

Nanoparticules pour l'optique

Synthèse, fonctionnalisation et matériaux

Jean-Pierre Boilot, Thierry Gacoin, Khalid Lahlil, Valérie Buissette, Domitille Giaume et Muriel Matheron

- Résumé** La synthèse colloïdale et la fonctionnalisation de nanoparticules luminescentes sont indispensables à la fois pour l'utilisation comme particules individuelles dans des sondes biologiques et pour l'élaboration de matériaux transparents et luminescents pour l'optique intégrée. La synthèse de réseaux organisés de nanoparticules par croissance confinée dans des films mésoporeux pourrait permettre d'exploiter les effets optiques collectifs.
- Mots-clés** **Nanoparticules, colloïdes, luminophores, sol-gel, films de silice mésoporeuse.**
- Abstract** **Nanoparticles for optical applications: synthesis, functionalisation and materials**
Colloidal synthesis and functionalisation of luminescent nanoparticles are required for both the use of isolated inorganic particles as biological labels and the elaboration of transparent luminescent materials for integrated optics. Synthesis of ordered arrays of particles by confined growth in mesoporous films could lead in future to the exploitation of collective optical effects in nanosystems.
- Keywords** **Nanoparticles, colloids, phosphors, sol-gel, mesoporous silica films.**

Ces dernières années, une partie importante des recherches concernant les nanoparticules minérales a été consacrée à l'interprétation de nouveaux phénomènes physiques : confinement quantique pour les semi-conducteurs II-VI, effet de champ local pour les métaux et superparamagnétisme pour les oxydes magnétiques. L'exploitation de ces propriétés pour des applications originales (films pour l'optique, nouvelles sondes biologiques...) nécessite maintenant de concentrer les efforts sur les aspects chimiques, avec comme principaux axes de recherche :

- La synthèse par voie colloïdale de nouveaux systèmes nanoparticulaires complexes dont la structure est optimisée pour une application particulière. Par exemple, l'utilisation de nanoparticules luminescentes comme alternative aux molécules de colorants pour le marquage de systèmes biologiques.

- La réalisation d'assemblages organisés de nanoparticules pour la mise en évidence et l'exploitation d'effets collectifs. Par exemple, les propriétés optiques des systèmes de nanoparticules métalliques sont dominées par des modes propres d'excitation électromagnétique dits *de plasmon*, correspondant à une oscillation concertée des électrons et du champ électromagnétique (la résonance plasmon est en particulier à l'origine de la couleur des nanoparticules d'argent (jaune) et d'or (rouge) utilisées depuis des siècles pour la coloration d'objets, par exemple de vitraux). Lorsque plusieurs particules sont associées, les modes de plasmons des nanoparticules individuelles se combinent entre eux pour former des modes couplés et modifier les propriétés optiques du système.

- L'élaboration de matériaux transparents à base de nanoparticules, en particulier le dépôt de films sur des grandes surfaces et contenant de fortes concentrations en particules actives, par exemple pour des applications en

optique intégrée (lasers, dispositifs électroluminescents, cellules photovoltaïques).

Concernant le premier point, c'est-à-dire l'optimisation de nanoparticules isolées en vue d'une application, les travaux des équipes de P. Alivisatos (UCB, Berkeley) [1] et S. Nie (Indiana University, Bloomington) [2] sur les nanoparticules luminescentes de semi-conducteurs II-VI ont permis de jeter les bases de techniques physico-chimiques utilisables pour d'autres systèmes. La structure des nano-objets fabriqués se divise en trois parties distinctes. La partie centrale est constituée par le luminophore lui-même, qui va absorber et émettre les photons (la propriété physique est plus généralement modulée par la taille, la forme et la composition chimique). Ce luminophore est entouré par une couche de passivation qui permet d'éviter le transfert de l'excitation vers des centres de recombinaison non radiative situés à l'interface avec le milieu extérieur (les effets de surface sont naturellement exacerbés dans les nanoparticules). Enfin, le greffage de molécules portant des fonctions chimiques spécifiques (carboxylates, amines...) assure la liaison avec les espèces biologiques, avec d'autres particules ou avec une matrice solide.

Cette architecture a été réalisée dans le cas de nanoparticules de CdSe préparées par précipitation de précurseurs organométalliques dans un solvant coordonnant à haut point d'ébullition, l'oxyde de trioctylphosphine ou TOPO. Les nanoparticules ont été passivées par ZnS pour augmenter la luminescence et fonctionnalisées par des groupes organiques pour le marquage de systèmes biologiques [3ab]. L'avantage de ces systèmes tient essentiellement dans la possibilité de varier les longueurs d'onde d'émission avec la taille des particules grâce aux effets de confinement quantique (voir *encadré* et *figure 1*) [3c]. Cependant, le temps de vie court (ns) et la distribution

Mécanismes de luminescence

Dans le cas de particules de semi-conducteurs dont la taille est progressivement réduite à quelques nanomètres (Q-dots), l'évolution du spectre d'absorption se caractérise par une augmentation du gap et par l'apparition d'un ou de plusieurs pics d'absorption. Il y a une transition progressive des propriétés électroniques depuis un état de semi-conducteur massif avec une structure de bande classique, vers un état moléculaire avec des transitions d'énergie discrètes. Cet effet est visible dès que la taille des particules est inférieure au rayon de Bohr des porteurs. Ces nanoparticules ont été très étudiées pour leurs propriétés de luminescence, puisque les effets de confinement quantique sont tels que la longueur d'onde d'émission varie sur tout le domaine spectral visible en fonction de la taille des particules (voir la *figure 1* pour CdSe). Néanmoins, les nanoparticules brutes présentent en surface de nombreuses voies de désexcitation non radiative, dont la conséquence est de limiter considérablement leur rendement de luminescence qui ne dépasse pas 1 %. L'obtention de bonnes propriétés de luminescence passe par le contrôle des états de surface. De nombreuses études y ont été consacrées, et les meilleurs systèmes réalisés jusqu'à présent sont des hétérostructures cœur-coquille synthétisées par croissance épitaxiale de deux ou trois monocouches d'un semi-conducteur de plus grand gap en surface de la nanoparticule, par exemple CdSe/ZnS. Cette passivation de surface permet le confinement des porteurs à l'intérieur du cristal et limite l'exploration de la surface par leurs fonctions d'onde. En conséquence, le rendement de luminescence augmente fortement et peut atteindre plus de 60 % dans des solvants aprotiques.

Dans le cas des oxydes dopés par des ions lanthanides, le spectre d'émission n'est pas sensible à la taille car les états impliqués sont localisés. La longueur d'onde d'émission dépend essentiellement de la nature des ions lanthanides (*figure 2*). Par exemple, pour le vanadate d'yttrium dopé par des ions europium $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, des raies fines d'émission correspondant aux transitions 4f-4f de l'ion Eu^{3+} sont à l'origine de la luminescence rouge après une excitation UV (*figure 4*). Le mécanisme d'émission peut se décomposer en étapes successives :

- absorption UV intense dans la bande de transfert de charge $\text{O} (2p) \rightarrow \text{V} (3d)$ des groupements vanadates ;
- migration de l'énergie au sein de la matrice, puis vers les niveaux excités des ions Eu^{3+} , par interactions d'échange *via* les oxygènes ;
- désexcitation non radiative des ions Eu^{3+} par émission de phonons vers le niveau émetteur ${}^5\text{D}_0$;
- émission de lumière essentiellement par la transition hypersensible ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$.

Le mécanisme, très performant dans le composé massif où le rendement de luminescence peut atteindre 70 %, est altéré dans les nanoparticules par des effets de surface (voir texte).



Figure 1 - Luminescence de nanoparticules de CdSe entourées d'une coquille de ZnS.

La couleur de la luminescence passe continûment du bleu au rouge lorsque la taille du cœur de CdSe augmente de 1 à 8 nm [3c].

en taille sont à l'origine d'une largeur spectrale importante (quelques dizaines de nanomètres). En outre, l'obtention de tels systèmes fait appel à des techniques complexes à partir de précurseurs toxiques.

Les nanoparticules luminescentes à base d'oxydes dopés par des ions lanthanides

Les travaux se sont orientés récemment vers la synthèse colloïdale d'autres systèmes luminescents, en particulier des nanoparticules d'oxydes (YVO_4 et LaPO_4) dopés par différents ions lanthanides luminescents (Eu^{3+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} ...). Ce choix se justifie par les excellentes propriétés d'émission des matériaux massifs, mais également par la possibilité d'obtenir ces composés sous forme cristalline par des réactions de précipitation en solution. De plus, les mécanismes d'émission, qui impliquent des états excités relativement localisés, devraient être moins sensibles aux pièges de surface que dans le cas des semi-conducteurs II-VI.

Différentes synthèses colloïdales ont été mises au point, en particulier en utilisant des précurseurs dissous en solution aqueuse [4]. Le principe consiste à précipiter l'oxyde en milieu complexant : ions citrates dans le cas de YVO_4 [4c] ou ions polyphosphates dans le cas de LaPO_4 [4d]. L'agent complexant permet à la fois de contrôler la taille des particules et de stabiliser les solutions colloïdales. La détermination des conditions optimales de formation des nanoparticules, notamment en modifiant les rapports molaires des réactifs ainsi que le pH, conduit à la stabilisation de solutions colloïdales transparentes. Les nanoparticules sont donc très bien dispersées, avec une taille d'environ 10 nm, et les concentrations des solutions colloïdales peuvent atteindre plusieurs centaines de grammes par litre. Les nanoparticules peuvent être dopées sur une grande plage de concentration par un grand nombre de terres rares, ce qui conduit à une large variété de solutions fortement luminescentes dans le visible ou l'infrarouge. La *figure 2* montre par exemple des solutions à base de LaPO_4 émettant les trois couleurs fondamentales : rouge, vert et bleu [4d].

Les effets de taille sur la luminescence ont été étudiés en détail dans le cas du luminophore rouge $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ [5]. Les spectres d'émission des nanoparticules sont globalement



Figure 2 - Colloïdes luminescents de phosphate de lanthane sous irradiation UV.

De gauche à droite : $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$, $\text{LaPO}_4:\text{Ce-Tb}$ et $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ (thèse V. Buissette, Rhodia/École polytechnique).

identiques à ceux des matériaux massifs (voir encadré), avec pour seule différence une largeur des transitions un peu plus importante, signe d'une distribution de champ cristallin associée à des distorsions du réseau. Le rendement quantique de luminescence pour ces nanoparticules (20 %) est comparable à celui des chalcogénures CdSe/ZnS dans l'eau. Cependant, il est nettement plus faible que dans le matériau massif (70 %), pour un taux optimum d'euprium nettement plus élevé (20 % au lieu de 5 %). Le transfert des nanoparticules dans l'eau lourde permet une augmentation substantielle du rendement jusqu'à 40 %, mettant en évidence des pertes importantes dans les nanoparticules par transfert de l'excitation vers les niveaux vibrationnels des liaisons hydroxyles de surface. Par ailleurs, la réalisation d'un système cœur-coquille avec un enrobage passivant de silice se traduit par une diminution de l'optimum de concentration en ions europium (10 %) en accord avec les propriétés du massif. Ceci met en évidence une autre voie de désexcitation non radiative (liée à la présence d'ions V^{4+} en surface) dans les nanoparticules brutes, qui intervient lors du transfert de l'excitation à travers le sous-réseau des vanadates.

Pour les applications en biologie ou en optique, la fonctionnalisation des nanoparticules est une étape préalable indispensable qui permet de contrôler les interactions entre les particules elles-mêmes ou avec le milieu environnant. Contrairement à la stratégie adoptée le plus souvent pour les nanoparticules des semi-conducteurs II-VI, qui consiste à greffer des molécules organiques complexantes directement sur la surface des nanoparticules, la synthèse en phase aqueuse des colloïdes est compatible avec l'enrobage des nanoparticules par une fine couche de silice fonctionnalisée (figure 3). Ceci présente l'avantage de pouvoir obtenir des taux de recouvrement très importants et de profiter de la richesse de la chimie des alcoxy-silanes. Ce type de fonctionnalisation a permis d'une part d'assurer une fixation sélective de ces nanoparticules sur des canaux sodiques dans des membranes cellulaires, et d'autre part de réaliser des matériaux sol-gel (films minces ou monolithes) transparents et fortement luminescents utilisables en optique (figure 4) [6].

Assemblages organisés de nanoparticules

Les réseaux organisés de nanoparticules à deux ou trois dimensions suscitent de plus en plus d'engouement de la part des chercheurs, à la fois pour leur intérêt fondamental (étude de la modification des propriétés physiques due à des effets collectifs) et technologique (exploitation de ces

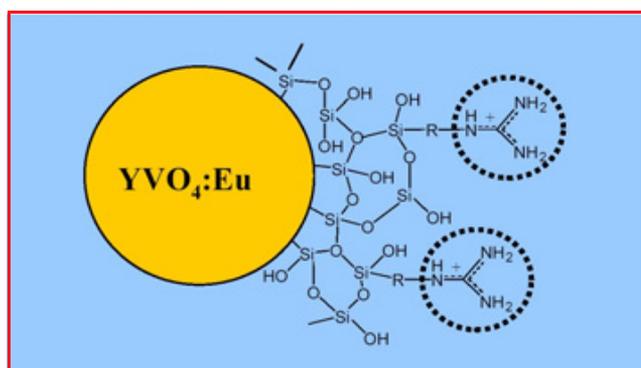


Figure 3 - Représentation schématique de la fonctionnalisation de nanoparticules de vanadate.

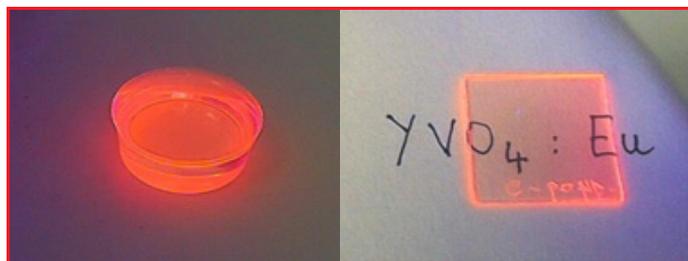


Figure 4 - Monolithes et films minces luminescents sous irradiation UV obtenus par dispersion de nanoparticules de vanadate d'yttrium, dopées par des ions europium, dans une matrice préparée par polymérisation sol-gel d'un trialcoxysilane (thèse A. Huignard, DGA-CNRS/École polytechnique).

variations de propriétés pour créer de nouveaux matériaux) [7-8]. Pour obtenir des effets collectifs qui diffèrent des propriétés de nanoparticules isolées, le paramètre essentiel à contrôler est la distance entre particules. La figure 5 présente ainsi l'évolution de la coloration d'un film à base de nanoparticules d'or en fonction de la distance entre particules [9]. Lorsque cette distance entre particules diminue, une augmentation des propriétés optiques non linéaires a été calculée dans le cas de réseaux organisés de nanoparticules de semi-conducteurs [10], et observée dans le cas de réseaux 2D de nanoparticules d'argent [11]. D'autres effets optiques ou électroniques (en particulier, une conduction par sauts activés d'électrons) dus aux interactions entre particules ont été observés dans des réseaux 2D de nanoparticules d'argent [12-13] et des films de nanoparticules d'or [14].

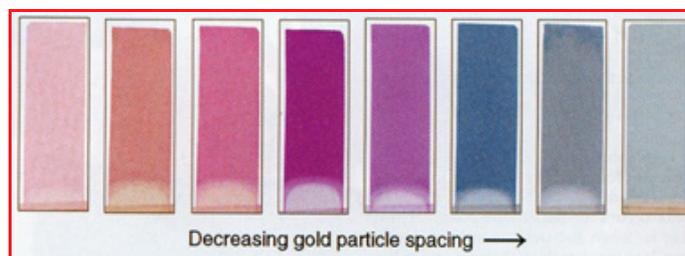


Figure 5 - Couleurs visibles en transmission d'une série de films constitués de nanoparticules d'or avec différentes distances interparticules.

Le diamètre des particules est de 15 nm. Elles sont entourées d'une couronne de silice d'épaisseur variable qui permet de moduler la distance entre particules dans le film. Les épaisseurs des couronnes sont, de gauche à droite : 17,5 nm, 12,5 nm, 4,6 nm, 2,9 nm, 1,5 nm, 1,0 nm, 0,5 nm, 0 nm [9].

Les recherches sur ces nanomatériaux organisés n'en sont pour le moment qu'à leurs débuts, et l'exploitation de leurs propriétés en vue d'applications précises est encore assez lointaine. L'application potentielle la plus prometteuse est vraisemblablement l'élaboration de nouveaux composés miniaturisés pour l'optique et l'optoélectronique [7-8].

Actuellement, l'essentiel des études concerne l'élaboration de matériaux, ce qui nécessite une monodispersité en taille des particules et un excellent contrôle des distances entre particules. Ces matériaux sont souvent obtenus par dépôt d'une solution colloïdale et évaporation du solvant [15-16] ou par déstabilisation contrôlée de cette solution qui provoque une cristallisation des particules [17]. Cependant, l'étendue des domaines ordonnés reste faible et leur tenue mécanique est médiocre.

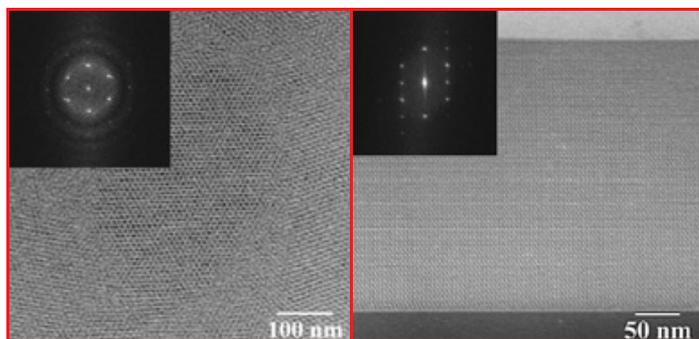


Figure 6 - Vue dans le plan (à gauche) et en section transverse (à droite) d'un film mésoporeux organisé (structure hexagonale 3D) observé au microscope électronique.

En insert sont montrées les transformées de Fourier de ces images. Le film est texturé (axe c perpendiculaire au substrat) et organisé sur toute l'épaisseur (400 nm) (thèse S. Besson, Saint-Gobain/École polytechnique).

Une solution possible pour l'obtention de matériaux nanoparticulaires, organisés à grande échelle et présentant une tenue mécanique acceptable, est la croissance *in situ* de nanoparticules dans des films mésoporeux organisés. Ces matériaux, bien connus sous forme de poudres, sont obtenus par l'association de mésophases lyotropes et d'oxydes sol-gel [18]. Ils présentent, après une étape de calcination des tensioactifs structurants, une porosité très monodisperse (de quelques nanomètres) et arrangée de manière périodique.

Par exemple, en utilisant un agent tensioactif classique, le CTAB (ou bromure de cétyltriméthylammonium), et la polymérisation de la silice à partir du mélange tétraéthylorthosilicate/éthanol/eau, il est possible d'obtenir, par des techniques simples de centrifugation ou trempage, des films mésoporeux texturés et parfaitement organisés sur toute leur épaisseur (400 nm), avec des tailles de pores de 4 nm (figure 6) [19a]. Les couches présentent une structure hexagonale 3D qui n'est pas présente dans le diagramme de phases eau/CTAB. L'obtention de cette structure originale, qui provient initialement de la polymérisation de la silice autour d'un empilement de micelles sphériques, est attribuée aux conditions dynamiques du dépôt des couches (évaporation rapide des solvants) qui mettent en compétition l'organisation micellaire et la gélfication de la silice.

D'autres structures mésoporeuses présentant des tailles, des formes et des organisations de pores différentes, peuvent être obtenues soit en modifiant les paramètres de synthèse (en particulier le rapport CTAB/silice), soit en utilisant d'autres agents structurants ou même d'autres réseaux d'oxydes [19bcd-20]. Par exemple, en utilisant un copolymère tri-blocs de type PEO-PPO-PEO (PEO = poly(oxyde d'éthylène), PPO = poly(oxyde de propylène)), la structure est très bien texturée sur toute l'épaisseur des films avec des tailles de pores de 6 nm. La symétrie orthorhombique à faces centrées dérive d'un arrangement micellaire initial cubique centré après les déformations liées au retrait dans la direction perpendiculaire aux films lors du traitement thermique qui élimine les solvants et agents texturants.

Les films mésoporeux sont de bons candidats pour la croissance ou l'encapsulation de nanoparticules [21-22]. Ils devraient permettre de contrôler la taille et la forme, de moduler la distance interparticules, mais aussi d'optimiser la fraction volumique de nanoparticules, la silice assurant la

tenue mécanique du composite obtenu. Des assemblages périodiques 3D de nanocristaux semi-conducteurs II-VI (CdS, ZnS) ont été ainsi obtenus par croissance *in situ* dans des films mésoporeux présentant des pores organisés quasi-sphériques de 4 et 6 nm [21]. La stratégie développée a consisté à utiliser des cycles imprégnation-précipitation pour favoriser un remplissage homogène des films. Des observations en microscopie électronique à transmission montrent le remplissage important des films par des nanocristaux dont la taille et la distribution périodique sont imposées par la structure mésoporeuse initiale. Un autre intérêt de ces structures mésoporeuses est leur utilisation comme surfaces pré-structurées pour la réalisation d'assemblages organisés 2D de nanocristaux. Cette possibilité a été démontrée dans le cas de particules d'argent déposées par ablation laser [23]. Dans ce cas, la nucléation, la croissance et l'agencement des particules métalliques (réseaux 2D avec différentes symétries) sont contrôlés par la modulation chimique de surface des films mésoporeux. Dans tous les cas, le contrôle de l'arrangement spatial de nanocristaux devrait permettre dans l'avenir d'étudier et surtout d'exploiter les effets électromagnétiques collectifs.

Références

- [1] Bruchez M., Moronne M., Gin P., Weiss S., Alivisatos A.P., Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels, *Science*, **1998**, *281*, p. 2013.
- [2] Chan W., Nie S., Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotropic detection, *Science*, **1998**, *281*, p. 2016.
- [3] a) Dahan M., Lévi S., Luccardini C., Rostaing P., Riveau B., Triller A., Diffusion dynamics of glycine receptors revealed by single-quantum dot tracking, *Science*, **2003**, *302*, p. 442 ; b) Dubertret B., Skourides P., Norris D.J., Noireaux V., Brivanlou A.H., Libchaber, In virus imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles, *Science*, **2002**, *298*, p. 1759 ; c) Dabbousi B.O., Rodriguez-Viejo J., Mikulec F.V., Heine J.R., Mattoussi H., Ober R., Jensen K.F., Bawendi M.G., (CdSe)ZnS core-shell quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, p. 9463.
- [4] a) Riwozki K., Haase M., Wet-chemical synthesis of doped colloidal nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, p. 10129 ; b) Huignard A., Gacoin T., Boilot J.-P., Synthesis and luminescent properties of colloidal YVO₄:Eu phosphors, *Chem. of Mater.*, **2000**, *12*(4), p. 1090 ; c) Huignard A., Buissette V., Laurent G., Gacoin T., Boilot J.-P., Synthesis and characterization of YVO₄:Eu colloids, *Chem. of Mater.*, **2002**, *14*, p. 2264 ; d) Buissette V., Moreau M., Gacoin T., Boilot J.-P., Chane Ching J.-Y., LeMercier T., Colloidal synthesis of luminescent rhabdophane LaPO₄:Ln³⁺-xH₂O (Ln=Ce,Tb,Eu; x=0.7) nanocrystals, *Chem. of Mater.*, **2004**, *16*(19), p. 3767.
- [5] Huignard A., Buissette V., Franville A.-C., Gacoin T., Boilot J.-P., Emission processes in YVO₄:Eu nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, p. 6754.
- [6] Huignard A., Gacoin T., Chaput F., Boilot J.-P., Aschehoug P., Viana B., Synthesis and luminescence properties of colloidal lanthanide doped YVO₄, *Mat. Res. Symp. Proc.*, **2001**, *667*, G4.5.1.
- [7] Rao C.N.R., Cheetham A.K., Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects, *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, p. 2887.
- [8] Brust M., Kiely C.J., Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2002**, *202*, p. 175.
- [9] Mulvaney P., Not all that's gold does glitter, *MRS Bulletin*, **2001**, *26*(12), p. 1009.
- [10] Takagahara T., Quantum dot lattice and enhanced excitonic optical nonlinearity, *Surf. Sci.*, **1992**, *267*, p. 310.
- [11] Shiang J.J., Heath J.R., Collier C.P., Saykally R.J., Cooperative phenomena in artificial solids made from silver quantum dots: the importance of classical coupling, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, p. 3425.
- [12] Taleb A., Russier V., Courty A., Pileni M.P., Collective optical properties of silver nanoparticles organized in two-dimensional superlattices, *Phys. Rev. B*, **1999**, *59*(20), p. 13350.
- [13] Beverly K.C., Sampaio J.F., Heath J.R., Effects of size dispersion disorder on the charge transport in self-assembled 2-D Ag nanoparticle arrays, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, p. 2131.
- [14] Brust M., Bethell D., Kiely C.J., Schiffrin D.J., Self-assembled gold nanoparticle thin films with nonmetallic optical and electronic properties, *Langmuir*, **1998**, *14*, p. 5425.
- [15] Pileni M.-P., Nanocrystal self-assemblies: fabrication and collective properties, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, p. 3358.

- [16] Murray C.B., Sun S.H., Gaschler W., Doyle H., Betley T.A., Kagan C.R., Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices, *IBM J. Res. & Dev.*, **2001**, *45*(1), p. 47.
- [17] Murray C.B., Kagan C.R., Bawendi M.G., Self-organization of CdSe nanocrystallites into 3-dimensional quantum dot superlattices, *Science*, **1995**, *270*, p. 1335.
- [18] Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.-W., Olson K.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenk J.L., A new family of mesoporous-sieves prepared with liquid-crystal templates, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*(27), p. 10834.
- [19] a) Besson S., Ricolleau C., Gacoin T., Jacquiod C., Boilot J.-P., A new 3D organization of mesopores in oriented CTAB-silica films, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, p. 12095; b) Phase diagram for mesoporous CTAB-silica films prepared under dynamic conditions, *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, p. 404; c) Highly ordered orthorhombic mesoporous thin films, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2003**, *60*, p. 43; d) Grosso D., Babonneau F., Albouy P.A., Amenitsch H., Balkenende A.R., Brunet-Bruneau A., Rivory J., An in situ study of mesostructured CTAB-silica film formation during dip coating using time-resolved SAXS and interferometry measurements, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, p. 931.
- [20] Soler-Illia G.J.A.A., Louis A., Sanchez C., Synthesis and characterization of mesostructured titania-based materials through evaporation-induced self-assembly, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, p. 750.
- [21] Besson S., Ricolleau C., Gacoin T., Jacquiod C., Boilot J.-P., 3D quantum dot lattice inside mesoporous silica films, *Nano-Letters*, **2002**, *2*(4), p. 409.
- [22] Fan H., Yang K., Boye D.M., Sigmon T., Malloy K.J., Xu H., Lopez G.B., Brinker C.J., Self-assembly of ordered, robust, three dimensional gold nanocrystals/silica arrays, *Science*, **2004**, *304*, p. 567.
- [23] Renard C., Ricolleau C., Fort E., Besson S., Gacoin T., Boilot J.-P., Coupled technique to produce two-dimensional superlattice of nanoparticles, *Appl. Phys. Letters*, **2002**, *80*, p. 300.



J.-P. Boilot



T. Gacoin



K. Lahlil



V. Buissette



D. Giaume



M. Matheron

Jean-Pierre Boilot est professeur associé, **Thierry Gacoin** est chargé de recherches au CNRS, **Khalid Lahlil** est ingénieur de recherches au CNRS, **Valérie Buissette**, **Domitille Giaume** et **Muriel Matheron** sont doctorantes à l'École polytechnique, au Laboratoire de physique de la matière condensée*.

* Groupe de chimie du solide, Laboratoire de physique de la matière condensée, École polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex. Tél. : 01 69 33 46 51. Fax : 01 69 33 30 04.

Courriels : jean-pierre.boilot@polytechnique.fr, thierry.gacoin@polytechnique.fr, khalid.lahlil@polytechnique.fr, valerie.buissette@polytechnique.fr, domitille.giaume@polytechnique.fr, muriel.matheron@polytechnique.fr, Site web : <http://pmc.polytechnique.fr/>

18 000 produits chimiques organiques, 1 seul appel suffit !

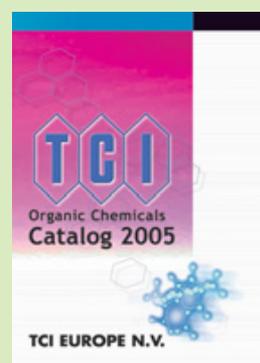
TCI Europe, le centre de distribution à Anvers en Belgique, vous garantit la livraison rapide de tous les produits TCI à travers l'Europe, des laboratoires d'universités jusqu'aux centres de recherches d'entreprises.

Nous vous offrons une vaste gamme de produits de haute qualité, pour toute application et en quantités pratiques.

- Produits chimiques organiques
- Réactifs analytiques
- Produits fonctionnels
- Produits biochimiques
- Matériaux standards ...etc.

TCI a 50 ans d'expérience dans la fabrication de produits chimiques de spécialité.

TCI 2005 Catalogue en Euros



Gratuit

Demandez aujourd'hui votre exemplaire !



TCI EUROPE N.V.

00 800 46 73 86 67 • +32 (0)3 735 07 00
Fax +32 (0)3 735 07 01

sales@tcieurope.be • www.tcieurope.be
<Head Office> TOKYO KASEI KOGYO CO., LTD.
www.tokyokasei.co.jp