



Bourse doctorale de la DGA

Domaine scientifique : Matériaux – Chimie

Thème : Matériaux fonctionnels OEM / Matériaux intelligents /Matériaux actifs/ adaptifs/ piézoélectriques

Sujet de thèse : Elaboration et études de matériaux organiques structurés électrophotomodulables

Laboratoire d'accueil :

Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires
Ecole Normale Supérieure de Cachan
PPSM - UMR CNRS 8531
61 avenue du Président Wilson
94235 Cachan Cedex

Directeur : Professeur Jacques DELAIRE

Encadrants : Eléna ISHOW / Fabien MIOMANDRE

tél : 01 47 4076 60 / 01 47 40 53 39

fax : 01 47 40 24 54

e-mail : elena.ishow@ens-cachan.fr / fabien.miomandre@ens-cachan.fr

Mots-clés : matériaux organiques fonctionnels, structuration, électroactivité, modulation

1. Contexte et objectifs

La fabrication de nano- et microstructures fonctionnelles^{1,2} représente un enjeu majeur dans la conception de dispositifs optiques, électroactifs ou encore magnétiques pour des applications aussi variées que le stockage optique de l'information,³ la fabrication d'éléments dispersifs ou de guides d'onde⁴ ou encore la micromécanique.⁵ Deux approches visant à réduire les dimensions des systèmes se sont imposées :

- l'approche *top-down* consistant à imprimer des motifs en recourant la plupart du temps aux techniques de photolithographie et gravure de surfaces inorganiques préalablement traitées. Le problème principal réside dans une inadéquation fréquente entre les propriétés du matériau déposé (maille du réseau, coefficient thermique) et le substrat lui-même et l'incorporation éventuelle de contaminants lors des étapes successives de fabrication. De plus, l'utilisation de masque s'accompagne souvent de phénomènes de fuite de la lumière d'inscription, entraînant un léger écart entre les dimensions souhaitées et les dimensions réelles des reliefs formés.

- l'approche *bottom-up* reposant sur la construction d'édifices induits par nucléation d'un composé de constitution définie. Cette approche permet de positionner précisément les structures et de faire varier aisément leur forme. Toutefois elle nécessite le recours à des technologies lourdes d'implantation ionique ou électronique et des étapes préalables délicates de préparation de la surface active pour favoriser les points de nucléation.

Dans ce contexte, l'utilisation de matériaux organiques et hybrides⁶ ouvre des possibilités très prometteuses qui allient l'avantage d'une approche *bottom up* évitant des contaminations par contact avec des produits de traitement, avec la facilité de mise en œuvre des processus de structuration. Les composés organiques présentent en effet des propriétés organisatrices intrinsèques, mettant en jeu des interactions aussi bien coulombiennes que des interactions de type Van der Waals ou par liaison hydrogène. Ces matériaux peuvent subir des déformations mécaniques contrôlées par des effets de tension de surface ou/et des stimuli externes (température, champ optique, magnétique ou électrique). Le recours à un champ optique apparaît particulièrement séduisant en raison de sa versatilité en termes d'adressage à distance (un ou deux photons), de longueur d'onde, de puissance et de polarisation.

Dans ce cadre, nous nous intéressons à des matériaux photoactifs, constitués de petites molécules photochromes comportant des substituants volumineux permettant l'obtention de films amorphes d'excellente qualité optique.⁷ Ces matériaux peuvent subir des déformations sous interférence lumineuse conduisant à des superstructures micrométriques, stables sous éclairage ambiant et jusqu'à des températures de 120 °C ou 200 °C selon les composés étudiés et pouvant être effacées par chauffage ou sous illumination appropriée (Figure 1).⁸ La hauteur et la densité des reliefs sont directement gouvernées par les caractéristiques des faisceaux incidents impliqués dans le processus d'inscription holographique. Les structures obtenues représentent alors la réplification parfaite du motif lumineux projeté sans que des étapes ultérieures de développement soient nécessaires.

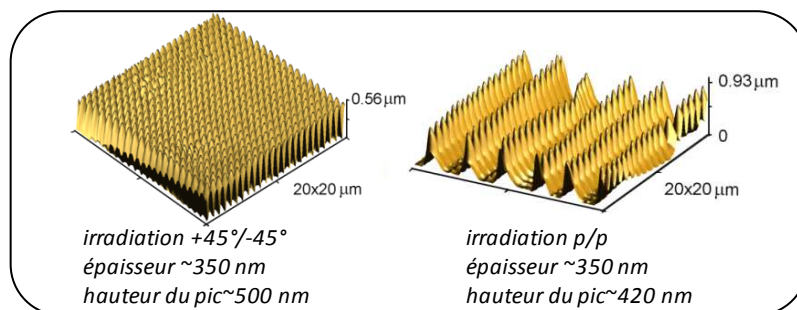


Figure 1. Photostructuration de matériaux organiques par holographie

Le projet de recherche consistera à combiner cette méthode originale de structuration fondée sur des déplacements photoinduits de matière avec l'incorporation de nanoobjets électrogénérés ou électroactifs (nanoparticules métalliques, nanoparticules de polymères conducteurs) pour la réalisation de matériaux électrophotomodulables. La possibilité de moduler électrochimiquement l'état de charge des nanoparticules métalliques ou l'état redox de nanoparticules de polymère conducteur devrait permettre une modification contrôlée des propriétés de photostructuration du composant photoactif.

L'étude réunira le savoir-faire et l'expertise de deux équipes de chimistes du laboratoire PPSM dans les domaines de l'élaboration, de la photophysique et de l'électrochimie des matériaux organiques et hybrides. Il s'appuiera sur l'existence de plates-formes techniques de pointe (couplage pointe électrochimique-microscope, couplage AFM-microscope, microscope confocal de fluorescence, laser fs accordable, dépôts de matériaux organiques par évaporation, potentiostat rapide, dispositif d'inscription holographique adaptable sous microscope), et bénéficiera d'une grande synergie grâce au

nombre élevé de thématiques transversales développées entre les équipes du PPSM et au sein de l'Institut Fédératif d'Alembert et la mutualisation des équipements et des moyens financiers.

Trois approches seront successivement envisagées permettant une évolution progressive des propriétés et une compréhension des interactions mutuelles entre les entités actives pour la réalisation de systèmes optimisés :

- l'incorporation de nanoparticules métalliques préexistantes dans des matrices organiques photostructurables : une modification de la réponse optique des molécules photoactives, alors sensibles à la polarité locale du milieu environnant, pourra être réalisée lors du processus de photostructuration via l'application simultanée d'un champ électrique modifiant l'état de charge de la nanoparticule (Figure 2). De nouvelles structures photo- et électro-adressables seront alors obtenues avec une périodicité attendue dans la densité et la hauteur des reliefs formés conduisant à une modulation des indices de réfraction, de la transmission ou encore de la polarisation.

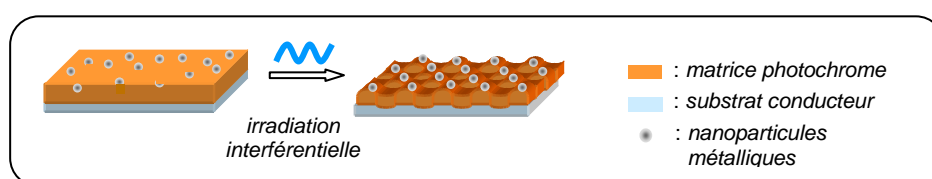


Figure 2. Structuration de nanoparticules métalliques incorporées dans des matrices organiques photochromes se déformant sous irradiation interférentielle.

- la réalisation de dépôts nanostructurés de nanoparticules sur une surface conductrice : on utilisera pour ce faire des complexes métalliques réductibles par voie électrochimique et comportant un ligand photochrome responsable de la structuration du milieu. La nucléation des nanoparticules métalliques correspondantes sera assurée par application d'un potentiel cathodique approprié dont le mode (continu, pulsé) influera directement sur la taille et la quantité des nanoparticules déposées. La dissolution de la couche organique structurante pourra ensuite être réalisée pour obtenir in fine des nanostructures conductrices diffractantes (Figure 3). La publication très récente de l'électro-nucléation de nanoparticules métalliques sur des surfaces organiques photochromes à partir de la réduction de sels métalliques en solution nous conforte dans la faisabilité de cette deuxième approche novatrice de structuration.⁹

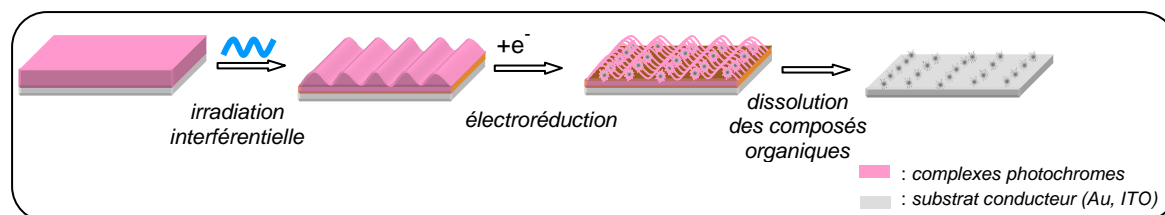


Figure 3. Principe d'électro-nucléation de particules métalliques à partir de complexes photochromes photostructurés.

- l'élaboration de nanoparticules bimodales combinant étroitement composés photoactifs et entités électroactives : il s'agira de réaliser des nanoparticules de polymères conducteurs encore très peu étudiées de nos jours¹⁰ entourées d'une couche de matériau photochrome dont l'activité pourra être modulée par le potentiel appliquée aux nanoparticules. Quelques rares exemples de systèmes de ce type ont été publiés dans la littérature validant l'influence de l'état redox du polymère conducteur sur les propriétés du photochrome, moyennant un design astucieux du nanocomposite.¹¹ Réciproquement, on peut envisager que l'état des

photochromes, selon qu'ils auront été irradiés ou non et selon le mode d'irradiation, influera sur les propriétés redox et éventuellement luminescentes de la nanoparticule de polymère conducteur. Par exemple une irradiation asymétrique des particules pourrait induire une variation locale de la susceptibilité électrique et de l'absorption de la couche périphérique photochrome, conduisant à un blocage ou une exacerbation des propriétés d'émission locales qui, par couplage excitonique, se propageraient à tout le cœur. Ces nouveaux matériaux conduiraient alors à des dispositifs optoélectroniques ultra-sensibles à toute variation du signal lumineux ou électrique (Figure 4).

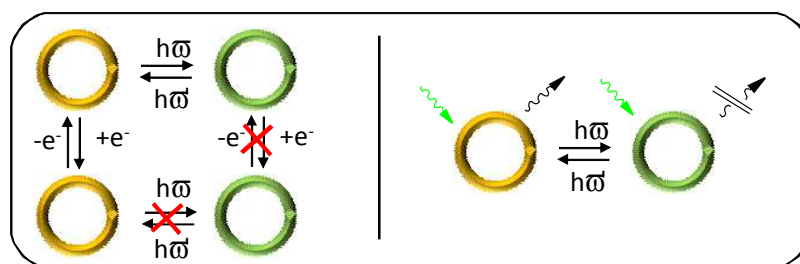


Figure 4. Nanoparticules bimodales (photochromes et électroactives). Gauche : Modulation orthogonale du photochromisme et de l'électroactivité. Droite : Modulation des propriétés émissives du cœur par la réaction photochrome périphérique.

Références bibliographiques

- 1 (a) Innocenzi P., Kidchob T., Falcaro P., Takahashi M. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 607-614; (b) Gates B. D., Xu Q., Stewart M., Ryan D., Wilson C. G., Whitesides G. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1171-1196.
- 2 LaFratta C. N., Fourkas J. T., Baldacchini T., Farrer R. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6238-6258.
- 3 Sun Z.-B., Dong X.-Z., Chen W.-Q., Nakanishi S., Duan X.-M., Kawata S. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 914-919.
- 4 (a) Klein S., Barsella A., Leblond H., Bulou H., Fort A., Andraud C., Lemerrier G., Mulatier J. C., Dorkenoo K. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 211118(1)-211118(3); (b) Jacobsen A. J., Barsova-Carter W., Nutt S. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3892-3896.
- 5 Watanabe T., Akiyama M., Totani K., Kuebler S. M., Stellacci F., Wenseleers W., Braun K., Marder S. R., Perry J. W. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 611-614.
- 6 Numéro spécial "Templated Materials" in *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 599-1190.
- 7 Ishow E., Brosseau A., Clavier G., Nakatani K., Pansu R., Vachon J.-J., Tauc P., Chauvat D., Mendonça C. R., Piovesan E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8970-8971.
- 8 Ishow E., Camacho-Aguilera R., Guérin J., Brosseau A., Nakatani K. *Adv. Mater. Func.* **2009**, sous presse
- 9 (a) Riskin M., Gutkin V., Felner I., Willner I. *Angew. Chem. Ed. Int.* **2008**, *47*, 4416-4420. (b) Riskin M., Basnar B., Chegel V. I., Katz E., V., Willner I., Shi F., Zhang X. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1253-1260.
- 10 Wu C., Szymanski C., Cain Z., Mc Neill J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12904-12905.
- 11 J. Jang and J. H. Oh, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 977.