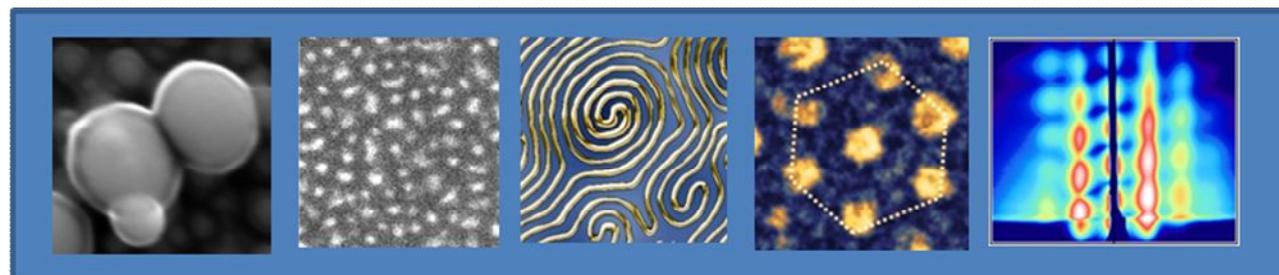


# Livret de résumés



Atelier "Couplages à l'échelle nano dans les matériaux pour la santé et l'énergie - applications pour les Biocapteurs et le Photovoltaïque "

13-15 Décembre 2017  
Nailloux, France





## **Couplages à l'échelle nano dans les matériaux pour la santé et l'énergie - applications pour les Biocapteurs et le Photovoltaïque.**

Le couplage de nanoparticules métalliques ou semiconductrices avec des ions, des molécules ou encore d'autres nanoparticules, ouvre de nombreux champs d'applications, en particulier dans le domaine des biocapteurs et dans celui du photovoltaïque de 3<sup>ème</sup> génération.

Les nanoparticules de métaux nobles présentent des propriétés optiques remarquables dues à l'apparition de résonances plasmoniques de surface qui permettent de concentrer un champ électromagnétique très intense à proximité de leur surface. Ces nanoparticules peuvent alors jouer le rôle « d'antennes » et exalter le signal optique (émission de lumière, signature Raman, effets non linéaires...) de molécules ou d'autres nanoparticules placés dans leur champ proche. De nombreuses applications en découlent en imagerie et détection (capteurs chimiques et biologiques). On peut obtenir le même effet de couplage avec des molécules en utilisant des nanoparticules d'oxyde métallique ou même semiconductrices dopées, pour lesquelles des résonances de plasmon de surface peuvent apparaître en raison des porteurs libres générés par ce dopage électronique.

De plus, les nanoparticules semiconductrices sont des sensibilisateurs efficaces capables d'absorber efficacement la lumière et de transférer l'énergie à des ions terres rares, augmentant leur émission lumineuse de plusieurs ordres de grandeur. En associant ces trois types de nano-objets (nanoparticules métalliques, semiconductrices et ions) il est possible de combiner la conversion de la lumière et une gestion améliorée du spectre solaire. Ces différents couplages pourraient être exploités dans les mécanismes de conversion de fréquence pour les nouvelles générations de cellules solaires.

Quelle que soit l'application visée, l'environnement de la nanoparticule, la distance et la nature de l'interaction (exaltation chimique, électromagnétique, transfert de charge, transfert d'énergie non radiatif, interaction d'échange, ...) sont autant de paramètres qu'il est nécessaire de comprendre afin de pouvoir concevoir rationnellement des dispositifs performants. Ce symposium se propose d'étudier les mécanismes d'interaction entre les nanoparticules et des ions, des molécules, ou d'autres nanoparticules conduisant aux phénomènes d'exaltation ou de transfert d'énergie, au centre de nouvelles applications dans les deux domaines clés que sont la santé et l'énergie.

---

Workshop organisé par les GDR NACRE, Or-nano, PMSE et MODMAT

Comité d'organisation :

C. Bonafos (CEMES, GDR NACRE)

N. Tarrat (CEMES, GDR Or-nano)

O. Pluchery (INSP, GDR Or-nano)

Guy Tréglià (CINAM, GDR MODMAT)

Christine Goyhenex (IPCMS, GDR MODMAT)

M. Lamy de la Chapelle (CSPBAT Université Paris 13, GDR PMSE)



## PROGRAMME

Mercredi 13 décembre

### *Session "Plasmonique"*

*Modérateur: David Babonneau (Institut P', Poitiers)*

- 14:00-14:20** *Introduction*
- 14:20-15:00** **(Invité) Nano-cavités plasmoniques et leurs applications pour l'exaltation de luminescence et la détection de molécule unique en Raman**  
Jean-Sébastien Bouillard (University of Hull, UK)
- 15:00-15:20** **Couplage plasmonique de nanoparticules métalliques : de l'hybridation aux resonances de Fano**  
Christophe Bonnet (Institut Lumière Matière, Université Lyon)
- 15:20-15:40** **Adsorption de H<sub>2</sub> sur des nanoparticules d'Au anisotrope**  
William L. Watkins (INSP, Université Pierre et Marie Curie, Paris)
- 15:40-16:00** **Spectroscopie vibrationnelle exaltée en absorption à base de nano-antennes d'InAsSb fortement dopé**  
Fernando Gonzalez-Posada (IES, Univ Montpellier)
- 16:00-16:30** *Pause Café*
- 16:30-17:10** **(Invité) Nanocapteurs plasmoniques**  
Pierre-Michel Adam (LNIO, Université de Technologie de Troyes)
- 17:10-17:30** **Bio-détection via le concept « spectro-inside » : étude de l'interaction des nanoparticules d'argent avec les protéines DsRed**  
Kremena Makasheva (LAPLACE, Université de Toulouse)
- 17:30-17:50** **Travail de sortie de nanoparticules métalliques : sa dépendance avec leur taille et leur fonctionnalisation chimique**  
Olivier Pluchery (INSP, Université Pierre et Marie Curie, Paris)

Jeudi 14 décembre

### *Session "Synthèse-Characterisation"*

*Modérateur: Pierre Fau (LCC-CNRS, Université de Toulouse)*

- 9:00-9:20** **Hydrothermal synthesis of Sn doped TiO<sub>2</sub> aggregates for anode materials application**  
Saida Mehraz (Chimie ParisTech & CRTI Chéraga, Algérie)
- 9:20-9:40** **Procédé d'assemblage de nano-particules en nano-sphères pour le développement de nouveaux matériaux ou d'outils compétitifs pour l'imagerie multimodale**  
Soizic Chevance (ISCR, Université de Rennes)
- 9:40-10:00** **Synthèse, stabilité photothermique et applications de nanoprismes d'or synthétisés par voie biologique et chimique**  
Katarzyna Matczyszyn (Group of Engineering and Modeling of Advanced Materials, Wrocław University of Science and Technology, Pologne)

- 10:00-10:20** *Diffusion Raman exaltée de surfaces métalliques nanolithographiées*  
Mathieu Edely (Institut des Molécules et Matériaux du Mans)
- 10:20-10:50** *Pause Café*
- 10:50-11:10** *Nan'eau: a network of microscopy platforms to investigate the behavior of materials in liquids*  
Giancarlo Rizza (LSI, Ecole Polytechnique, Palaiseau)
- 11:10-11:50** *Présentation des GDR: NACRE (Caroline Bonafos), Or-nano (Olivier Pluchery), PMSE (Emmanuel Rinnert), ModMat (Magali Benoit)*
- 12:00-14:00** *Déjeuner*

## **Session “Applications Energie”**

*Modératrice: Kremena Makasheva (LAPLACE, Université de Toulouse)*

- 14:00-14:40** *(Invitée) ZnO nanoparticles as luminophores for LEDs and solar cells*  
Aleksandra Apostoluk (INL, Université de Lyon)
- 14:40-15:00** *Etude théorique de la réponse plasmonique de nanocristaux de ZnO dopés propriétés and SERS applications*  
Christophe Delerue (IEMN, Lille)
- 15:00-15:20** *Nano-objets hybrides à coeur magnétique et surface catalytique pour les réactions de Fischer Tropsch et de Sabatier où le chauffage est induit par un champ magnétique alternatif*  
Marc Respaud (LPCNO, Université de Toulouse; INSA)
- 15:20-16:00** *(Invité) Conversion photonique assistée par des ions de terres rares : application au solaire photovoltaïque*  
Hervé Rinnert (IJL, Université de Lorraine, Nancy)
- 16:00-16:30** *Pause Café*
- 16:30-18:00** *Session Posters*

## **Vendredi 15 décembre**

### **Session “Applications Biocapteurs”**

*Modérateur: Olivier Pluchery (INSP, Université Pierre et Marie Curie, Paris)*

- 9:00-9:40** *(Invitée) Les nanoparticules d'or et les biocapteurs : un mariage heureux*  
Souhir Boujday (Laboratoire de Réactivité de Surface, Université Pierre et Marie Curie, Paris)
- 9:40-10:00** *Biocapteur colorimétrique basé sur des nanoparticules d'or conjuguées à des peptides*  
Lu Zhang (Laboratoire de Réactivité de Surface, Université Pierre et Marie Curie, Paris)
- 10:00-10:20** *Optimisation du signal SERS de nanocylindres d'or sur un film d'or pour le développement d'un biocapteur QCM/SERS*  
Médéric Lequeux (CSPBAT, Université Paris 13 & LRS, Université Pierre et Marie Curie, Paris)
- 10:20-10:50** *Pause Café*
- 10:50-11:30** *(Invité) Des nanoparticules pour détecter des composés organiques dissous en milieu marin*

Emmanuel Rinnert (IFREMER, Laboratoire Cycles Géochimiques et ressources,  
Brest)

**11:30-11:50** ***Functionalization of surfaces with recognition receivers: Application  
Detection of trace metallic pollutants***

Sana Falah (Faculté des sciences de Tunis & Chimie ParisTech, Paris)

**11:50-12:00** *Conclusion*



	Mercredi 13 décembre	Jeudi 14 décembre	Vendredi 15 décembre	
<b>9:00-9:10</b>		<b>Synthèse / caractérisation</b>	<b>Applications biocapteurs</b> <b>Invitée 5 : S. Boujday</b>	
9:10-9:20		Oral 6 : S. Mehrzaz		
9:20-9:30		Oral 7 : S. Chevance	Oral 13 : L. Zhang	
9:30-9:40		Oral 8 : K. Matczyszyn		
9:40-9:50		Oral 9 : M. Edely	Oral 14: M. Lequeux	
9:50-10:00				
<b>10:00-10:10</b>		Pause café	Pause café	
10:10-10:20				
10:20-10:30		Oral 10 : G. Rizza	<b>Invité 6 : E. Rinnert</b>	
10:30-10:40				
10:40-10:50		Présentation GDR NACRE		
10:50-11:00		Présentation GDR or-nano		
<b>11:00-11:10</b>			Présentation GDR PMSE	Oral 15 : S. Falah
11:10-11:20			Présentation GDR Modmat	
11:20-11:30			Conclusion	
11:30-11:40				
11:40-11:50	Bus (métro Ramonville)			
11:50-12:00				
<b>12:00-12:10</b>	Repas	Repas		
12:10-12:20				
12:20-12:30				
12:30-12:40				
12:40-12:50				
12:50-13:00				
<b>13:00-13:10</b>	Repas	Bus		
13:10-13:20				
13:20-13:30				
13:30-13:40				
13:40-13:50				
13:50-14:00				
<b>14:00-14:10</b>	Introduction	<b>Applications énergie</b> <b>Invitée 3 : A. Apostoluk</b>		
14:10-14:20	<b>Plasmonique</b> <b>Invité 1 : J.S. Bouillard</b>	Oral 11 : C. Delerue		
14:20-14:30				
14:30-14:40	Oral 1 : C. Bonnet	Oral 12 : M. Respaud		
14:40-14:50				
14:50-15:00	Oral 2 : W. Watkins	<b>Invité 4 : H. Rinnert</b>		
<b>15:00-15:10</b>				
15:10-15:20	Oral 3 : F. Gonzalez-Posada			
15:20-15:30				
15:30-15:40	Pause Café	Pause Café		
15:40-15:50				
15:50-16:00	<b>Invité 2 : P. M. Adam</b>	Session Posters		
<b>16:00-16:10</b>				
16:10-16:20				
16:20-16:30				
16:30-16:40	Oral 4 : K. Makasheva			
16:40-16:50				
16:50-17:00				
<b>17:00-17:10</b>	Oral 5 : O. Pluchery			
17:10-17:20				
17:20-17:30	Temps libre	Apéritif		
17:30-17:40				
17:40-17:50				
17:50-18:00				
<b>18:00-18:10</b>				
18:10-18:20				
18:20-18:30	Repas			
18:30-18:40				
18:40-18:50				
18:50-19:00				
19:00-19:10		Repas		



**Mercredi 13 décembre 2017**

**Session Plasmonique**

# Nano-cavités plasmoniques et leurs applications pour l'exaltation de luminescence et la détection de molécule unique en Raman

**J.-S. Bouillard<sup>1,2</sup>, A. Edwards<sup>1,2</sup>, A. Marshall<sup>1,2</sup>, F. Viscomi<sup>1,2</sup>, J. Gierschner<sup>3</sup>, A. Adawi<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Physics, School of Mathematics and Physical Sciences, University of Hull, Cottingham road, HU6 7RX, Hull, United Kingdom

<sup>2</sup>George W. Gray Center for Advanced Materials, University of Hull, Cottingham road, HU6 7RX, Hull, United Kingdom

<sup>3</sup>Madrid Institute for Advanced Studies - IMDEA Nanoscience, C/Faraday 9, Ciudad Universitaria de Cantoblanco, E-28049 Madrid, Spain

Email: [j.bouillard@hull.ac.uk](mailto:j.bouillard@hull.ac.uk), [a.adawi@hull.ac.uk](mailto:a.adawi@hull.ac.uk)

Les technologies plasmoniques, reposant sur le couplage entre photons et oscillations collectives d'électrons, font l'objet d'un intérêt qui n'a cessé de croître ces vingt dernières années. En combinant plusieurs avantages clés directement liés à leur nature, tels que le confinement sub-longueur d'onde et la forte exaltation de champ électromagnétique avec sélectivité spectrale, les systèmes plasmoniques promettent de nombreuses applications en détection chimique et biologique, manipulation et guidage de signaux optiques au-delà de la limite de diffraction, conception de nouveaux dispositifs photoniques (photodétecteurs, cellules photovoltaïques, diodes électro-luminescentes) avec des performances optoélectroniques grandement améliorées, et autres.

En positionnant des nanostructures métalliques en proximité immédiate, créant ainsi une nano-cavité plasmonique, il est possible de générer des régions d'intense champ électromagnétique provenant de l'hybridation de modes plasmoniques supportés par les nanostructures. La géométrie NPoM (NanoParticle on a Mirror), qui consiste à placer une nanoparticule sur un film métallique, offre une méthode simple pour la fabrication de nano-cavités plasmoniques donnant lieu à de fortes exaltations du champ proche, permettant ainsi de grandement contrôler et augmenter les interactions lumière-matière à l'échelle nanométrique. Nous présentons ici l'application des NPoM à 2 aspects différents, du couplage entre un dipôle et la nano-cavité plasmonique : nano-sources de lumière et détection Raman exaltée de surface.

Dans un premier temps, nous présentons en détails les propriétés optiques d'un émetteur quantique couplé à nos nano-cavités, et nous étendons la géométrie NPoM à un système hybride plasmonique-photonique en utilisant un miroir diélectrique formé par un réseau de Bragg. L'intensité, le temps de vie, et le diagramme d'émission de la fluorescence issue de système, sont déterminés expérimentalement et supportés par des simulations FDTD (Finite Difference Time Domain).

Dans un second temps, nous présentons l'optimisation et la fabrication de la géométrie NPoM pour la détection de molécule unique en diffusion Raman exaltée par effet de surface (SERS). Les effets de l'exaltation en champ proche et de la diffusion en champ lointain sur le signal SERS sont explorés à travers une étude théorique et expérimentale. Des mesures à différentes concentrations permettent d'établir la sensibilité à la molécule unique du système optimisé, et l'anisotropie de l'exaltation du champ proche est utilisée pour déterminer l'orientation de la molécule unique située dans la nano-cavité.

# Couplage plasmonique de nanoparticules métalliques : de l'hybridation aux resonances de Fano

**C. Bonnet, M.-A. Lebeault, J. Lermé, F. Perrier, M. Pellarin, M. Broyer et E. Cottancin,**

*<sup>1</sup>Institut Lumière Matière (ILM), Université Lyon 1, UMR 5306 CNRS, Bât. Kastler, 43, bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne cedex, France*

Les nanoparticules métalliques sont largement étudiées en optique pour leur résonance de plasmon de surface localisée (RPSL), correspondant à l'oscillation collective des électrons de conduction. Cette réponse dépend de la composition de la nanoparticule mais aussi de sa forme et de son environnement proche. En particulier, lorsque l'on excite cette résonance, il existe une exaltation du champ électromagnétique au voisinage de la nanoparticule, ce qui en fait un candidat idéal pour des applications dédiées au bio-sensing ou au SERS. Cette exaltation du champ est d'autant plus forte lorsque deux nanoparticules vont être à une distance de l'ordre du nanomètre, situation dans laquelle va apparaître un couplage entre les RPSL des deux particules, modifiant drastiquement leur résonance globale. Ces systèmes sont si sensibles à leur environnement que les études d'ensemble de ces nanoparticules présentent systématiquement des élargissements de la RPSL, difficilement comparable à la théorie.

Afin de s'affranchir de cette réponse d'ensemble, l'équipe « Agrégats et Nanostructures » a développé des expériences utilisant la spectroscopie à modulation spatiale<sup>1,2</sup>, permettant d'étudier la RPSL de nano-objets uniques sur la gamme spectrale du visible et du proche infrarouge (de 400 à 1500 nm). Cette technique permet de mesurer les sections efficaces d'extinction ou de diffusion des nanoparticules, ces mesures pouvant être corrélées aux images de microscopie électronique réalisées sur ces mêmes objets<sup>3</sup>. Cette technique nous a permis ces dernières années d'étudier le couplage entre deux nanoparticules métalliques pour différentes formes<sup>4</sup> (sphères, cubes ou parallélépipèdes) et différents métaux (l'or bien sûr mais aussi des métaux de transition tel que le chrome ou le palladium<sup>5</sup>). Nous avons ainsi mis en évidence le rôle de la distance inter-particule mais aussi l'importance de la morphologie des surfaces en regard. En particulier, dans le cas de dimères de nanocubes, il peut apparaître de nouveaux modes de résonances (nommés gap-plasmon) pouvant se coupler aux RPSL et créer l'équivalent d'effet Fano<sup>6</sup>.

## Références

- [1] Billaud, P et al., *Review of Scientific Instruments* **81**, 043101 (2010).
- [2] Arbouet, A. et al., *Physical Review Letters*, **93** (12), 127401 (2004).
- [3] Billaud, P. et al., *J. Phys. Chem. C* **112** (4), 978 (2008).
- [4] Grillet, N et al., *ACS Nano*, **5** (12), 9450 (2011).
- [5] Manchon, D. et al., *Nanoscale*, **7**, 1181 (2015).
- [6] M. Pellarin et al., *ACS Nano*, **10**, 11266 (2016).

# Adsorption de H<sub>2</sub> sur des nanoparticules d'Au anisotrope

W. L. Watkins<sup>1</sup>, Y. Borensztein<sup>1</sup>

<sup>1</sup>INSP, Sorbonne Univ., 4 place Jussieu, 75005, Paris, France

Nous avons étudié l'interaction du dihydrogène avec des nanoparticules (NPs) d'Au, en suivant l'évolution de la résonance de plasmon de surface localisée (LSPR), siégeant dans celles-ci. Cette interaction étant faible, les méthodes conventionnelles de mesure ne sont pas suffisantes en termes de sensibilité et de reproductibilité. En effet, le principe des capteurs plasmoniques repose généralement sur le déplacement en longueur d'onde de la LSPR de NPs métalliques, lorsque des molécules s'adsorbent sur celles-ci ou à leur voisinage. L'analyse du spectre de résonance de plasmon nécessite l'utilisation d'un monochromateur et la sensibilité de ces capteurs est alors limitée par sa résolution spectrale. Des pistes pour augmenter cette sensibilité sont, par exemple, l'élaboration de nanostructures dont la LSPR varie plus fortement avec une adsorption, ou l'utilisation de monochromateurs de très haute résolution, mais qui sont encombrants et coûteux.

Afin de grandement améliorer la sensibilité des mesures ainsi que de réduire l'encombrement de l'appareillage, nous utilisons une méthode alternative qui permet d'améliorer la stabilité, la sensibilité et la reproductibilité des mesures. Cela a été accompli en mesurant, non plus le déplacement en longueur d'onde, mais le changement d'intensité d'un signal différentiel à une longueur d'onde fixée. Pour cela, nous avons utilisé des échantillons anisotropes présentant un important dichroïsme, formés soit de particules anisotropes orientés ou de particules isotropes organisées de manière anisotrope, dont la position de la LSPR dépend de la polarisation de la lumière. Ceux-ci sont analysés au moyen d'une méthode dérivée de la spectroscopie de réflectivité anisotrope permettant de mesurer une très faible anisotropie optique. Les échantillons sont obtenus par dépôt en incidence oblique, qui consiste à évaporer de l'or en incidence rasante sur un substrat de verre, ici non structuré. Cela conduit à la formation de NPs alignées de manière anisotrope.

Nous avons été capables de confirmer la chimisorption et la dissociation du dihydrogène sur l'or. Cette interaction génère un red-shift du spectre de LSPR dû à un transfert de charge de la NP vers la liaison Au-H estimé à (-0.2 e). Le comportement de ce déplacement spectral nous a de plus permis de déterminer qu'il y a une diffusion des hydrogènes adsorbés sur les faces des NPs d'Au. [1]

## Références

[1] Watkins, W. L., & Borensztein, Y., Mechanism of hydrogen adsorption on gold nanoparticles and charge transfer probed by anisotropic surface plasmon resonance, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2017), **19**, 27397-27405

# Spectroscopie vibrationnelle exaltée en absorption à base de nano-antennes d'InAsSb fortement dopé

F. Barho<sup>1</sup>, M. J. Milla<sup>1</sup>, M. Bomers<sup>1</sup>, F. Gonzalez-Posada<sup>1</sup>, L. Cerruti<sup>1</sup>, E. Torunie<sup>1</sup>, T. Taliercio<sup>1</sup>

<sup>1</sup>IES, Univ Montpellier, CNRS, Montpellier, France

Les nanostructures plasmoniques sont particulièrement intéressantes pour les techniques de spectroscopie vibrationnelle exaltée et très prometteuses pour le développement de capteurs biomédicaux. Les semi-conducteurs fortement dopés sont appropriés pour remplacer les métaux nobles, typiquement utilisés dans le domaine visible de la plasmonique, et présentent plusieurs avantages, comme une plus grande flexibilité de la gamme spectrale de fonctionnement visée.

Toutes les molécules vibrent efficacement dans le moyen infrarouge ce qui permet de les identifier sans ambiguïté. L'InAsSb fortement dopé est parfaitement adapté au développement de biocapteur opérant dans cette gamme spectrale. [1] Des résonateurs plasmoniques de type réseau unidimensionnel et bidimensionnel ont été fabriqués en salle blanche et caractérisés optiquement par microscopie infrarouge à transformation de Fourier. L'optimisation des résonateurs est fait avec des simulations numériques par la méthode de différences finies dans le domaine temporel (FDTD). En particulière, des réseaux de nano-antennes à une et deux dimension en InAsSb ont montré des performances supérieures à celles obtenues avec de l'or dans cette gamme spectrale. [2]

Dans ce travail, nous présentons les résultats expérimentaux et théoriques sur une étude détaillée de la dépendance de l'exaltation du champ électrique en fonction de l'énergie des résonances de plasmons localisés. Pour cela nous ajustons plusieurs paramètres que sont le niveau de dopage de l'InAsSb et la géométrie des nano-antennes (larguer et longueur). [3] Nous avons mis en évidence la performance des réseaux de nanoantennas en spectroscopie vibrationnelle exaltée d'absorption (SEIRA) avec des analytes tels que différents polymères (PDMS) [4] et le benzaldéhyde vanilline [5]. En fin, nous montreront que la combinaison de la technique de résonance à plasmon de surface SPR et de SEIRA permet une indentification précise des molécules environnantes [5].

## Références

- [1] T. Taliercio et al, Opt. Express,
- [2] F. Barho *et al.* Opt. Express **24**, 16175 (2016)
- [3] M. J. Milla *et al.* Nanotechnology **7**, 425201 (2016)
- [4] M. J. Milla *et al.* Adv. Opt. Mat. In press (2017)
- [5] F. Barho *et al.* Nanophotonics In press (2017)

# Nanocapteurs plasmoniques

**Pierre-Michel Adam<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Institut Charles Delaunay (ICD), CNRS UMR 6281  
Laboratoire de Nanotechnologie, Instrumentation et Optique (LNIO)  
Université de Technologie de Troyes (UTT)  
12 rue Marie Curie CS 42060 10004 TROYES CEDEX, FRANCE

La plasmonique est un domaine bien établi trouvant de nombreuses applications en optoélectronique, en biologie, pharmacologie et métamatériaux entre autres. Une approche pour la détection de diverses molécules utilise les capteurs biochimiques reposant soit sur la détection du décalage spectral de la résonance des nanoparticules métalliques après l'adsorption de ces molécules, ou sur la spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS). Ces nanoparticules ont des résonances liées aux excitations de plasmons de surface localisés (LSP). La présence d'un milieu environnant entraîne un décalage vers le rouge de la longueur d'onde de résonance dans le spectre extinction des nanoparticules, ce qui est utilisé comme un mécanisme de détection pour concevoir des capteurs biochimiques LSPR (Localized Surface Plasmon Resonance) [1-2]. Les nanocapteurs LSPR présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux capteurs plasmoniques de type SPR que nous discuterons au cours de cette présentation [3].

## Références

- [1] K Jia, MY Khaywah, Y Li, JL Bijeon, PM Adam, R Déturche, B Guelorget, et al, *ACS applied materials & interfaces* **6**, 219-227, 2013
- [2] T Maurer, R Nicolas, G Lévêque, P Subramanian, J Proust, J Béal, et al, *Plasmonics* **9** 507-512, 2014
- [3] I Kaminska, T Maurer, R Nicolas, M Renault, T Lerond, R Salas-Montiel, et al, *Journal of Physical Chemistry C* **119**, 9470-9476, 2015

# Bio-détection via le concept « spectro-inside » : étude de l'interaction des nanoparticules d'argent avec les protéines DsRed

**A. Scarangella<sup>1,2,3</sup>, C. Bonafos<sup>2</sup>, M. Soumbo<sup>1,4</sup>, A. Mlayah<sup>2</sup>, A. Pugliara<sup>1,2</sup>, R. Carles<sup>2</sup>, E. Navarro<sup>5</sup>, M.-C. Sancho<sup>5</sup>, M.-C. Monje<sup>4</sup>, C. Roques, K. Makasheva<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, UPS, INPT; 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse

<sup>2</sup>CEMES-CNRS, Université de Toulouse, 29 rue J. Marvig, 31055 Toulouse Cedex 04

<sup>3</sup>FERMaT, Université de Toulouse, CNRS, UPS, INPT, INSA, Toulouse

<sup>4</sup>LGC, Université de Toulouse; CNRS, UPS, INPT; 35 chemin des maraîchers, 31062 Toulouse

<sup>5</sup>IPE (Instituto Pirenaico de Ecología)-CSIC; Zaragoza, Spain

Les nanomatériaux et plus particulièrement les couches minces nanocomposites sont devenus des composants importants dans les dispositifs bio-analytiques puisqu'ils améliorent nettement leurs performances en termes de sensibilité et de limites de détection jusqu'à des molécules uniques [1]. Dans ce travail, nous exploitons la multifonctionnalité des nanoparticules d'argent (AgNPs) en tant qu'antennes plasmoniques lorsqu'elles sont enterrées près de la surface libre de couches minces de SiO<sub>2</sub> et en tant qu'agents biocides en raison de leur forte toxicité envers les microorganismes. Nous appelons cette approche hybride le concept « spectro-inside » qui consiste à utiliser les AgNPs eux-mêmes comme sondes pour amplifier et détecter les signaux optiques de cibles biologiques situées à leur proximité. Les propriétés plasmoniques de couches mince de SiO<sub>2</sub> contenant des AgNPs élaborées par implantation ionique ont été démontrées [2]. Récemment, nous avons démontré l'élaboration de substrats plasmoniques à grande surface en utilisant un procédé plasma qui combine avec succès la pulvérisation cathodique et la polymérisation par plasma [3]. La toxicité à court terme de ces substrats plasmoniques vis-à-vis des micro-organismes, en particulier de la photosynthèse des algues vertes *Chlamydomonas reinhardtii*, a été exploitée en fluorométrie pour déterminer la libération contrôlée d'argent bio-disponible [4].

Le couplage d'AgNPs enterrées dans des couches minces de silice avec des protéines fluorescentes rouges *Discosoma* (DsRed) qui présentent une photo-stabilité exceptionnelle semble être un système approprié pour la détection et l'analyse des mécanismes d'adhérence sur les surfaces diélectriques avant la formation du biofilm. Pour cela, des couches protéiques très minces de DsRed ont été déposées sur les substrats plasmoniques. Les propriétés optiques (photoluminescence, indice de réfraction et absorption) des couches protéiques de DsRed suggèrent que les protéines DsRed conservent leur état naturel après adsorption et déshydratation. Le spectre Raman des couches minces protéiques de DsRed, non-visible en l'absence d'AgNP, a été observé et analysé grâce à la spectroscopie Raman exaltée (SERS), ce qui rend ces substrats nanocomposites à base d'AgNP excellents candidats pour les applications de bio-détection.

## Références

- [1] S. Nie, S. R. Emory, *Science* **275**, 1102 (1997).
- [2] P. Benzo *et al.*, *J. Appl. Phys.* **113**, 193505 (2013).
- [3] A. Pugliara *et al.*, *Material Research Express* **2**, 065005 (2015).
- [4] A. Pugliara *et al.*, *Sci. Total Environ.* **565**, 863 (2016).

# Travail de sortie de nanoparticules métalliques : sa dépendance avec leur taille et leur fonctionnalisation chimique

Léo Bossard-Giannesini, Hervé Cruguel, Olivier Pluchery

*Institut des NanoSciences de Paris, université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, Paris*

Le travail de sortie est une propriété essentielle d'un matériau qui régit de nombreux phénomènes électroniques de surface: du transport de charges aux réactions chimiques. Dans le cas de nanoparticules métalliques le travail de sortie dépend non seulement de la nature du métal, mais aussi de la taille de la nanoparticule, du substrat sous-jacent et de la fonctionnalisation chimique. Pour une nanoparticule greffée sur une surface les effets électrostatiques jouent un rôle critique, du fait notamment de transfert de charge avec la surface, que nous avons pu modéliser [1].

Dans cette présentation je montrerai comment nous avons utilisé la microscopie AFM à sonde de Kelvin (KPFM) pour mesurer le travail de sortie de nanoparticules d'or (diamètres de 10 à 60 nm) greffées sur des monocouches auto-assemblées (SAM) sur de l'or ou sur des substrats de silicium. Le travail de sortie peut aussi être ajusté en variant la fonctionnalisation moléculaire.

Enfin ces nanoparticules ont été étudiées par microscopie STM sous ultra-vide et dans ce cas le courant qui les traverse révèle la nature discrète de la charge: les courbes I-V prennent une forme d'escalier, dits *escaliers de Coulomb*. [2-3]

## References

- [1] Y. Zhang et al., "Sensing the Charge State of Single Gold Nanoparticles via Work Function Measurements," *Nano Lett.*, **15** (2015) 51-55
- [2] L. Caillard, et al, "Controlling the reproducibility of Coulomb blockade phenomena for gold nanoparticles on an organic monolayer/silicon system", *Nanotechnology* 26(6):065301 (2015)
- [3] O. Pluchery, L. Caillard, R. Benbalagh et al., "Static and Dynamic Electronic Characterization of Organic Monolayers Grafted on a Silicon Surface," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 3675 (2016).

**Jeudi 14 décembre 2017**

**Session Synthèse/Caractérisation**

# hydrothermal synthesis of Sn doped TiO<sub>2</sub> aggregates for anode materials application.

Saida Mehraz<sup>1,2</sup>, Peerawas Kongsong<sup>3</sup>, Abdelhafed Taleb<sup>1,4</sup>, Nahed Dokhane<sup>5</sup>, Lek Sikong<sup>3</sup>

<sup>1</sup>PSL Research University, Chimie ParisTech - CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, 75005, Paris, France

<sup>2</sup>Research Centre in Industrial Technologies CRTI, BP 64, route de Dely-Ibrahim, Chéraga, 16033, Algeria

<sup>3</sup>Department of Mining and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University Hatyai, Songkla 90112 Thailand

<sup>4</sup> Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75231 - Paris France

<sup>5</sup>Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement, M'hamed Bougara de Boumedès University 35000 Boumerdès – Algérie

## Abstract:

In material science, recent progress is mainly devoted to develop innovative strategies to prepare nanomaterials with desired properties, which are a coupling of both its intrinsic and extrinsic properties. Among the strategies reported for extrinsic material properties control, nanoparticles agglomeration appears to be a promising approach to obtain materials with controlled architectures and desired properties for targeted applications. In fact, combining a mixture of nanoparticles with different physical and chemical properties offers a large number of possibilities to tailor the properties of agglomerated materials [1-2].

Sn doped TiO<sub>2</sub> aggregates have been successfully prepared via one pot hydrothermal technique. It was illustrated that the size, the morphology and the phase of prepared TiO<sub>2</sub> aggregates is strongly influenced by the amount of added Sn doping. In addition, it was demonstrated that the prepared aggregates properties is influenced by the synthesis temperature. Furthermore, it was shown that the prepared Sn doped TiO<sub>2</sub> aggregates are of high crystallinity. The influence of added Sn dopant amount on the optical and structural properties of the prepared Sn doped TiO<sub>2</sub> aggregates have been investigated.

## Références

- [1] A. Taleb, F. Mesguich, X. Yanpeng, C. Colbeau-Justin, P. Dubot, J. SOLMAT, 52, 148 (2016).
- [2] Y. Cai, H. E. Wang, S. Z. Huang, M. F. Yuen, H. H. Cai, C. Wang, Y. Yu, Y. Li, W. J. Zhang, B. L. Su, Electrochimica Acta 210, 206-214 (2016).

# Procédé d'assemblage de nano-particules en nano-sphères pour le développement de nouveaux matériaux ou d'outils compétitifs pour l'imagerie multimodale

C. Goubault<sup>1</sup>, F. Sciortino<sup>1</sup>, S. Chevance<sup>1</sup>, F. Gauffre<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, Rennes.

Un nouveau procédé d'assemblage de nanoparticules (5-10 nm) en nanosphères creuses et poreuses<sup>[1]</sup> (80-150 nm), stabilisées par un polymère, a été élaboré<sup>[2]</sup> et breveté<sup>[3]</sup> à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR). Les nanocapsules obtenues sont appelées Hybridosomes®. Une grande variété de nanoparticules peut être utilisée et/ou mélangée (or, oxyde de fer, quantum dot, clusters, ...), la seule exigence étant leur hydrophobicité. Le noyau organique peut être retiré (remplacé par de l'eau) : les nanocapsules formées restent stables en solution ou peuvent être électro-déposées en film nanostructuré *via* une fonctionnalisation préalable du polymère de la capsule permettant la chimie électro-click.

Parmi les applications potentielles des hybridosomes, le champ des méta-matériaux est à explorer. En effet, le procédé simple et robuste mis en place au laboratoire devrait permettre d'accéder à des briques élémentaires prometteuses pour le développement de nouveaux métamatériaux. Pour cette application spécifique, il nous faudra plus particulièrement élaborer des nanosphères à partir de nanoparticules plasmoniques (Ag ou Au) de plus grande taille (20 nm).

En parallèle, des applications en imagerie multimodale nous poussent à nous intéresser au développement d'hybridosomes réalisés à partir de quantum dot (variété unique ou en mélange), associés ou non à des nanoparticules d'oxydes de fer : l'étude et la maîtrise des propriétés de couplage (et de quenching) entre nanoparticules au sein de l'hybridosome permettraient un nouveau développement pour ces nanoplateformes hybrides en imagerie pré-clinique *in vivo*.

## Références

[1] F. Sciortino, M. Thivolle, M. L. Kahn, C. Gaillard, S. Chevance, and F. Gauffre, *Soft Matter* **13**, 4393 (2017).

[2] F. Sciortino, G. Casterou, P-A. Eliat, M-B. Troadec, C. Gaillard, S. Chevance, M. Kahn, F. Gauffre, *Chem NanoMat* **2**, p739 (2016). [doi:10.1002/cnma.201600155](https://doi.org/10.1002/cnma.201600155)

[3] Brevet FR15 62860 (CDM-570, 18 décembre 2015). F. Gauffre, F. Sciortino, S. Chevance, M. Kahn, G. Casterou.

# Synthèse, stabilité photothermique et applications de nanoprismes d'or synthétisés par voie biologique et chimique.

Nina Tarnowicz, Magdalena Klekotko, Joanna Olesiak-Banska, Marek Samoc,  
Katarzyna Matczyszyn

<sup>1</sup> *Group of Engineering and Modeling of Advanced Materials, Wrocław University of Science and Technology,  
Wyb. Wyspińskiego 27, 50-370 Wrocław, Pologne*

Nous rapportons ici l'influence de l'irradiation avec des impulsions laser femtoseconde sur les nanoprismes d'or synthétisés en utilisant des méthodes biologiques et chimiques. L'exposition des nanostructures au faisceau laser provoque des changements morphologiques qui affectent leur spectre d'absorption. Ces modifications ont été suivies en utilisant la spectroscopie d'absorption et la microscopie électronique à transmission. Les effets observés dépendent de la puissance du laser utilisé et de la longueur d'onde d'excitation. Dans des conditions de résonance, l'arrondissement des extrémités des nanoparticules triangulaires et leur transformation en une forme sphérique, plus stable, ont été observés. Ces changements sont plus rapides avec une puissance laser plus élevée. De telles modifications de forme étaient moins marquées pour des irradiations hors résonance. De plus, il apparaît que les nanoprismes d'or synthétisés chimiquement sont moins sensibles aux changements morphologiques que ceux obtenus à l'aide d'agents biologiques. Néanmoins, nous montrons que leur stabilité colloïdale est perturbée par une irradiation de longue durée. Nous présentons aussi des possibilités d'application de telles nanoparticules, soit en phot-thérapie dynamique (-a-PDT – antibacterial photodynamic therapy) pour tuer les bactéries, soit pour leur utilisation au sein de cellules solaires.

## Références

- [1] M. Klekotko, K. Matczyszyn, J. Siednienko, J. Olesiak-Banska, K. Pawlik and M. Samoc, *Physical chemistry chemical physics* : PCCP, 17, 29014 (2015)
- [2] I. Maliszewska, B. Lisiak, K. Popko, K. Matczyszyn, Enhancement of the Efficacy of Photodynamic Inactivation of *Candida albicans* with the Use of Biogenic Gold Nanoparticles, *Photochemistry and Photobiology* 93 (4), 1081-1090 (2017)
- [3] M. Klekotko, J. Olesiak-Bańska, K. Matczyszyn, Photothermal stability of biologically and chemically synthesized gold nanoprisms, *Journal of Nanoparticle Research* 19 (10), 327 (2017)

# Diffusion Raman exaltée de surfaces métalliques nanolithographiées

**M. Edely<sup>1</sup>, N. Delorme<sup>1</sup>, G. Louarn<sup>2</sup>, L. Douillard<sup>3</sup>, J.-F. Bardeau<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Institut des Molécules et Matériaux du Mans, Université du Maine, 72085 Le Mans Cedex 9, France

<sup>2</sup> Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes, BP 32229, 44322 Nantes, France

<sup>3</sup> Nanophotonics Laboratory, IRAMIS, CEA, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

Depuis la première observation du phénomène de diffusion Raman exaltée de surface (DRES) en 1974 [1] de nombreuses méthodes de fabrication de substrats ont été développées afin d'exalter les signaux Raman[2]. Des études ont montré que l'existence d'espace confiné entre les nanoparticules adjacentes donnait naissance localement à de forts effets d'exaltation du champ électromagnétique, zones appelées "points chauds". En 2014, nous avons breveté une nouvelle méthodologie de nanostructuration de surface métallique basée sur l'utilisation de pointe AFM (Microscope à Force Atomique). Nous avons alors montré qu'il était possible de fabriquer de façon reproductible un ensemble de motifs avec des géométries différentes sur des substrats solides ou flexibles. [3]

Ce type de support multistructuré permet d'ouvrir de nouveaux champs d'investigations expérimentaux et théoriques pour étudier et optimiser les processus physiques responsables des effets DRES. En effet, les relations entre la géométrie des nanostructures et la dépendance spectrale de l'exaltation du champ électromagnétique, la réponse plasmonique des nanostructures métalliques a été modélisée par éléments finis. Par ailleurs, nous avons confirmé expérimentalement la localisation des points de forte exaltation par microscopie par photoémission d'électrons sur différentes nanostructures et avons étudié leur efficacité DRES via l'analyse du signal de diffusion Raman à la surface en utilisant des solutions diluées ( $10^{-6}$ M) de thiophenol.

## Références

- [1] Fleischmann, M., P.J. Hendra, and A.J. McQuillan, *Chemical Physics Letters* **26**, 163 (1974)
- [2] Farcau, C. and S. Astilean, *Journal of Molecular Structure* **1073**, 102 (2014)
- [3] Bardeau, J.-F., N. Delorme, and M. Edely, *Method for producing a nanostructured metal pattern*. 2016, Université du Maine; Centre National de la Recherche Scientifique.

# **Nan'eau: a network of microscopy platforms to investigate the behavior of materials in liquid**

**Giancarlo Rizza<sup>1</sup>**

*1 Laboratoire des Solides Irradiés, Ecole polytechnique, Route de Saclay, 91128 Palaiseau Cedex – France*

Nan'eau project aims at understanding how materials and systems behave in their native (liquid) environment (in situ) under realistic operational conditions (in operando) and in response to external stimuli (laser light). To reach this objective, Nan'eau is conceived as a multiplatform facility to facilitate interdisciplinary exchanges between life sciences, chemistry, physics, and engineering that exploits state-of-the-art advances in electronic, photonic and X-rays imaging techniques. The coupling between these microscopies will allow a comprehensive approach to the understanding of the organisation and operation of organic and inorganic matter, in all its complexity, on widely varying spatial, energetic and temporal scales. This synergy is possible as new sample holders allow one to isolate aqueous media from the external world. The same sample can thus be moved from one platform to another, so that one may investigate it under dynamical conditions using a multi-microscopy approach. In this manner, we shall create a complete technical environment for spatial, temporal and energetic correlative multi-microscopy probing of nano-objects in the liquid phase and electrochemistry. Nan'eau is a project labeled as strategic by Paris Saclay University (UPSay) within the framework of "Initiatives de Recherche Stratégiques (IRS)". It gathers a consortium of 20 laboratories and some 100 permanent research staff, as yet affiliated to 9 institutions.

**Jeudi 14 décembre 2017**

**Session Applications Energie**

# ZnO nanoparticles as luminophores for LEDs and solar cells

**A. Apostoluk<sup>1</sup>, Y. Zhu<sup>1</sup>, Y. Zhang<sup>1</sup>, N. Le Bail<sup>2</sup>, C. Theron<sup>2</sup>, T. Cornier<sup>2</sup>, S. Daniele<sup>2</sup>, B. Masenelli<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Université de Lyon, Lyon Institute of Nanotechnology (INL, UMR CNRS 5270), Lyon Institute of Applied Sciences (INSA Lyon), 7 Avenue Jean Capelle, 69621 Villeurbanne, France

<sup>2</sup> Université de Lyon, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON, UMR CNRS 5256), Université Claude Bernard Lyon 1, 2 Avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne, France

Dans notre étude, nous nous concentrons sur les propriétés luminescentes des nanoparticules d'oxyde de zinc (NPs) pour les applications dans les diodes électroluminescentes et les cellules solaires à couches minces. Un grand progrès économique dans les LED blanches et le marché de cellules photovoltaïques (PV) est possible grâce à l'utilisation de phosphores sans lanthanides qui sont censés convertir les UV en lumière visible, grâce au processus dit de down-shifting (DS). Les nanostructures de ZnO sont potentiellement plus attractives que les matériaux à base de terres rares, et les chalcogénures grâce au fait qu'elles soient abondantes, donc bon marchées et moins nocives pour la santé. De plus, les nanoparticules de ZnO ont suscité un intérêt croissant, car en raison de la réduction de la taille, elles possèdent une variété de défauts intrinsèques (lacunes Zn et interstitiels O). Ces défauts peuvent se comporter comme des émetteurs de lumière efficaces, qui émettent de la lumière dans la gamme visible. Nous présentons des méthodes de fabrication de nos nanoparticules de ZnO, physiques et chimiques. Nous avons en premier lieu étudié des particules synthétisées par voie physique (le dépôt par jet d'agrégats de basse énergie – LECBD – qui repose sur la détente adiabatique d'un plasma) [1, 2]. Les particules résultantes n'ont pas démontré un PL QY suffisamment élevé pour être intéressant pour le « down-shifting ». IRCELYON a développé deux voies de synthèse chimique : la méthode conventionnelle de co-précipitation de l'acétate ou du sulfate de zinc en présence d'hydroxyde alcalin ainsi que l'hydrolyse de ZnEt<sub>2</sub>. Pour chaque cas, les paramètres de synthèses ont été variés pour optimiser les propriétés optiques en vue de l'effet de « down-shifting ». La seule réaction d'hydrolyse n'a pas initialement conduit à des particules très luminescentes. Une approche originale a été donc proposée: l'ajout d'un acide faible, l'acide polyacrylique (PAAH), durant la synthèse. Alors que le PAAH a déjà été utilisé comme agent passivant de la surface de ZnO, son utilisation pendant la synthèse n'a jamais été tentée. Cette méthode rapide et pratique a permis d'obtenir un auto-assemblage mésosphérique unique de ZnO ZnO hybrides avec un rendement quantique photoluminescent intense (PL QY) de 40-75 % [1, 2]. Les NPs sont synthétisées via un processus de synthèse à base d'eau (alors elle est non toxique) qui permet de contrôler la luminescence dans la gamme visible. Ces matériaux sont caractérisés par une excellente PL QY. Afin d'élucider l'influence des défauts sur l'émission visible des NPs ZnO, divers atomes dopants à différents niveaux de dopage ont été introduits dans les NPs ZnO et leurs structures et performances optiques ont été testées et analysées. Les NPs ZnO les plus efficaces (spectre d'émission large et la PL QY élevée) peuvent être appliquées dans les revêtements supérieurs des structures PV ou des diodes luminescentes, pour améliorer la capture de la lumière (dans les cellules solaires) et l'émission de lumière blanche (dans les LEDs).

## Références

- [1] Y. Zhu, A. Apostoluk, S. Liu, S. Daniele, B. Masenelli, *Journal of Semiconductors* **34**, 053005 (2013).
- [2] A. Apostoluk, Y. Zhu, B. Canut, B. Masenelli, J.-J. Delaunay, K. Znajdek and M. Sibiński, *Phys. Status Solidi C* **10**, 1301 (2013).
- [3] S. Daniele, A. Valette, T. Cornier, Patent PCT WO 2016/038317 A1.
- [4] Y. Zhu, A. Apostoluk, P. Gautier, A. Valette, T. Cornier, J. Bluet, K. Masenelli-Varlot, S. Daniele, B. Masenelli, *Scientific Reports* **6**, 23557 (2016).

# Etude théorique de la réponse plasmonique de nanocristaux de ZnO dopés

**C. Delerue<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>IEMN, UMR CNRS 8520, Avenue Poincaré, CS 60069, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex

Les nanocristaux de semiconducteurs fortement dopés font l'objet de nombreuses études car ils présentent une résonance plasmonique de surface (LSPR en anglais) à des fréquences fixées par la concentration de dopants. C'est le cas par exemple des nanocristaux de ZnO dopés Al ou Ga [1-3]. Un autre intérêt de ces nanocristaux, souvent repris dans la littérature, est de présenter des pertes ohmiques réduites (largeur du pic LSPR) par rapport aux nanocristaux de métaux nobles bien connus dans le domaine de la plasmonique. Mais est-ce réellement le cas ? D'où viennent les pertes dans ces systèmes ? Quelles sont les pertes minimales qu'on peut espérer ? Après une introduction générale sur le sujet, je présenterai des études théoriques abordant ces questions fondamentales.

Travail financé par le projet ANR Gazon (contrat ANR-15-CE09-0004-04).

## Références

- [1] Johns, R. W.; Bechtel, H. A.; Runnerstrom, E. L.; Agrawal, A.; Lounis, S. D.; Milliron, D. J. *Nature Communications* **7**, 11583 (2016).
- [2] Schimpf, A. M.; Thakkar, N.; Gunthardt, C. E.; Masiello, D. J.; Gamelin, D. R. *ACS Nano* **8**, 1065 (2014).
- [3] Hamza, M. K.; Bluet, J.-M.; Masenelli-Varlot, K.; Canut, B.; Boisron, O.; Melinon, P.; Masenelli, B. *Nanoscale* **7**, 12030 (2015).

# **Nano-objets hybrides à coeur magnétique et surface catalytique pour les réactions de Fischer Tropsch et de Sabatier où le chauffage est induit par un champ magnétique alternatif.**

**A. Meffre, B. Mehdaoui, V. Connord, J. Carrey, P.-F. Fazzini, S. Lachaize,  
M. Respaud, B. Chaudret**

<sup>1</sup> Laboratoire de Physique et Chimie des Nano Objets, Université de Toulouse; [INSA](#), [UPS](#), [LPCNO](#), [CNRS-UMR5215](#), 135 avenue de Rangueil, 31077 Toulouse, France

Le développement de la production d'électricité d'origine photovoltaïque ou éolien, intermittente et souvent déphasée par rapport aux besoins, pose les questions de l'utilisation des excédents produits et du stockage de l'énergie électrique. Une possibilité est sa transformation en énergie chimique (power to gas), notamment sous forme de méthane CH<sub>4</sub>, stocké et réutilisé localement, ou bien injecté dans le réseau. Celui-ci peut être produit à partir de CO ou de CO<sub>2</sub> et d'hydrogène, via les réactions de Fischer Tropsch et de Sabatier respectivement. Elles nécessitent l'utilisation de catalyseurs à base de métaux de transition Fe, Co, Ni ou de Ru et sont mis en oeuvre dans des réacteurs chauffés de manière homogène au delà de 200 - 300°C.

Notre approche alternative aux procédés conventionnels est basée sur l'utilisation de nanoparticules comprenant un coeur ferromagnétique recouvert d'une surface catalytique. Soumises à un champ magnétique haute fréquence (50 - 500kHz), les nanoparticules s'échauffent via les pertes magnétiques générées dans le coeur ferromagnétique. Ainsi, seul le catalyseur est chauffé et non l'ensemble du réacteur.

Le point clé est le design de nano-objets qui doivent comprendre un coeur ferromagnétique à fort pouvoir de chauffe et une surface catalytique adaptée. Ceux-ci sont élaborés par voie de chimie douce en deux grandes étapes consécutives. La première étape vise la formation des coeurs de carbure de Fer métallique présentant une forte aimantation et un champ coercitif adapté aux conditions de champ magnétique appliqué, maximisant les puissances de chauffe (jusqu'à 1.5 kW/g<sub>Fe</sub> pour un champ magnétique de 70mT de fréquence 300kHz). Une deuxième étape de croissance chimique permet de déposer une surface/coquille de catalyseur (Co, Ru). L'adaptation des conditions de synthèse ont conduit à des géométries originales de nanofils de Ru sur le coeur magnétique.

Ces objets nous ont permis de réaliser les réactions de Fischer Tropsch [1] et de Sabatier [2], avec un échauffement de la température via l'application d'un champ magnétique. Les points intéressants sont la vitesse de montée en température, en quelques secondes, et la bonne sélectivité dans les produits formés.

## **Références**

- [1]. A. Meffre et al, Nanoletters (2015), **15**, p3241.
- [2]. A. Meffre et al, en préparation.

# Conversion photonique assistée par des ions de terres rares : application au solaire photovoltaïque

M. Stoffel<sup>1</sup>, J. Weimmerskirch<sup>1</sup>, E. Steveler<sup>1</sup>, G. Beainy<sup>2</sup>, S. Geiskopf<sup>1</sup>, X. Devaux<sup>1</sup>, Y. Fagot-Révurat<sup>1</sup>, A. Bouché<sup>1</sup>, E. Talbot<sup>2</sup>, P. Pareige<sup>2</sup>, M. Vergnat<sup>1</sup>, H. Rinnert<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Université de Lorraine, UMR CNRS 7198, Institut Jean Lamour, BP 70239,  
54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

<sup>2</sup> Université de Rouen, GPM, UMR CNRS 6634, BP 12, Avenue de l'Université,  
76801 Saint Etienne de Rouvray, France

Une limitation importante de l'efficacité des cellules solaires est due aux pertes d'énergie inhérentes au matériau semi-conducteur lui-même. En raison du processus de thermalisation, les paires électron-trou photogénérées perdent rapidement l'énergie excédentaire correspondant à l'écart d'énergie entre celle du photon incident et celle de la bande interdite du semi-conducteur. De même les photons d'énergie inférieure à la bande interdite ne sont pas absorbés par le semi-conducteur. Plus de 50% des photons sont ainsi non ou mal convertis. Une solution pour améliorer le rendement des cellules est d'associer plusieurs semi-conducteurs de bande interdite différente. Cette solution est complexe et coûteuse. Une autre voie consiste à convertir le spectre solaire pour l'adapter au semi-conducteur considéré. Dans ce travail, nous discuterons de l'utilisation de couches de conversion photonique visant à limiter les pertes par thermalisation. Les couches de « down-conversion » ou de « down-shifting » pourraient en effet réduire ce mécanisme de perte en convertissant les photons solaires de haute énergie en photons de plus basse énergie.

La présentation sera focalisée sur des couches d'oxydes de silicium ( $\text{SiO}_x$ ) dopées avec des terres rares, ces matériaux étant compatibles avec la technologie des cellules standard en silicium. En raison de leurs émissions radiatives dans le proche infrarouge, les ions néodyme (Nd) ou ytterbium (Yb) sont de bons candidats pour la conversion de photons de haute énergie en photons qui peuvent être efficacement convertis par des cellules à base de silicium [1]. Les couches dopées sont déposées par évaporation sous ultraviolet en utilisation des cellules d'effusion pour les dopants. Les propriétés de conversion photonique ont été principalement étudiées par spectroscopie de photoluminescence (PL). Un transfert d'énergie efficace ainsi qu'une conversion photonique ont été démontrés dans deux systèmes différents:  $\text{SiO}_{1.5}:\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{SiO}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ . Dans les couches  $\text{SiO}_{1.5}:\text{Nd}^{3+}$ , l'absorption des photons de haute énergie est obtenue par la présence de nanocristaux de silicium (NC-Si) formés par des traitements thermiques adaptés. En présence de NC-Si, il est démontré que l'émission optique du Nd dans le proche infrarouge est dû au transfert d'énergie entre les NC-Si et les ions  $\text{Nd}^{3+}$  [2]. Dans le cas du codopage  $\text{Ce}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ , les ions  $\text{Ce}^{3+}$  constituent un absorbeur efficace [3]. Sous excitation UV, le transfert d'énergie des ions Ce vers les ions Yb est démontré. Les processus de transfert d'énergie vers les ions émetteurs ainsi que le potentiel de ces couches dopées pour les applications seront discutés.

## Références

- [1] K. Bouras, G. Schmerber, H. Rinnert, D. Aureau, H. Park, G. Ferblantier, S. Colis, T. Fix, C. Park, W. K. Kim, A. Dinia, A. Slaoui, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **145**, 134-141 (2016)
- [2] E. Steveler, H. Rinnert, and M. Vergnat, *J. Appl. Phys.* **110**, 113518 (2011)
- [3] J. Weimmerskirch-Aubatin, M. Stoffel, X. Devaux, A. Bouché, G. Beainy, E. Talbot, P. Pareige, Y. Fagot-Revurat, M. Vergnat and H. Rinnert, *J. Mat. Chem. C* **3**, 12499 (2015)



**Jeudi 14 décembre 2017**

**Session Posters**

# Supports métalliques multi-structurés par nanolithographie : support modèle pour l'imagerie SERS

**M. Edely<sup>1</sup>, N. Delorme<sup>1</sup>, G. Louarn<sup>2</sup>, L. Douillard<sup>3</sup>, J.-F. Bardeau<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Institut des Molécules et Matériaux du Mans, Université du Maine, 72085 Le Mans Cedex 9, France

<sup>2</sup> Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes, BP 32229, 44322 Nantes, France

<sup>3</sup> Nanophotonics Laboratory, IRAMIS, CEA, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

D'un point de vue technologique, de nouveaux besoins en imagerie performante, de méthode de détection chimique et biochimique ultra-sensible et de caractérisation sélective (et sans marquage) de systèmes sous très haute dilution ou de molécules individuelles ont récemment motivé de nouvelles recherches. L'effet SERS permettant de s'affranchir des problèmes de faible section efficace de diffusion inhérents à la spectroscopie Raman classique et de supprimer les effets indésirables de la fluorescence, cette technique s'avère extrêmement utile et performante pour envisager un nombre important d'applications dans des domaines variés.

Nous avons récemment conçu et mis au point [1] une méthodologie simple et reproductible permettant d'élaborer de façon déterministe des zones nanostructurées de points chauds sur plusieurs dizaines de microns carrés (donc optiquement repérables par microscopie optique) sur un support solide et flexible. Ces supports modèles nous ont permis d'étudier les relations structure-propriétés d'exaltation optique et de contribuer ainsi à mieux comprendre et contrôler les phénomènes de confinement localisé des champs électromagnétiques. La réponse spectrale des nanostructures métalliques a été modélisée par éléments finis et nous avons confirmé expérimentalement la localisation des points de forte exaltation par microscopie par photoémission d'électrons (PEEM) sur différentes nanostructures. Le phénomène d'exaltation Raman a été étudié sur un ensemble de supports multi-structurés en or sur lesquels nous avons déposé des molécules cibles de type Cristal Violet (CV), Rhodamine et Thiophénol diluées à  $10^{-6}$  M. Nous avons montré que les facteurs d'exaltation sont fonction de l'espacement entre les nanostructures et de la longueur d'onde incidente.

Compte tenu de nos résultats, nos prochains objectifs seront de valider le potentiel de ce type de support nanostructuré comme technique de transduction pour des biocapteurs ou analyse de trace de polluant.

## Références

[1] J.-F. Bardeau, N. Delorme, and M. Edely, Brevet « Procédé de Fabrication d'un motif métallique nanostructuré et motif métallique, décembre 2014 - N° de dépôt : 1461880

# Réseaux de nanoparticules d'or possédant des propriétés de diffraction exaltée par plasmon : élaboration par interférométrie laser et simulation semi-analytique des spectres

E. Nadal<sup>1,2</sup>, N. Barros<sup>1,2</sup>, H. Glénat<sup>1</sup>, J. Laverdant<sup>3</sup>, D. S. Schmool<sup>4</sup> and H. Kachkachi<sup>1,2</sup>

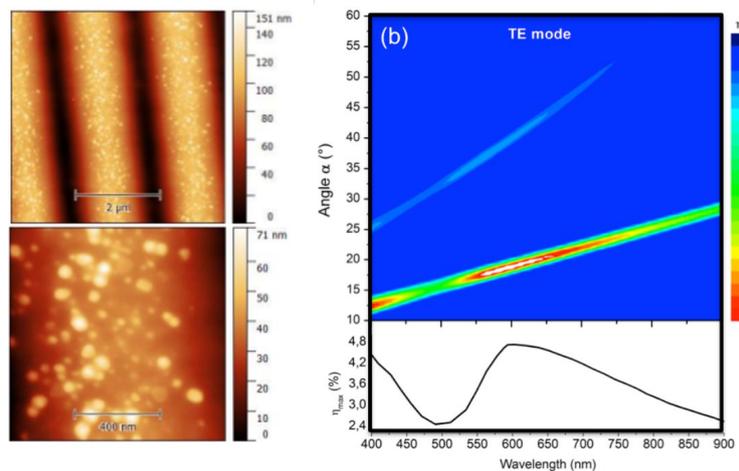
<sup>1</sup>PROMES, CNRS (UPR8521), Rambla de la thermodynamique, Perpignan, France

<sup>2</sup>University of Perpignan Via Domitia (UPVD), 52 Avenue Paul Alduy, 66100 Perpignan, France

<sup>3</sup>Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, Institut Lumière Matière, Villeurbanne, France

<sup>4</sup>GEMaC, CNRS (UMR 8635), Université de Versailles/Saint-Quentin, Université Paris-Saclay, 45 Avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles, France

Le développement de matériaux nanocomposites métal-diélectrique avec des propriétés plasmoniques présente un intérêt dans les domaines de la détection, de la photonique ou du photovoltaïque. En particulier, il a été montré que l'utilisation de réseaux de nanoparticules plasmoniques dans la conception de biocapteurs peut améliorer significativement leur sensibilité. Nous proposons une nouvelle méthode pour la synthèse *in situ* par irradiation laser de réseaux de nanoparticules d'or dans des films polymères. Des films dopés par des précurseurs d'or sont irradiés avec un motif d'interférence, ce qui conduit à la photoréduction spatialement contrôlée des ions métalliques. Un procédé de recuit permet ensuite la croissance des nanoparticules tout en maintenant l'organisation spatiale au sein du film. L'originalité de cette méthode provient du fait que nous utilisons un laser visible continu de faible puissance, qui peut être appliqué sur de grandes surfaces. Les réseaux obtenus présentent une efficacité élevée de diffraction exaltée par plasmon. Pour simuler les spectres expérimentaux, nous avons développé une approche semi-analytique combinant l'utilisation de théories des milieux effectifs de type Maxwell-Garnett étendues avec l'algorithme RCWA (Rigorous Coupled Wave Analysis). Nous montrons que ce modèle permet de reproduire les résultats expérimentaux et fournit en outre des informations sur la structure interne des composites.



Images AFM et carte d'efficacité de diffraction d'un réseau

## Références

- [1] E. Nadal, N. Barros, H. Glénat, J. Laverdant, D. S. Schmool and H. Kachkachi, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 3553-3560 (2017)
- [2] E. Nadal, N. Barros, H. Glénat, D. S. Schmool and H. Kachkachi, *en préparation*

# Ultra-Low-Energy Ion Beam Synthesis of Ag Nanocrystal: Effect of the Matrix on Nucleation and Growth

M. Carrada<sup>1</sup>, B. Pecassou<sup>1</sup>, A. Haj Salem<sup>1</sup>, G. Ben Assayag<sup>1</sup>, L. Dumont<sup>2</sup>, J. Cardin<sup>2</sup>, F. Gourbilleau<sup>2</sup>

<sup>1</sup> CEMESCEMES/CNRS, Université de Toulouse, 29 rue J. Marvig 31055 Toulouse Cedex 4, France

<sup>2</sup> CIMAP, Normandie Univ, ENSICAEN, UNICAEN, CEA, CNRS, 6 Bd Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex 4, France

Silver nanocrystals (Ag-NCs) are of considerable interest for a wide range of applications including medicinal (cancer therapy, drugs delivery, diagnostics...) and antibacterial purpose but also for sensing, catalysis and photovoltaics (PV). In this work we are interested in Ag-NCs for their plasmonic properties, which are highly relevant for enhancing optical absorption of solar cells. In particular, Ag-NCs are expected to improve the efficiency of third generation solar cells based on frequency conversion layers, containing rare earth and/or silicon nanocrystals (Si-NCs). Ultra-Low-Energy Ion-Beam-Synthesis (ULE-IBS) is an interesting technics to obtain 2D arrays of Ag-NCs embedded in a dielectric matrix and with controlled sizes, densities and positions. However, the NCs nucleation and growth are strongly dependent on the matrix characteristics. In this work we investigate the synthesis of Ag-NCs by ULE-IBS in different dielectric matrices, such as silicon oxide and nitride doped with rare earth ions (Tb<sup>+</sup>, Yb<sup>+</sup>) and/or containing Si-NCs. The structural characteristics of Ag-NCs will have been investigated by HREM and EFTEM and their dependence on the matrix composition and on its integrity (presence of defects, porosity, strain...) will be discussed, as well as the impact of the Ag-NCs characteristics on the system optical properties, in particular on the PL emission of the rare earth and/or Si-NCs.

# Ressources de la Chimie Métallorganique pour la Synthèse de Nanoparticules Cu, Ag, Au.

J. Cure<sup>1</sup>, E. Lebon<sup>1</sup>, M. Puyo<sup>1</sup>, K. Cocq<sup>1</sup>, G. Casterou<sup>1</sup>, H. Assi<sup>1</sup>, K. Fajerweg<sup>1</sup>, M. L. Kahn<sup>1</sup>, C. Lepetit<sup>1</sup>, B. Chaudret<sup>3</sup>, A. Mlayah<sup>4</sup>, P. Fau<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>LCC-CNRS, Université de Toulouse, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse, France

<sup>2</sup>UFT, UT3 Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse, France

<sup>3</sup>LPCNO, Université de Toulouse, INSA, UPS, CNRS, 135 avenue de Rangueil, 31077 Toulouse

<sup>4</sup>CEMES-CNRS, Université de Toulouse, 29 rue J. Marvig, 31055 Toulouse Cedex 04

Nous présentons ici nos travaux dans le domaine de la synthèse de nanoparticules (NP) métalliques du groupe 11 à partir de la voie chimique métallorganique. Quelques exemples d'applications de ces nanoparticules sont présentés en fin de résumé. La synthèse de NP métalliques en milieu organique et stabilisées par des ligands ancillaires a été développée dans les années 90.<sup>1</sup> Les avantages de cette méthode, par rapport aux techniques classiques à partir de sels en voie aqueuse, sont le meilleur contrôle de leur chimie de surface et la réactivité de ces précurseurs organiques mis sous pression de dihydrogène permettant la germination de nanocristaux à basse température. Des techniques comme la RMN solide ou en solution apportent une grande richesse d'informations sur la stabilisation des NP par interactions avec la couche de ligands ancillaires. Le choix du précurseur métallique revêt une grande importance pour la formation des NP. Nous avons montré l'intérêt de l'utilisation de précurseurs de la famille des amidinates de Cu pour la formation de NP de diamètre *ca.* 8nm de faible dispersion en taille avec de très faibles quantités de ligand (alkylamine...) grâce à l'effet synergique apporté par un fragment éthylamine libéré par la décomposition du précurseur.<sup>2</sup> Le Cu est peu utilisé dans les applications en plasmonique en raison de sa moindre stabilité chimique (oxydation) et de la présence de transitions interbandes qui absorbent une partie de la résonance plasmonique. Cependant une simple oxydation contrôlée des NP permet de décaler la longueur d'onde de la résonance plasmonique, de s'affranchir des absorptions interbandes et de récupérer une résonance plasmonique exaltée grâce à l'augmentation de la constante diélectrique du milieu environnant la NP (couche Cu<sub>2</sub>O). Des NP d'Ag ont également été synthétisées par cette voie.<sup>3</sup> Ces NP sont employées en décoration de substrats d'or comme catalyseurs pour la détection électrochimique de nitrates dans l'eau de mer.<sup>4</sup> Déposées sur des NP semi-conductrices, ces NP participent activement à la séparation de paires électron-trou dans des dispositifs pour la production de H<sub>2</sub> par photo réduction solaire de l'eau (water-splitting). Enfin, des NP d'au ont été déposées par une voie chimique aqueuse, la déposition précipitation à l'urée (DPU), à partir d'un précurseur HAuCl<sub>4</sub> sur des supports nanométriques d'oxydes métalliques. Ces NP d'au possèdent alors un effet catalytique remarquable permettant l'oxydation du CO à température ambiante ce qui a pu être mis en pratique pour améliorer la sélectivité de capteurs de gaz intégrés sur silicium.<sup>5</sup>

## Références:

- 
- [1] J. S. Bradley, J. M. Millar, E. W. Hill, S. Behal, B. Chaudret, A. Duteil, *Faraday Discuss.* **92**, 255 (1991).  
[2] J. Cure, A. Glaria, V. Collière, P.-F., A. Mlayah, B. Chaudret, P. Fau, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 5253 (2017)  
[3] J. Cure, Y. Coppel, T. Dammak, P. F. Fazzini, A. Mlayah, B. Chaudret, P. Fau, *Langmuir*, **31**, 1362 (2015)  
[4] E. Lebon, J. Cure, P. Fau, M., Kahn, C. Lepetit, K. Fajerweg, IEEE (NMDC) (2016)  
[5]. J. Jońca, J. Harmel, L. Joanny, A. Ryzhikov, M. L. Kahn, P. Fau, B. Chaudret, K. Fajerweg, *Sens. And Act. B*, **249**, 357 (2017)

# Surfaces auto-microstructurées de ZnO à base de gouttelettes pour des applications en photovoltaïque

**N. Ghifari**<sup>1,2</sup>, **N. Bchellaoui**<sup>1</sup>, **A. Chahboun**<sup>2</sup> and **A. El Abed**<sup>1</sup>

*1 Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire (LPQM), Université Paris-Saclay, ENS Paris Saclay, 61 Avenue du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex, France.*

*2 Equipe Couches Minces et Nanostructures, FST, Université Abdelmalek Essaadi, Tanger, Maroc.*

Le dépôt de poussière et de sable sur la surface des panneaux photovoltaïques (PV) est responsable de la dégradation de leurs performances, en raison de la diminution de l'absorption de la lumière solaire sur leurs surfaces <sup>[1]</sup>.

Plusieurs études ont été menées pour analyser les effets environnementaux. En particulier, il a été montré que le taux de dégradation moyen des modules solaires pendant un mois est d'environ 18,74% <sup>[2]</sup>. et qu'un dépôt de poussières de 20 g/m<sup>2</sup> sur un panneau photovoltaïque réduit son efficacité de 15 à 35% <sup>[3]</sup>. Un autre facteur responsable du mauvais rendement énergétique des PV est lié à la réflexion de la lumière solaire sur la surface de ces panneaux.

L'originalité de notre travail repose donc sur l'utilisation d'une approche originale « sol-gel microfluidique » pour produire et pour assembler des surfaces micro-structurées d'oxydes de zinc (ZnO). Plus particulièrement, notre approche permet la synthèse de microsphères de ZnO hautement monodispersées de taille et de forme bien définies permettant un auto-assemblage de telles microparticules sur des substrats de verre.

La technique microfluidique utilisée permet également une meilleure optimisation des conditions expérimentales pour produire des revêtements très efficaces et peu coûteux. Il permet également de contrôler facilement différents paramètres, à savoir la taille, la porosité, la morphologie de la surface, etc.

Nous prévoyons donc réduire le taux de réflexion de la lumière par un revêtement anti-réfléchissant de microparticules d'oxyde de zinc déposées et auto-organisées sur la surface des cellules solaires. Nous visons à produire des surfaces super-hydrophobes de panneaux solaires photovoltaïques caractérisées par un mouillage quasi-nul avec des propriétés autonettoyantes<sup>[4]</sup>.

## Références

[1] SAM Said, G Hassan, HM Walwil, N Al-Aqeeli, *Renew. Sust. Energy Reviews* 82, 743-760 (2018).

[2] M. Saidan, A. Albaali, E. Alasis, J. K. Kaldellis, *Renewable Energy* 92, 499-505 (2016).

[3] F. Mohd Zaihidee, S. Mekhilef, M. Seyedmahmoudian, B. Horan, *Renew. Sust. Energy Reviews* 65, 1267-1278 (2016).

[4] E. Velayi, R. Norouzbeigi, *Applied Surface Science* 426, 674-687 (2017).

# Spectroscopie de films d'or nanocomposites dopés avec de la Rhodamine B.

G. Micouin, N. Lascoux, A. Désert, S. Parola and P. L. Baldeck

Univ Lyon, ENS de Lyon, CNRS UMR 5182, UCB Lyon 1, Laboratoire de Chimie, 46 allée d'Italie 69364 Lyon cedex 07 France

Notre objectif est d'étudier et d'optimiser des nanoparticules hybrides or-molécule pour utiliser l'effet bénéfique de leur forte influence sur leur propriétés photophysiques. En particulier, les propriétés de fluorescence des molécules organiques peuvent être améliorées de façon significative quand elles sont en interaction forte avec une nanoantenne plasmonique. Le signal de fluorescence est amplifié de deux à trois ordres de grandeur avec des molécules déposées dans des gaps nanométriques de nanoantennes et de nanorésonateurs. De plus, la réduction des durées de vie des états excités peut améliorer l'efficacité quantique radiative et la résistance au photoblanchiment. Dans ce travail, nous nous occupons en particulier d'un nouveau système de couplage, un film mince nanocomposite fait de super agrégats (50-100nm) de nanocristaux d'or (5-10nm) couverts de molécules organiques fluorescentes (Rhodamine B). Le procédé de synthèse consiste en une réduction de sels d'or en l'absence de surfactant mais en présence de molécules cationiques. Celui-ci est contrôlé afin de laisser le colorant s'adsorber à la surface des colloïdes avant leur agrégation et leur croissance sur le substrat catalytique. Au résultat, la concentration de colorant est environ de 1M dans le film mince avec 1 molécule pour 1000 atomes d'or. Le spectre d'extinction du film mince dopé avec de la Rhodamine B montre une large bande plasmon supplémentaire à 680nm, qui est attribuée (simulations FDTD) à l'écart moyen entre les colloïdes imposé par le colorant adsorbé en surface. Les mesures de fluorescence montrent une forte contribution de l'or mais également une fluorescence typique de la Rhodamine B dans la zone spectrale correspondant à son maximum d'excitation. (Figure 1), mais avec une durée de vie de fluorescence ultra-courte.

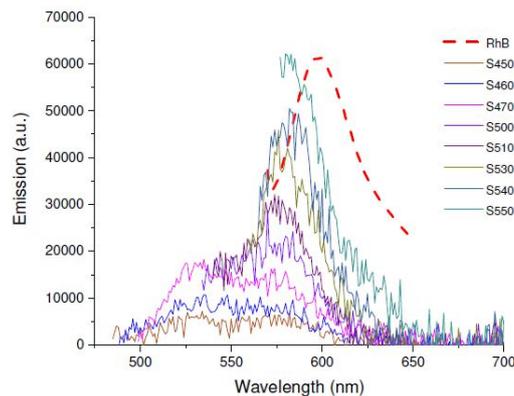


Figure 1 : Differential emission spectra (RhB@Au – Au) Red is RhB on glass. “Island” type

## Référence:

[1] H. Naor, D. Avnir, J. Mater. Chem. C, 2, 7768–7775 (2014).

# Etude du couplage vibroélectronique entre des boîtes quantiques semiconductrices de CdTe et leur environnement moléculaire : vers une nouvelle classe de senseurs chimiques nanostructurés

**T. Noblet<sup>1</sup>, B. Busson<sup>1</sup>, A. Deniset<sup>1</sup>, M. Erard<sup>1</sup>, C. Humbert<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie Physique, Univ Paris-Sud, Université Paris-Saclay, CNRS, 91405 Orsay, France

L'étude fondamentale des nanostructures semiconductrices a révélé, en physique et chimie du solide, la possibilité de concevoir des nanocristaux dont les énergies sont quantifiées [1]. Ces systèmes singuliers, dont les propriétés quantiques découlent du confinement des paires électron-trou, sont appelés boîtes quantiques (quantum dots, QDs). Ils constituent une nouvelle famille de sondes fluorescentes aux applications multiples, de la catalyse à la microscopie super-résolue, en passant par différentes techniques de reconnaissance moléculaire [2,3]. Dans ce contexte, nos travaux consistent à développer une nouvelle classe de senseurs chimiques tirant parti de la forte activité électronique et optique de ces nanoparticules. Pour cela, nous fonctionnalisons des substrats de silicium et de verre en y greffant (i) des QDs de CdTe et (ii) des molécules organiques d'intérêt. Dans un premier temps, les spectroscopies UV-visible et IR, alliées à la microscopie de fluorescence, permettent d'apprécier la stabilité et l'homogénéité de ces dépôts. L'ensemble de ces caractérisations montrent d'ailleurs l'obtention de monocouches de QDs. Dans un second temps, la spectroscopie optique non-linéaire SFG (génération de fréquence-somme) permet de sonder et de quantifier les effets de couplage entre les propriétés électroniques des QDs et la réponse vibrationnelle de leur environnement moléculaire [4]. Cette technique repose sur la combinaison de deux faisceaux lumineux, visible et infrarouge, et permet donc d'exciter électroniquement les boîtes quantiques (via le visible) tout en réalisant la spectroscopie vibrationnelle des molécules organiques environnantes (via l'infrarouge). Grâce à cette approche, nous avons montré qu'il était possible d'exalter la signature vibrationnelle des molécules localisées sur les substrats grâce aux propriétés optoélectroniques des QDs déposés. La mise en relation des spectroscopies UV-visible et SFG montrent en effet que la réponse vibrationnelle des molécules est maximale lorsque la fréquence du faisceau visible coïncide avec le maximum d'absorption des QDs. L'amplification ainsi observée permet bel et bien d'envisager la conception de senseurs chimiques à bas seuil de détection à l'aide des boîtes quantiques.

## Références

- [1] D. Segets *et al.*, *ACS Nano* **6**, 9021 (2012).
- [2] K. D. Wegner, N. Hildebrandt, *Chem. Soc. Rev.* **44**, 4792 (2015).
- [3] T. Noblet, J. Hottechamps, L. Dreesen, C. Humbert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 26559 (2017).
- [4] C. Humbert *et al.*, *J. Colloid and Interface Science* **445**, 69 (2015).

# Etudes de dimères de nanoparticules uniques par modulation spatiale et modulation de polarisation

**F. Perrier<sup>1</sup>, C. Bonnet<sup>1</sup>, M.-A. Lebeault<sup>1</sup>, S. Hermelin<sup>1</sup>, J. Lermé<sup>1</sup>, M. Pellarin<sup>1</sup>, E. Cottancin<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institut Lumière Matière (ILM), Université Lyon 1, UMR 5306 CNRS, Bât. Kastler, 43, bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne cedex, France*

La réponse optique des nanoparticules métalliques, dominée par la résonance plasmon de surface localisée (RPSL) dépend de leur morphologie (taille, forme, composition) mais aussi de leur environnement proche. En particulier, la RPSL d'une NP peut présenter un caractère anisotrope si elle est intrinsèquement anisotrope<sup>1</sup> ou si son environnement direct présente une anisotropie<sup>2,3</sup>. Des études récentes ont montré l'existence d'un couplage entre nanoparticules métalliques et des molécules chirales déposées à proximité, couplage dont la signature est un signal de RPSL dichroïque<sup>4</sup>. Le mécanisme à l'origine de ce couplage n'est pas encore bien compris aujourd'hui et le rôle de l'excitation de la RPSL reste à explorer.

Nous présenterons un nouveau dispositif expérimental combinant la Spectroscopie à Modulation Spatiale<sup>5</sup> (SMS), permettant de mesurer la section efficace d'extinction de nano-objets individuels, à une modulation de polarisation de la lumière incidente permettant d'accéder à l'anisotropie de la réponse des nano-objets. Cette approche permet de s'affranchir des effets « statistiques » des mesures d'ensemble et des anisotropies résiduelles. Les premiers tests menés avec cette technique expérimentale ont été réalisés sur des dimères de sphères d'or de 100 nm de diamètre. Nous présenterons les résultats obtenus en corrélation avec les images MEB de ces objets et discuterons des informations accessibles avec cette double modulation.

Cette technique originale permettra grâce à sa haute sensibilité de sonder les propriétés de dichroïsme à l'échelle de la particule individuelle en lien avec l'environnement proche. En particulier, elle permettra d'étudier le couplage entre molécules chirales et nanoparticules et devrait nous conduire à une meilleure compréhension de son origine.

## Références

- [1] Hentschel, M. *et al.*, *Science Advances* **3**, e1602735 (2017).
- [2] Zhai, D. *et al.*, *Nanoscale* **7**, 10690–10698 (2015).
- [3] Pineider, F. *et al.*, *Nano Letters* **13**, 4785–4789 (2013).
- [4] Slocik, J. *et al.*, *Nano Letters* **11** (2), 701-705 (2011).
- [5] Billaud, P. *et al.*, *Review of Scientific Instruments* **81**, 43101 (2010)

# Comportement atypique de l'émission électronique de couches minces diélectriques de SiO<sub>2</sub>

**C. Rigoudy<sup>1,2</sup>, K. Makasheva<sup>1</sup>, M. Belhaj<sup>2</sup>, S. Dadouch<sup>2</sup>, G. Teyssedre<sup>1</sup>, L. Boudou<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>LAPLACE, Université de Toulouse; UPS, INPT, CNRS; 118 route de Narbonne, FR-31062 Toulouse Cedex 9

<sup>2</sup>ONERA -The French Aerospace Lab, FR-31055 Toulouse Cedex 4

Les matériaux exposés à l'environnement spatial subissent des radiations, par des électrons, des protons et des photons UV [1]. Afin de minimiser le risque de décharge électrostatique, il convient de limiter le gradient de charge à la surface du satellite. L'interaction des électrons incidents avec l'extrême surface des diélectriques est en particulier à l'origine du phénomène d'émission électronique. Ce phénomène, caractérisé par le rendement d'émission électronique (EEY), correspondant au nombre d'électrons émis par électron incident, contrôle en grande partie l'équilibre électrostatique des surfaces irradiées. Ce phénomène est aussi mis en jeu dans la microscopie électronique [2], en physique des plasmas [3], les accélérateurs de particules [4] etc. L'EEY est extrêmement sensible aux propriétés du matériau irradié (composition, physico-chimie, épaisseur, état de surface,...), ainsi qu'aux caractéristiques des électrons incidents (énergie, angle d'incidence, flux,...). Bien décrit pour les métaux, l'EEY des diélectriques fait intervenir des phénomènes plus complexes, en particulier pour des couches diélectriques de faible épaisseur. Un spectre d'EEY en énergie atypique a été observé pour des couches de SiO<sub>2</sub> inférieures à 100nm [5] mais reste non exploré et les origines de ce phénomène sont à identifier. Il se singularise par un minimum d'émission pour une énergie des électrons incidents de l'ordre de 0.5 à 1 keV. Cette étude se concentre sur la caractérisation de couches minces de silice thermique de différentes épaisseurs (de 10nm à 90nm) contrôlées au nanomètre près par décapage chimique, et mesurées par ellipsométrie, et ce sur différents substrats de silicium (intrinsèque, type n ou p). Après des mesures de spectroscopie d'électrons Auger (AES) et par spectrométrie de photoélectrons X (XPS) pour évaluer la contamination en surface, des mesures de EEY ont été réalisées. Ces mesures, réalisées en fonction des épaisseurs de la couche SiO<sub>2</sub>, mais aussi en fonction du type de dopage du substrat montrent une réponse atypique du EEY, et permettent de mettre en évidence l'influence de ces paramètres sur l'émission secondaire. Un modèle, basé sur celui de Dionne [6] et prenant en compte le mécanisme de Conductivité Induite par Radiation (RIC) est proposé [7] pour décrire le comportement atypique de EEY observé. Des mesures complémentaires, en fonction de l'angle d'incidence du faisceau d'électrons, de la polarisation du porte échantillon et du collecteur, complètent l'étude et permettent de tester le modèle proposé. Cette étude est un premier pas vers la compréhension des mécanismes qui contrôlent le taux d'émission électronique secondaire à partir de couches minces diélectriques.

## Références

- [1] T. Paulmier et al., *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **43**, 2894 (2015).
- [2] B. L. Thiel et al., *J. Appl. Phys.*, **97**, 051101 (2005).
- [3] Yu. P. Raizer, *Gas Discharge Physics*, Springer (1991).
- [4] G. Rumolo et al., *Phys. Rev. Spec. Top. - Accel. Beams*, **4**, 012801 (2001).
- [5] W. Yi et al., *Thin Solid Films*, **397**, 170 (2001).
- [6] G. F. Dionne, *J. Appl. Phys.*, **44**, 5361 (1973).
- [7] M. Belhaj et al., *R&T CNES*, RF 2/25730 DESP (2016).

# In situ Formation of Plasmonic Gold Nanoparticles in Ordered Block Copolymer Films

F. AUBRIT<sup>1</sup>, F. TESTARD<sup>1</sup>, F. GOBEAUX<sup>1</sup>, V. PONSINET<sup>2</sup>, P. GUENOUN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire (LIONS, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA-Saclay 91191 Gif-sur-Yvette (France)

<sup>2</sup>Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), Université de Bordeaux, UPR CNRS 8641, Bordeaux (France)

L'inclusion de nanoparticules métalliques dans un film de polymères nanostructuré permet d'obtenir de nouvelles propriétés dans le domaine de l'optique et de la plasmonique. L'enjeu est de contrôler la localisation des nanoparticules dans la nanostructure et l'homogénéité de leur répartition, en particulier pour aller vers les metamateriaux hyperboliques.

Nous avons utilisé les propriétés d'auto-assemblage de copolymères poly(styrene)-b-poly(vinylpyridine) (PS-b-PVP) déposés sur un substrat et une synthèse par un procédé physique (sonication ou irradiation) de réduction de sel d'or pour former des films nanocomposites. Nous montrons comment inclure facilement une population dense de nanoparticules d'or localisée dans les cylindres de PVP d'un film de copolymère nanostructuré en phase cylindrique. Cette méthode sans étape de pré-fonctionnalisation permet d'obtenir des tailles des nanoparticules d'or de 1 à 8 nm, permettant de moduler les propriétés voulues (fluorescence ou résonance de plasmon).

Les caractérisations multiples (AFM, TEM, GISAXS, UV-vis) réalisées sur les films permettent de suivre la formation des films avec la localisation des nanoparticules.

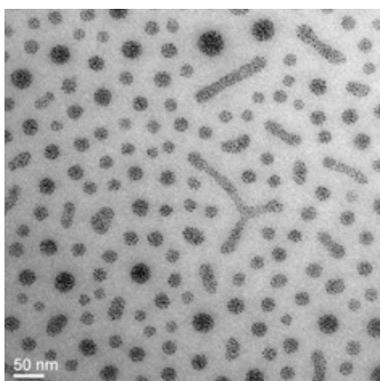


Figure : TEM d'un film de PS-b-P4VP contenant des nanoparticules d'or localisées dans les cylindres de PVP. Le diamètre moyen des nanoparticules est de 2 nm.

## Références

- [1] S. Park, J.-Y. Wang, B. Kim et al, *Macromolecules* **40**, 9059 (2007)
- [2] A. Horechyy, B. Nandan, N. E. Zafeiropoulos et al., *Adv. Funct. Mater.* **23**, 483 (2013)
- [3] S. Kim, H. S. Wang, S. G. Jang et al., *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **54**, 118 (2016)
- [4] F. Aubrit et al, article submitted



**Vendredi 15 décembre 2017**

**Session Biocapteurs**

# Les nanoparticules d'or et les biocapteurs : un mariage heureux

**Souhir Boujday<sup>1</sup>, Lu Zhang<sup>1,2</sup>, David Hu<sup>1,2</sup>, Maroua ben Haddada<sup>1,2</sup>, Michèle Salmain<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>, Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 6, CNRS, UMR 7197, Laboratoire de Réactivité de Surface, F75005 Paris, France.

<sup>2</sup>, Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 6, CNRS, UMR 8232, Institut Parisien de Chimie moléculaire, F75005 Paris, France.

L'association des nanoparticules d'or aux biocapteurs séduit par la multitude de perspectives offertes par ces nano-objets dans le domaine du diagnostic. Longtemps confinées au rôle de marqueurs de biomolécules assurant le suivi par imagerie et/ou microscopie électronique, les nanoparticules d'or sont aujourd'hui incontournables dans le domaine des biocapteurs. Elles sont à la fois un support, un récepteur, un transducteur, un agent nanostructurant et un amplificateur du signal. Sur des surfaces fonctionnelles, leur assemblage bidimensionnel permet de générer des nanostructures plasmoniques tout en optimisant la topographie au regard d'un juste équilibre entre la densité superficielle en biomolécules et leur accessibilité. La maîtrise de cette chimie de surface permet de disposer de structures robustes et homogènes bénéficiant d'un apport géométrique qui améliore les performances des biocapteurs [1-3]. Leur couplage orienté et contrôlé à des anticorps, génère des outils puissants pour la lecture optique de la reconnaissance moléculaire en suivant la bande plasmon et, au-delà, grâce à la réversibilité du processus d'agrégation / dispersion, pour la lecture visuelle de la reconnaissance moléculaire [4, 5]. Ces bioconjugués, nanoparticules d'or / anticorps, montrent, lorsque leur association est maîtrisée, une stabilité exemplaire permettant de préserver leurs performances analytiques après une année de stockage. Enfin, de par leur coefficient d'extinction molaire extrêmement élevé, ces bioconjugués peuvent également révéler la reconnaissance moléculaire par colorimétrie visible à l'œil nu.

## Références

- [1] M. Ben Haddada, M. Salmain, S. Boujday, *Sens Actuators, B*, 255(2018) 1604-13.
- [2] M. Ben Haddada, M. Huebner, S. Casale, D. Knopp, R. Niessner, M. Salmain, et al., *J Phys Chem C*, 120(2016) 29302-11.
- [3] A.-L. Morel, R.-M. Volmant, C. Methivier, J.-M. Krafft, S. Boujday, C.-M. Pradier, *Colloids Surf, B*, 81(2010) 304-12.
- [4] M. Ben Haddada, D. Hu, M. Salmain, L. Zhang, C. Peng, Y. Wang, et al., *Anal Bioanal Chem*, 409(2017) 6227-34.
- [5] Y. Wang, X. Liu, P. Chen, N.T. Tran, J. Zhang, W.S. Chia, et al., *Analyst*, 141(2016) 3233-8.

# Biocapteur colorimétrique basé sur des nanoparticules d'or conjuguées à des peptides

**L. ZHANG<sup>1,2,3</sup>, P. CHEN<sup>2</sup>, B. LIEDBERG<sup>2</sup>, M. SALMAIN<sup>3</sup>, S. BOUJDAY<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>LRS, Université de Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05

<sup>2</sup>CBSS, Nanyang Technological University (NTU), 52 Nanyang Drive, Singapore 637553

<sup>3</sup>IPCM, Université de Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05

Les nanoparticules d'or colloïdal (AuNP) présentent une bande d'absorption intense dans la gamme du visible avec un fort coefficient d'extinction qui est dû au phénomène de résonance de plasmon de surface localisée (LSPR). Cette bande LSPR est sensible au changement d'indice de réfraction local autour des AuNP.<sup>1</sup> Cela permet son utilisation pour la transduction colorimétrique ou la détection d'interactions moléculaires par des mesures d'absorbance classique.<sup>2</sup> Le test de biodétection basé sur des AuNP peut également s'appuyer sur le grand changement de couleur. Ce dernier résulte du couplage de plasmon interparticulaire au cours de l'agrégation de particules et/ou de la redispersion d'agrégats.<sup>3, 4</sup>

Ici, nous rapportons un concept direct pour la détection colorimétrique d'une cible modèle, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, basé sur l'agrégation d'AuNP conjugués à des peptides. Deux peptides synthétiques similaires s'assemblent pour former une structure en faisceau de 4 hélices alpha<sup>5</sup> présentant une fonction thiol libre. L'agrégation des particules est induite par la formation de ponts disulfures entre les faisceaux immobilisés (figure), ce qui conduit au déplacement vers le rouge de la bande LSPR. Lorsque l'assemblage entre les particules s'opère, la solution colloïdale d'AuNP change de couleur.

Cette plate-forme de détection pourrait être appliquée à la détection indirecte de la phénylalanine par la formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en présence de l'enzyme phénylalanine oxydase. Pour une meilleure sensibilité par détection visuelle, des nanoparticules d'alliage pourraient être utilisées à la place d'AuNP en raison d'un changement de couleur plus important à certaines longueurs d'onde.

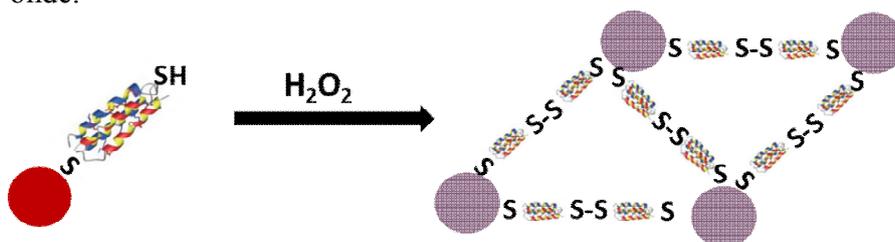


Fig. L'agrégation des AuNP-peptide induite par la formation de ponts disulfures entre les faisceaux immobilisés

## Références

- (1) Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (3), 668–677.
- (2) Zheng, W.; Jiang, X. *Analyst* **2016**, *141* (4), 1196–1208.
- (3) Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L.; Mucic, R. C.; Storhoff, J. J. *Nature*. 1996, pp 607–609.
- (4) Ben Haddada, M.; Hu, D.; Salmain, M.; Zhang, L.; Peng, C.; Wang, Y.; Liedberg, B.; Boujday, S. *Anal. Bioanal. Chem.* **2017**.
- (5) Enander, K.; Aili, D.; Baltzer, L.; Lundstrom, I.; Liedberg, B. *Langmuir* **2005**, *21* (6), 2480–2487.

# Optimisation du signal SERS de nanocylindres d'or sur un film d'or pour le développement d'un biocapteur QCM/SERS

**Médéric Lequeux<sup>1,2</sup>, David Mele<sup>1</sup>, Yousra Haddadi<sup>1</sup>, Raymond Gilibert<sup>1,3</sup>, Souhir Boujday<sup>2</sup>, Marc Lamy de la Chapelle<sup>1</sup>**

*1 Laboratoire CSPBAT, CNRS UMR 7244, UFR-SMBH, Université Paris 13, 74 rue Marcel Cachin, 93017 Bobigny, France*

*2 Laboratoire LRS, CNRS-UPMC UMR 7197, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu 75005 Paris, France*

*3 HORIBA Jobin Yvon S.A.S. 231 rue de Lille, 59650 Villeneuve d'Ascq, France*

## Résumé :

La méthode de détection par microbalance à quartz (QCM) a pour principe de faire vibrer un cristal de quartz par le biais d'un courant afin de détecter la masse de molécules déposées à la surface. En nanostructurant la surface d'or des quartz, nous souhaitons coupler la technique QCM avec la spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS). Cette double mesure permettra non seulement de détecter la présence de molécules (QCM) mais également de les identifier (spectre SERS).

La configuration retenue étant le dépôt de nanostructures d'or sur des films d'or [1], nous avons étudié, dans un premier temps, la réponse SERS d'une telle architecture. Nous avons fabriqué des nanocylindres de diamètres variables compris entre 50 et 250 nm et une période de 400 nm sur des films d'or d'épaisseurs allant de 20 à 50 nm. Grâce à cette étude nous avons pu déterminer l'effet de l'épaisseur du film d'or sur la position des résonances plasmon et observer l'apparition de modes de Bragg liés au réseau de nanoparticules [2].

Dans un deuxième temps, nous avons étudié le signal SERS délivré par les nanostructures et montrer que celui-ci dépendait de la taille des nanostructures et de l'épaisseur du film d'or.

L'utilisation des nanostructures optimisées nous a permis de coupler la QCM et le SERS afin de détecter une molécule d'intérêt : la streptomycine.

## **Références**

[1] R. Gilibert, *Plasmonics* **11**, 2 p601-602 (2015)

[2] R. Gilibert, *Nanotechnology* **27**, 11 (2016)

# Des nanoparticules pour détecter des composés organiques dissous en milieu marin

**E. Rinnert<sup>1</sup>, F. Colas<sup>2</sup>, O. Péron<sup>2</sup>, M. Dribek<sup>2</sup>, I. Tijunelyte<sup>3</sup>, S. Betelu<sup>4</sup>, T. Toury<sup>5</sup>, M. Lamy de la Chapelle<sup>3</sup>, S. Vergnole<sup>6</sup>, C. David<sup>6</sup>, E. Froigneux<sup>6</sup>**

<sup>1</sup> IFREMER, Laboratoire Cycles Géochimiques et ressources, CS10070, 29280 Plouzané

<sup>2</sup> IFREMER, Laboratoire Détection, Capteurs et Mesures, CS10070, 29280 Plouzané

<sup>3</sup> Laboratoire CSPBAT (FRE 3043), UFR SMBH, Université Paris XIII, 74 rue Marcel Cachin, 93017 Bobigny

<sup>4</sup> BRGM, 45060 Orléans CEDEX 02

<sup>5</sup> Laboratoire de Nanotechnologie et d'instrumentation Optique, Institut Charles Delaunay, FRE 2848, Université de technologie de Troyes, 12 rue Marie Curie, 10010 Troyes

<sup>6</sup> HORIBA Jobin Yvon SAS, 59650 Villeneuve d'Ascq

Depuis quelques années, la demande d'outils permettant de mesurer *in situ* de faibles teneurs en composés organiques dissous est croissante. Les techniques de mesure qui font référence pour ces composés ne sont pas adaptées aux mesures *in situ* et rendent l'accès aux mesures coûteux et difficile. Une détection *in situ*, rapide et sans prélèvement des analytes constitue ainsi un besoin analytique de problématiques environnementales. Les substances organiques visées sont notamment des hydrocarbures qui sont à la fois d'intérêts pour l'exploration et l'exploitation des fonds océaniques mais également d'intérêts sociétaux, étant considérés comme des contaminants prioritaires (Directive Cadre sur l'Eau 2000/60/CE). Pour détecter et quantifier des hydrocarbures, les techniques spectroscopiques sont bien adaptées. Les spectres contiennent en effet des informations propres à chaque composé permettant de les identifier. A l'inverse de la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie de diffusion Raman peut s'opérer dans le domaine du visible permettant ainsi des analyses *in situ* en solutions aqueuses. Cependant, le faible pouvoir diffusant des composés à détecter couplé aux faibles concentrations de ces derniers nécessitent le développement de techniques d'exaltation du signal.

C'est pour cette raison que des nanoparticules métalliques sont employées de sorte d'exploiter l'effet SERS : Surface Enhanced Raman Scattering. Le développement de capteurs SERS sera présenté pour des applications en milieu marin. L'optimisation de substrats SERS au laboratoire sera abordée de sorte d'atteindre des limites de détection compatibles pour des utilisations *in situ* (gamme du ppb). Ensuite, le dispositif instrumental permettant de réaliser des mesures SERS en milieu marin à partir d'un navire sera présenté. L'accent sera mis sur les contraintes environnementales de telles analyses. Quelques résultats de capteurs SERS déployés lors de campagnes en mer seront exposés. Enfin, des perspectives d'amélioration des performances métrologiques et du traitement du signal seront discutées.

## Functionalization of surfaces with recognition receivers: Application

### Detection of trace metallic pollutants

S. Falah<sup>1,2</sup>, X. Yanpeng<sup>2</sup>, Mohamed Beji<sup>1</sup>, A. Taleb<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Faculté des sciences de Tunis, campus universitaire 2092-El Manar II, Tunisie

<sup>2</sup> Institut de Recherche de Chimie Paris, CNRS – Chimie ParisTech, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France.

<sup>3</sup> Sorbonne Universités, UPMC-Univ Paris 06, F-75005, Paris  
[abdelhafed.taleb@upmc.fr](mailto:abdelhafed.taleb@upmc.fr), [sanasanaelfalah@gmail.com](mailto:sanasanaelfalah@gmail.com)

Toxic substances such as heavy metals are dangerous for human health and environment at a certain concentration threshold depending on their poisoning mechanism. Toxicity is a function of their degree of solubility and biodegradability. Insoluble substances as well as the metallic forms, exhibit negligible toxicity in most cases. For non-biodegradable substances, their accumulation in living organisms over a lifetime contact induces the increase of their concentration which may exceeds the tolerated threshold limit. Human contamination by heavy metal even at a trace level induces a dysfunction and serious damages to many body systems [1]. For human safety, there is an urgent need to specify tolerance threshold and to develop performing tools for their detection and control.

A comparison of electrochemical sensor performances is achieved using self-organized gold nanoparticle (Au NP) modified HOPG electrode and thin gold film as electrode materials. Both electrode surfaces were functionalized with bisphosphonate receptors (BP) [2]. In addition, performances comparison between modified electrode with and without BP receptors is achieved. The obtained results show a detection limit of 0.5  $\mu\text{M}$  for nanomaterial electrode sensor, whereas for thin film electrode sensor it is about 10 pM. These results were discussed in terms of electrode specific surface and recognition receptors dynamic.

**Keywords:** Electrochemical sensor, gold Nanoparticules, surface functionalization, metal detection.

[1] C. D. Klaassen, *Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons*, Ed. (McGraw-Hill Publishing Co., Inc., 7rd, ed.; New York, 2008).

[2] A. Taleb, X. Yanpeng, P. Dubot, *Applied surface science* 420 (2017) 110-117.

## Liste des participants

Nom	Prénom	Laboratoire	Email
Adam	Pierre-Michel	LNIO, Troyes	pierre_michel.adam@utt.fr
Apostoluk	Aleksandra	INL, Lyon	aleksandra.apostoluk@insa-lyon.fr
Ausseré	Dominique	IMM, Le Mans	ausserre@univ-lemans.fr
Babonneau	David	Institut P', Poitiers	david.babonneau@univ-poitiers.fr
Bardeau	Jean-Francois	IMM, Le Mans	Jean-Francois.Bardeau@univ-lemans.fr
Barros	Noémi	PROMES, Perpignan	noemi.barros@univ-perp.fr
Benoit	Magali	CEMES, Toulouse	magali.benoit@cemes.fr
Bonafos	Caroline	CEMES, Toulouse	caroline.bonafos@cemes.fr
Bonnet	Christophe	ILM, Lyon	christophe.bonnet@univ-lyon1.fr
Bouillard	Jean-Sébastien	University of Hull, UK	J.Bouillard@hull.ac.uk
Boujday	Souhir	LRS, Paris	souhir.boujday@upmc.fr
Bulteau	Yann	CIRIMAT, Toulouse	yann.bulteau@ensiacet.fr
Burgin	Julien	LOMA, Bordeaux	julien.burgin@u-bordeaux.fr
Carrada	Marzia	CEMES, Toulouse	marzia.carrada@cemes.fr
Chevance	Soizic	ISC, Rennes	soizic.chevance@univ-rennes1.fr
Delerue	Christophe	IEMN, Lille	Christophe.Delerue@iemn.univ-lille1.fr
Edely	Mathieu	IMM, Le Mans	mathieu.edely@univ-lemans.fr
Falah	Sana	Faculté des sciences de Tunis & Chimie ParisTech	sanasanaelfalah@gmail.com
Fau	Pierre	LCC, Toulouse	fau@lcc-toulouse.fr
Ghifari	Najla	LPQM, Paris	najla.ghifari@ens-paris-saclay.fr
Gonzalez-Posada	Fernando	IES, Montpellier	fernando.gonzalez-posada-flores@umontpellier.fr
Goubault	Clément	ISC, Rennes	clement.goubault@univ-rennes1.fr
Lequeux	Médéric	CSPBAT, Paris	medlequeux@gmail.com
Makasheva	Kremena	LAPLACE, Toulouse	kremena.makasheva@laplace.univ-tlse.fr
Matczyszyn	Katarzyna	Wroclaw University of Science and Technology	katarzyna.matczyszyn@pwr.edu.pl
Massiot	Inès	LAAS, Toulouse	massiot@laas.fr
Mehraz	Saida	Chimie ParisTech & CRTI Chéraga, Algérie	saida.mehraz@chimie-paristech.fr
Micouin	Guillaume	Laboratoire de Chimie ENS Lyon	guillaume.micouin@ens-lyon.fr
Mlayah	Adnen	CEMES, Toulouse	adnen.mlayah@cemes.fr
Noblet	Thomas	LCP, Orsay	thomas.noblet@u-psud.fr
Perrier	Floriane	ILM, Lyon	floriane.perrier@univ-lyon1.fr
Pluchery	Olivier	INSP, Paris	olivier.pluchery@insp.jussieu.fr
Respaud	Marc	LPCNO, Toulouse	respaud@insa-toulouse.fr
Rinnert	Emmanuel	IFREMER, Brest	Emmanuel.Rinnert@ifremer.fr
Rinnert	Hervé	IJL, Nancy	herve.rinnert@univ-lorraine.fr
Rigoudy	Charles	LAPLACE, Toulouse	rigoudy@laplace.univ-tlse.fr
Rizza	Giancarlo	LSI Ecole Polytechnique Palaiseau	giancarlo.rizza@polytechnique.edu
Talierno	Thierry	IES, Montpellier	thierry.talierno@umontpellier.fr
Tarrat	Nathalie	CEMES, Toulouse	nathalie.tarrat@cemes.fr
Testard	Fabienne	CEA Saclay	fabienne.testard@cea.fr
Zhang	Lu	LRS, Paris	lu.zhang@upmc.fr
Watkins	William	INSP, Paris	william.watkins@insp.upmc.fr

Thanks to our partners:

