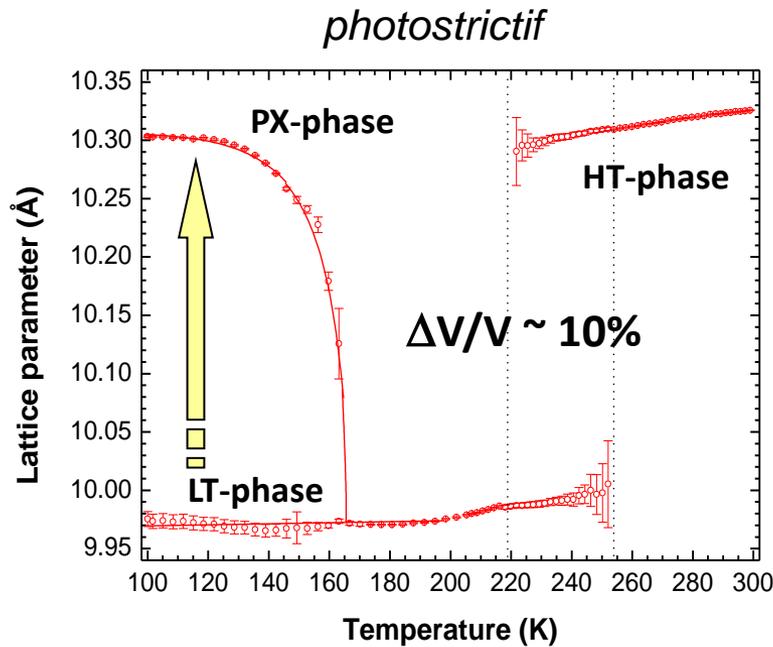


Les interactions inter-clusters impactent les distances Cu-Cu (3.4 vs 2.9 Å)

➤ *Rôle de l'agencement cristallin*

Systèmes couplés : photostrictif/piezomagnétique

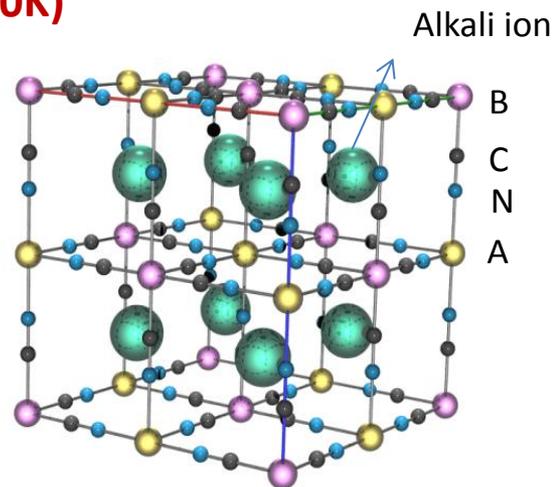
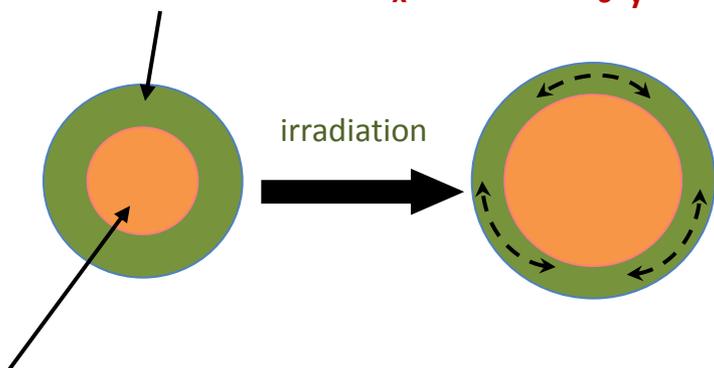
Isabelle Maurin



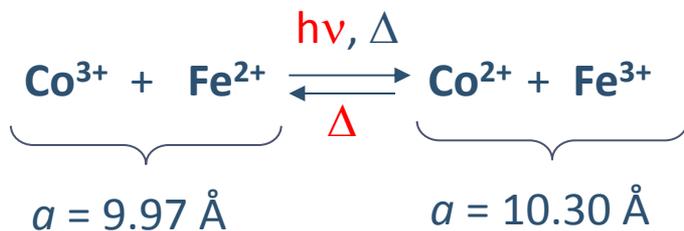
Couplage élastique au sein d'hétérostructures pour un contrôle de l'aimantation par la lumière?

Hétérostructures à base de composés dérivés du bleu de prusse

Piezomagnétique : $A_xNi[Cr(CN)_6]_y \cdot zH_2O$ (ferro, $T_c=50K$)



Photostrictif : $A_xCo[Fe(CN)_6]_y \cdot zH_2O$



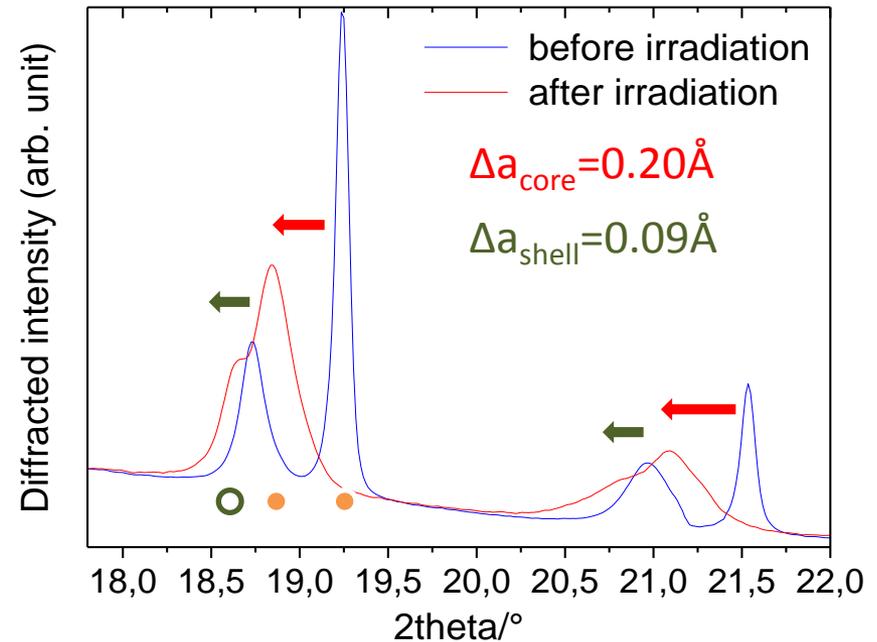
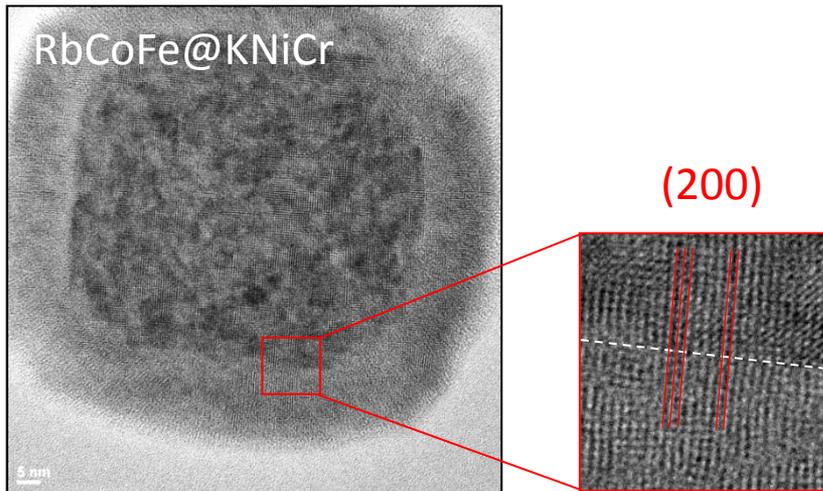
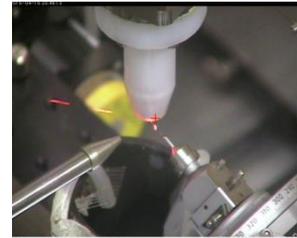
Sato et al. *Science* **1996**, 272, 704.

Escax, et al., *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 4763

- Composés isostructuraux, présentant les propriétés requises
- Forte variation de volume de maille du composé photostrictif

Couplage élastique

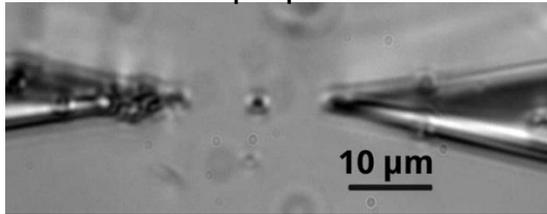
ESRF, Grenoble, Beamline BM1A -
T=11K - $\lambda = 690$ nm



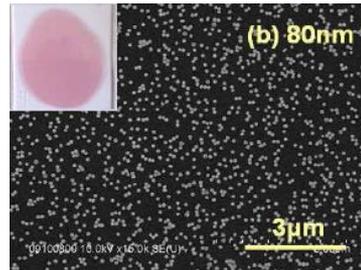
- Caractérisation du couplage, relaxation par les défauts,
- Effets de composition, dimension cœur/coquille...

Dispositifs et couches minces

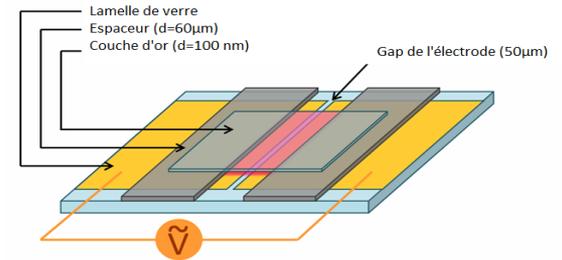
Nano-objets individuels
Pince optique fibrée



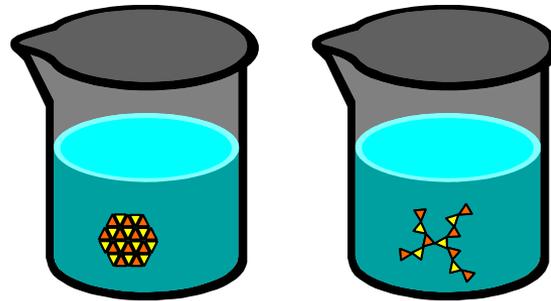
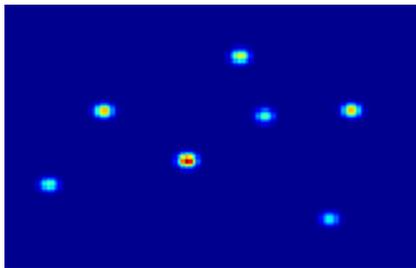
Greffage sur des surfaces



Électro-optique



Nano-objets individuels
Imagerie optique

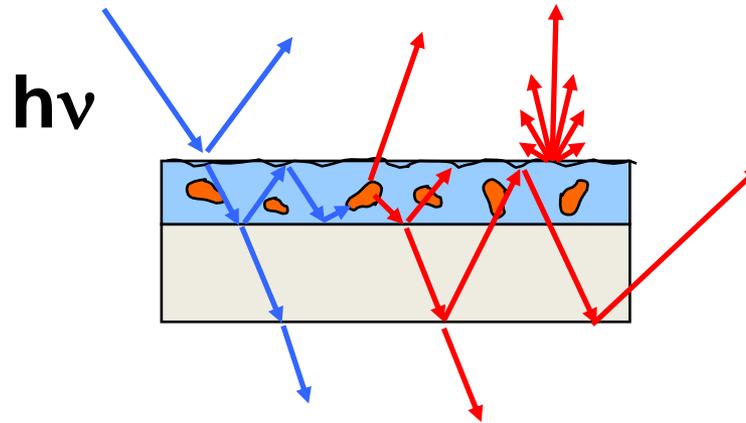


Couches minces fonctionnelles



Problématique des couches photo-actives

Affichage/éclairage
Capteurs
Photocatalyse
Photovoltaïque
Anti-reflets...



Propriété intrinsèque du matériau actif



- absorption
- rendement quantique interne
- photostabilité...

Microstructure du matériau active



- morphologie, taille, surface
- microstructure et défauts

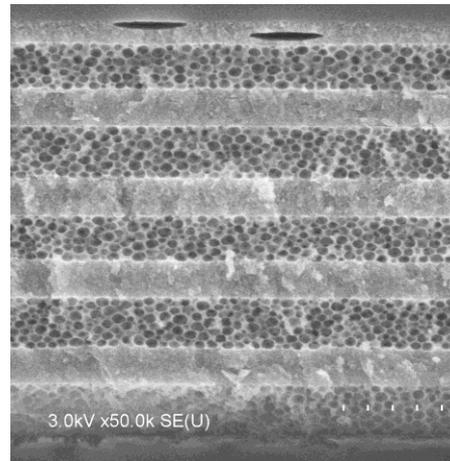
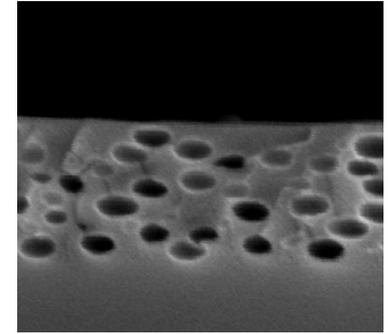
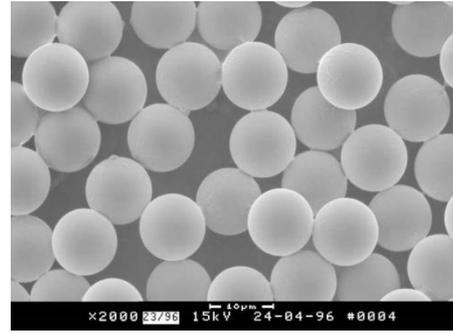
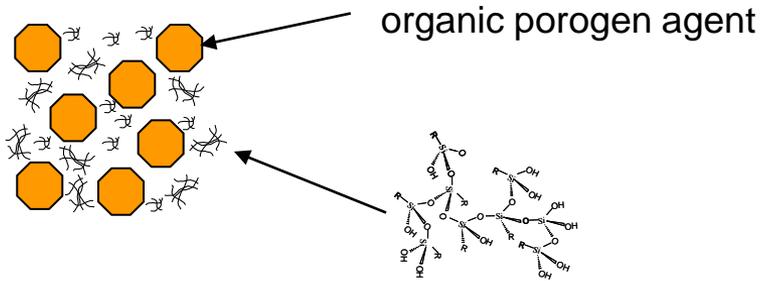
Structure globale de la couche



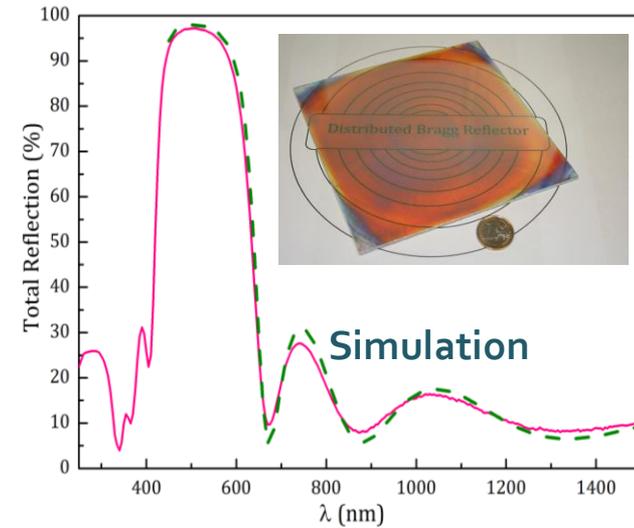
- propagation de la lumière
- propriétés mécanique
- sollicitation ...

optimisation via le contrôle de la micro/nanostructure des couches

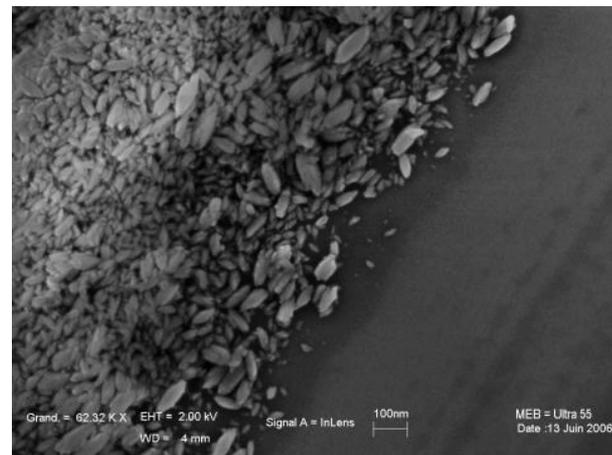
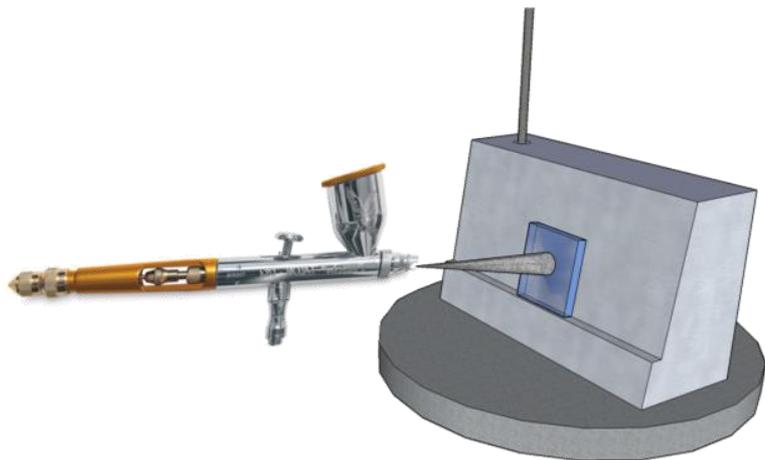
Couches diélectriques et empilements



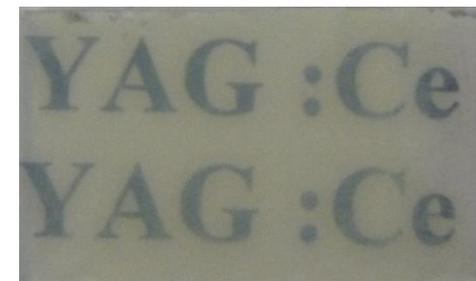
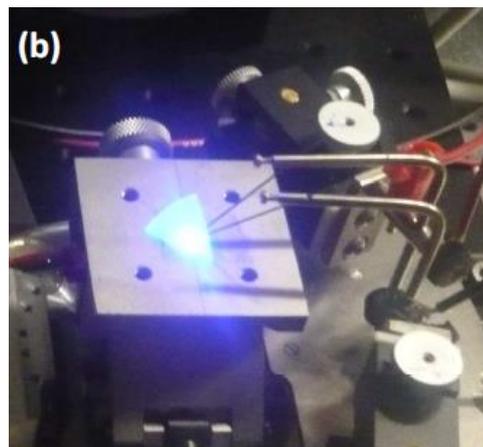
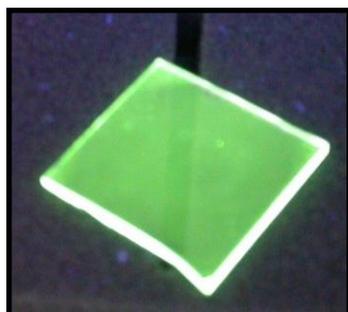
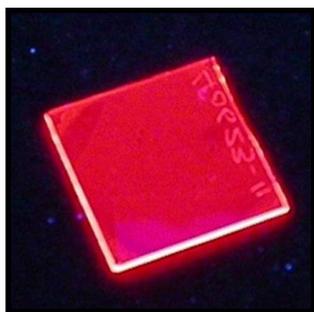
Macroporous silica
layers ($n=1,24$)
Polymeric TiO₂
($n=2,08$)



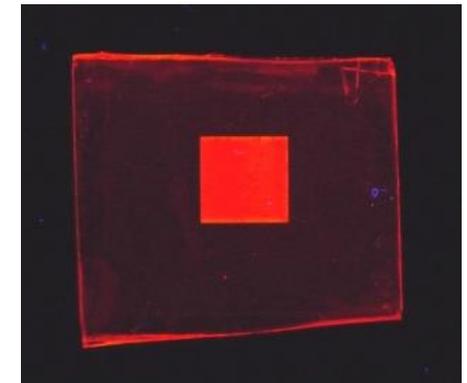
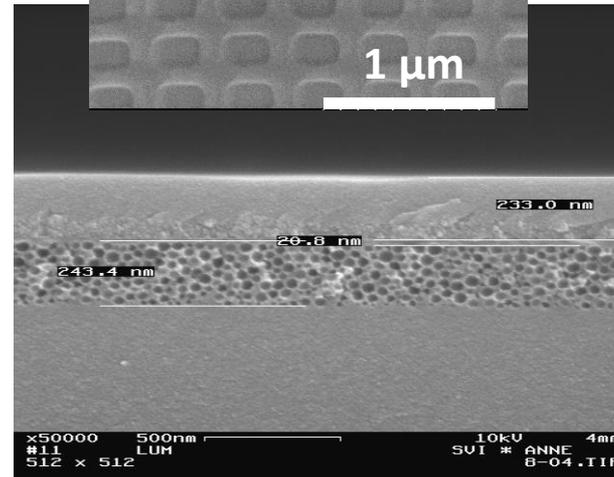
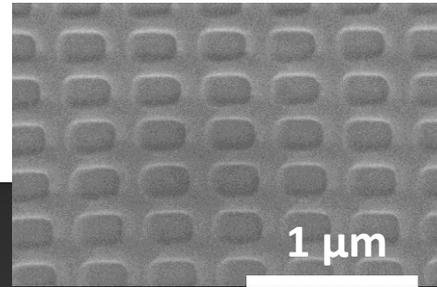
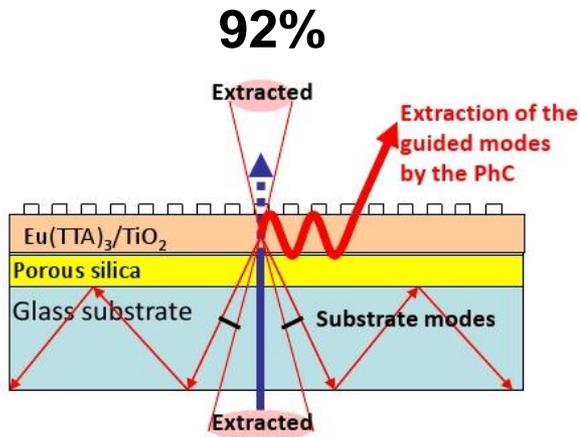
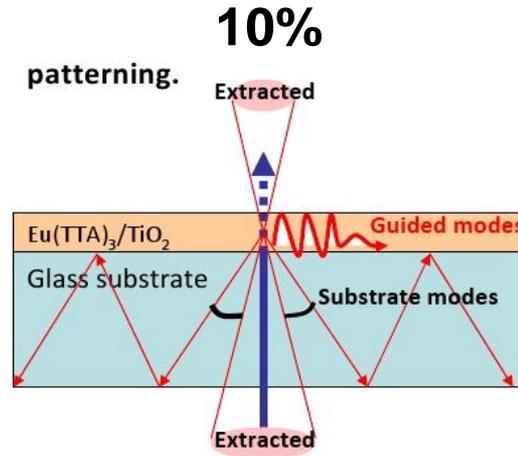
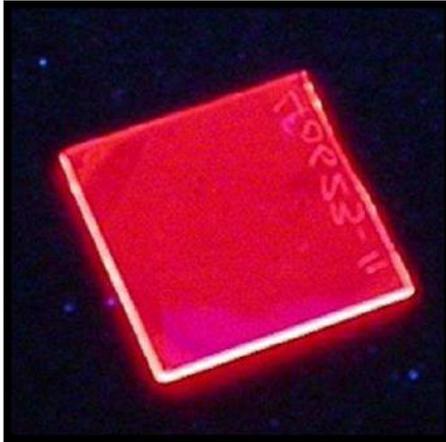
Couches minces transparentes et luminescentes



B. Fleury, Langmuir 2012

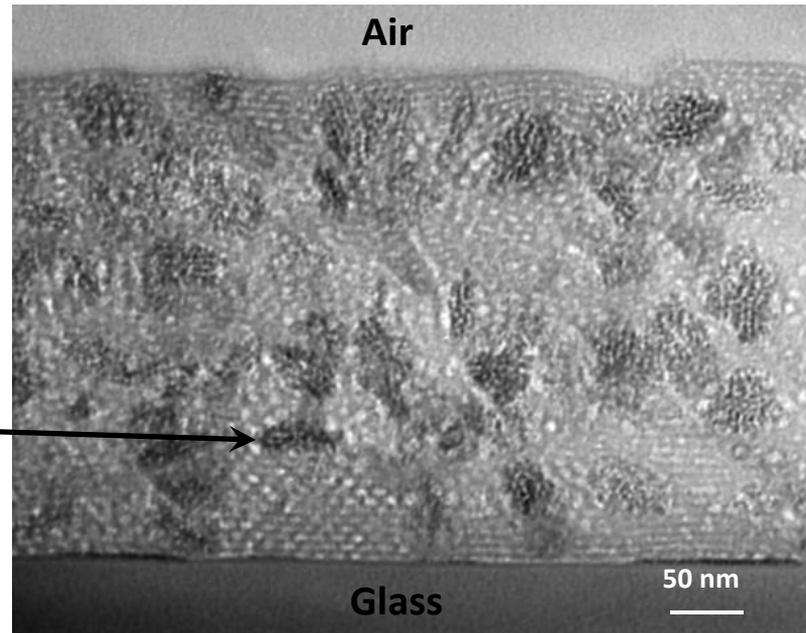
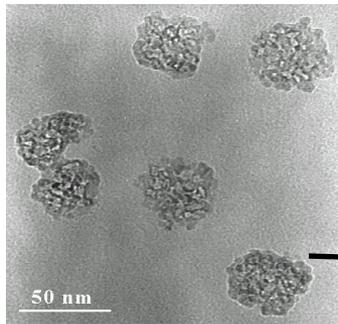
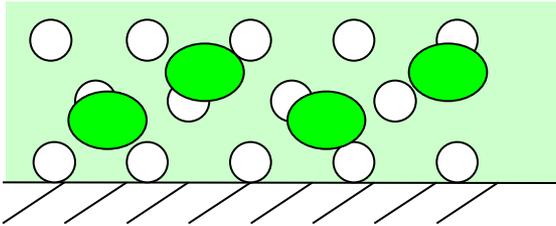


Extraction de lumière

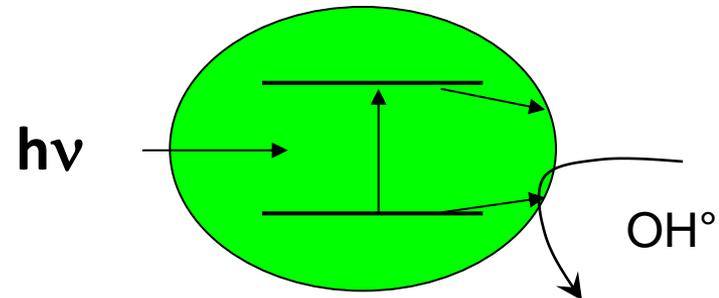


Couches photocatalytiques TiO_2 /Silice poreuse

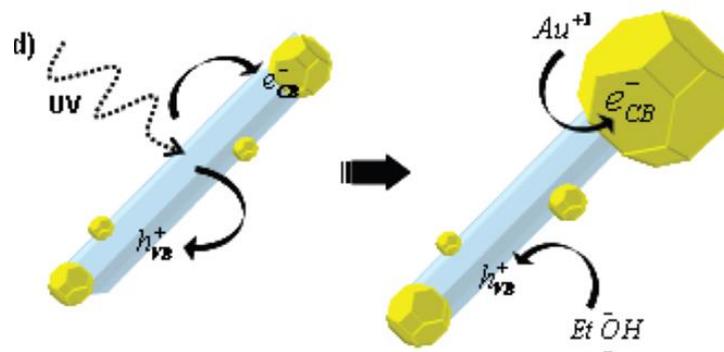
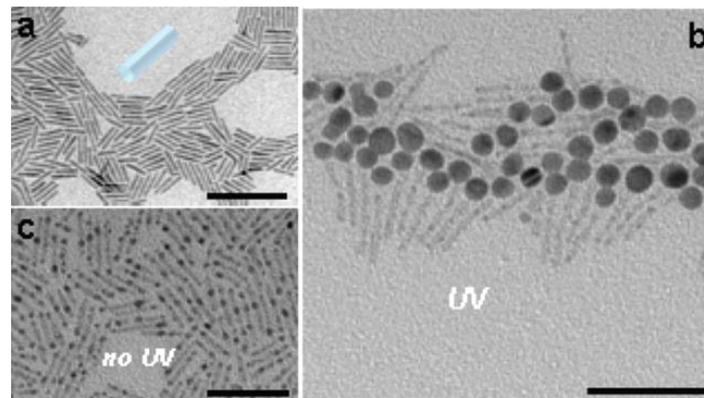
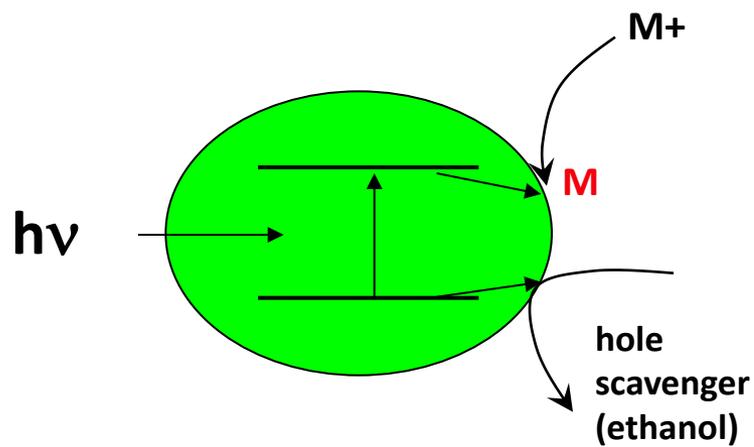
Dispersion de nanoparticules préformées dans une matrice de silice mésoporeuse



Excellentes Propriétés photocatalytiques



Photoréduction de métal – systèmes hybrides métal/semiconducteur



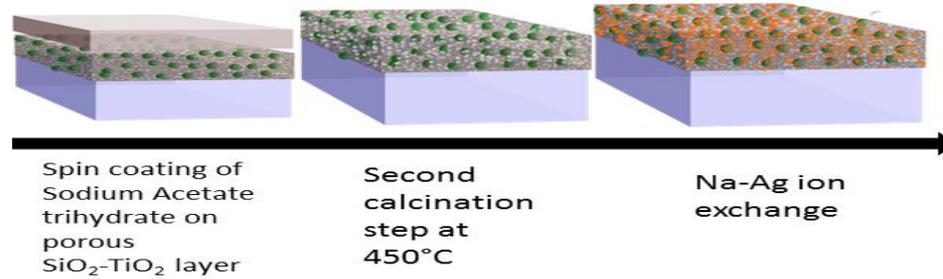
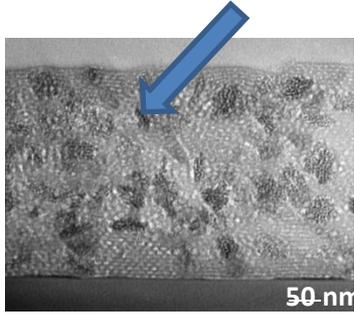
L. Carbone et al, Nano Letters 9(11)
3710-3714 (2009)

Soller Illia et al, ACS Appl. Mat. and Interf. 1(4) 746–749 (2009)

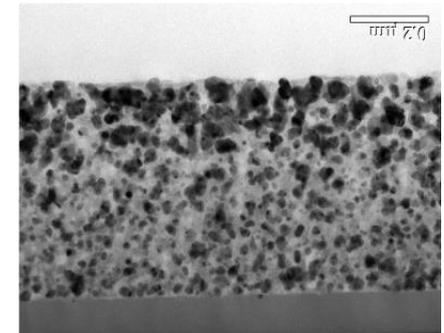
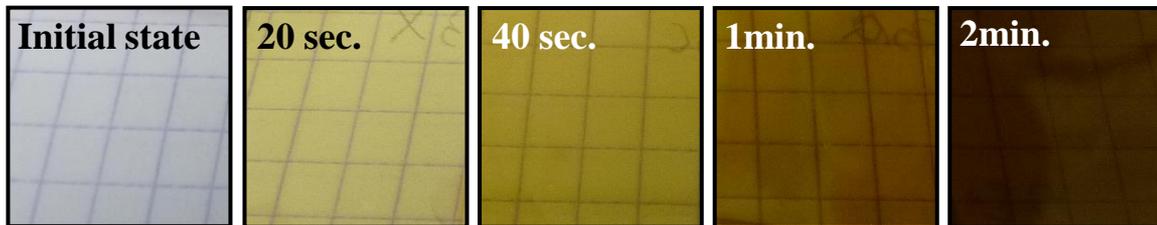
Tatsuma et al (univ. Tokyo) e.g. JACS 2004, 126, 3664

Photoréduction de métal – hybrides métal/semiconducteurs

Insertion d'ions argent dans la matrice

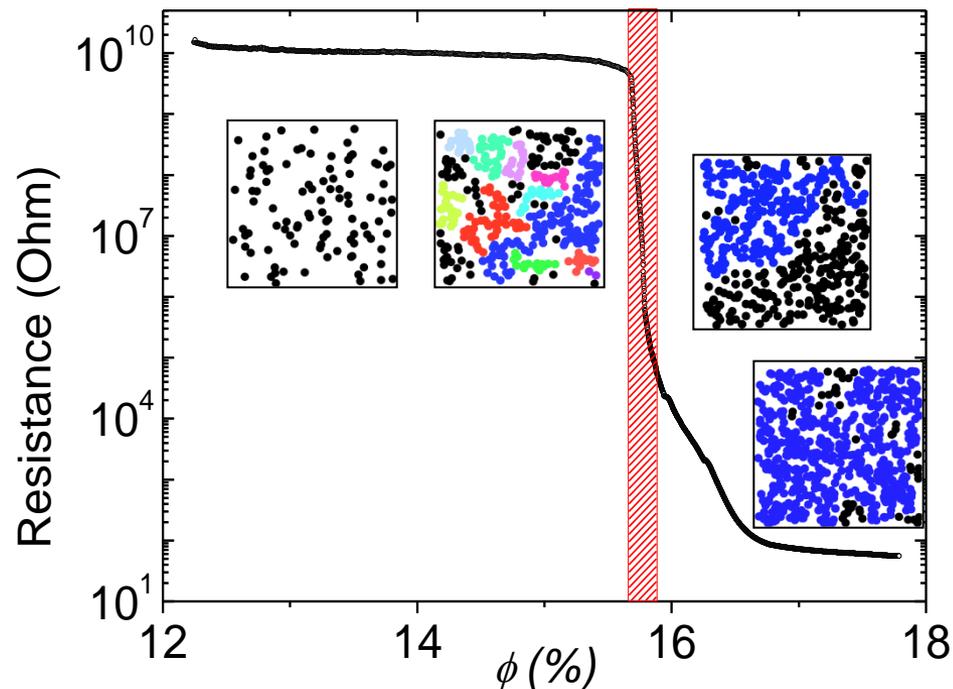
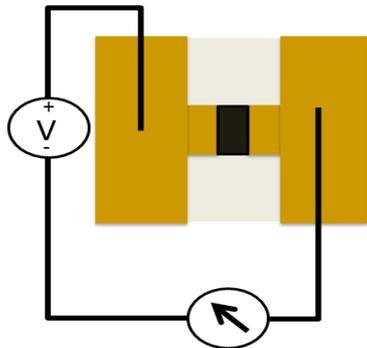


Photoréduction sous irradiation UV



- Contrôle précis de la quantité d'argent réduit
- Jusqu'à 20% volumique, limité par la porosité
- Possibilité de lithographie

Transition de percolation du réseau de grains d'argent

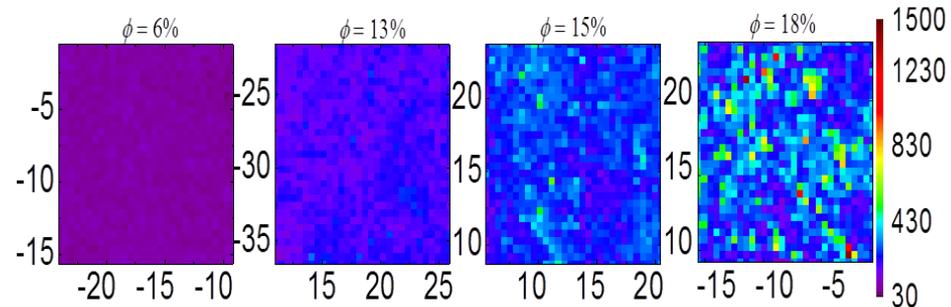
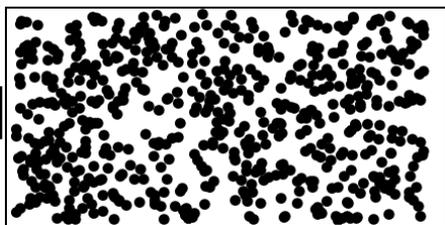


Contrôle très précis dans la zone de percolation

➤ Etude des propriétés électriques et optique à la percolation

Substrats SERS

Capteurs piezorésistifs



Bilan

- Elaboration d'architectures nanométriques par voies liquides (chimie douce)
nanoparticules couches minces nanostructurées
- caractérisations structurales et spectroscopiques
- mesure de propriétés physiques (optique/magnétisme)
- Applications (dispositifs optiques actifs, capteurs, sondes biologique et microfluidique)

Systemes d'intérêt actuels :

- Oxydes dopés terres rares
hétérostructures, propriétés électroniques, manipulation et étude d'objets individuels
- Nanobatonnets
luminescence polarisée, seconde harmonique, électro-optique, microfluidique
- Clusters de métaux de transition
relation ligands/ distance Cu-Cu – matériaux fonctionnels (polymères, cristaux liquides)
- Hétérostructures photostrictif/photomagnétique
optimisation du couplage élastique, couplage à la luminescence
- Couches minces à microstructure diélectrique
Chimie des silicates, nanocomposites plasmoniques, extraction de lumière

- **Un formidable espace de créativité**, où les aspects d'architecture à diverses échelles s'ajoutent aux effets de structure locale et de composition.
Rem.: un préalable à la compréhension des propriétés des nanomatériaux est la compréhension des propriétés du massif...
- Communauté française très active
- Multidisciplinaire, mais où les problématiques d'élaboration, de caractérisation structurale et de mesure de propriétés restent le cœur de métier (+ approches théoriques et simulations)
- La justification et la valorisation du travail a parfois tendance à se faire plus sur les propriétés finales et les applications potentielles que sur les mécanismes de la chimie d'élaboration et la compréhension de fond des relations structure/propriétés (la chimie du solide!).



TiO₂:N

Remerciements

Groupe de Chimie du Solide LPMC

Isabelle Maurin, Sandrine Perruchas
Khalid Lahlil, Eric Larquet, Mélanie Poggi
(*Jean-Pierre Boilot, Géraldine Dantelle*)

*G. Mialon, T. Das Gupta, E. Chaudan, M. Thiriet, B. Fleury, A. Adam, A. Revaux
M. Presle, L. Mayer, Q. Benito, A. Freitas, L. Devys, N. Desboeuf, JW Kim*

Laboratoire PMC, groupe EPS: Jacques Peretti, Alistair Rowe

Laboratoire d'Optique et Biosciences : A. Alexandrou, C. Bouzigues, M. Abdesselem

Laboratoire SVI Saint-Gobain : J. Teisseire, F. Guillemot

CEA Lions (D. Carriere) - Institut Néel (J. Fick)

Materials Department UC Santa Barbara - Ram Seshadri

University of Amsterdam – Fred. Brouwer



