

Synthèse et étude de nanocristaux semi-conducteurs décorés par des complexes de coordination : vers une photonique de spin hybride.

Financement de thèse en chimie proposé à l'IPCM sur un contrat ANR.

1. Sujet proposé

Nous proposons la synthèse de matériaux hybrides à partir de nanocristaux inorganiques semi-conducteurs ou quantum dots (QDs) et de complexes moléculaires typiques de la chimie de coordination. L'objectif est d'étudier les synergies possibles entre les propriétés électroniques des QDs révélées par leur photoluminescence et les propriétés magnétiques des complexes par lesquels ils seront décorés. Cette approche s'inspire de la physique des semi-conducteurs dopés (ou DMS) et est appliquée aux nanocristaux colloïdaux. Dans les DMS, une excitation lumineuse provoque le couplage des spins localisés du dopant (souvent des ions Mn(II)) avec les porteurs délocalisés photo-générés. Mais la propagation de ce phénomène est bloquée par les défauts du matériau, ce qui empêche d'obtenir une aimantation détectable à l'échelle macroscopique. Assez récemment, le phénomène a révélé une meilleure efficacité dans des nanocristaux de CdSe dopés par des ions Mn(II) mais ces objets sont difficiles à synthétiser et à stabiliser. Pour contourner ces problèmes nous proposons de greffer des complexes à la surface des nanocristaux par chimie de coordination pour obtenir des DMS hybrides (HDMS-NCs). Les hybrides obtenus pourront alors présenter une aimantation photo-induite (figure 1).

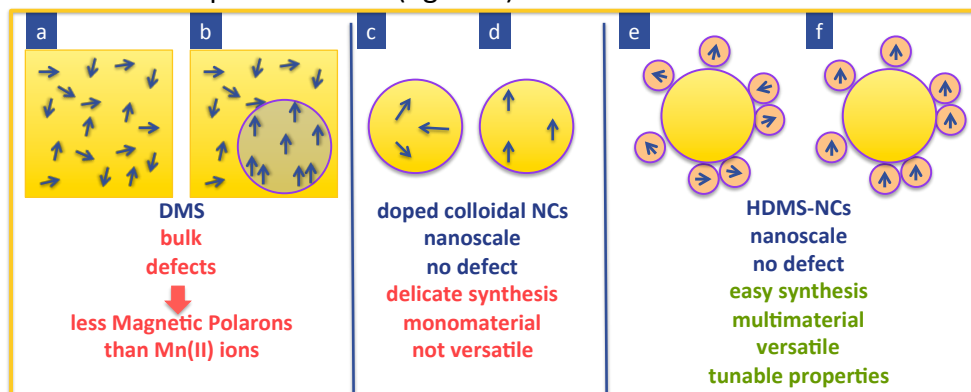


Figure 1: Représentation du ferromagnétisme photo-induit dans les DMS (a & b). Les ions Mn(II) (flèches bleues) ne sont pas couplés magnétiquement (a) jusqu'à ce qu'un exciton photo-généré provoque le couplage du spin de la bande de valence avec les ions Mn (b). A cause des défauts cristallographiques, les températures critiques demeurent très basses. Des nanocristaux colloïdaux dopés présentent le même phénomène (c & d) à température ambiante. Nous prévoyons le même effet avec des HDMS-NCs (e & f).

Ce sujet ambitionne une approche originale de certains défis de l'électronique de spin. L'idée de générer des états magnétiques grâce à un stimulus lumineux est séduisante par elle-même mais elle ouvre aussi la voie à la photonique de spin, c'est à dire au traitement de l'information par voie optique et donc la possibilité d'améliorer drastiquement les temps de réponse des dispositifs de mémoire par exemple. En effet, la technologie actuelle permet de produire des stimuli lumineux ultra-rapides (fs) qui pourraient être utilisés pour adresser les HDMS-NCs (figure 2). C'est pourquoi les

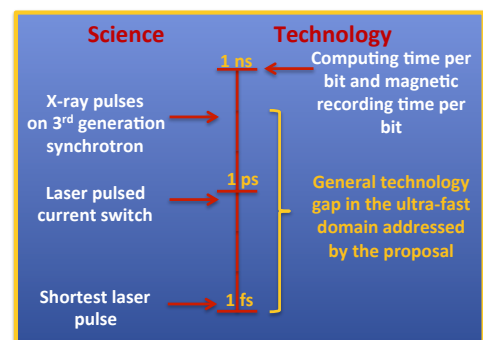


Figure 2: échelle des temps caractéristiques

aspects physico-chimiques du projet seront abordés par les méthodes classiques du magnétisme (SQUID, RPE...) mais aussi du point de vue de l'optique à l'état stationnaire (luminescence) et résolue en temps (absorption transitoire et photoluminescence résolue en temps).

Enfin, les aspects de mise en forme des HDMS-NCs seront abordés, notamment au travers de l'immobilisation des hybrides sur des surfaces de silicium ou d'or en vue d'obtenir des matériaux fonctionnels.

2. Environnement scientifique et profil du candidat recherché

L'étudiant(e) recruté(e) pour ce sujet rejoindra l'équipe ERMES de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire (<http://www.ipcm.fr/Presentation,79>) et sera encadré(e) par Benoit Fleury (<http://www.ipcm.fr/FLEURY-Benoit>). Il (ou elle) bénéficiera d'un bel environnement scientifique puisque l'IPCM est désormais localisé sur le campus rénové de Jussieu donc dans un laboratoire neuf. L'équipe bénéficie d'une longue expérience de chimie des matériaux moléculaires. De plus des résultats préliminaires sur le sujet ont déjà été obtenus dans le cadre d'un financement d'un an par l'index SUPER : la synthèse et la fonctionnalisation des particules sont maîtrisées. Ce travail préliminaire a aussi permis d'établir les collaborations nécessaires dans le cadre du projet ANR HSP actuel.

Enfin, afin maîtriser et de coordonner tous les aspects de ce sujet (matériaux, colloïdes, chimie de coordination, caractérisations physico-chimiques), l'étudiant(e) recruté(e) devra interagir de manière étroite avec tous les collaborateurs du projet ANR :

- Dr. Marion Giraud (ITODYS, Paris VII : luminescence, nanocristaux)
- Pr. Corinne Chanéac (LCMCP, UPMC : matériaux hybrides)
- Dr. Jurgen von Bardeleben et Dr. Jean-Louis Cantin (INSP, UPMC : RPE et photo-RPE)
- Dr. Eric Freysz et Pr. Jérôme Degert (LOMA, Bordeaux : photo-physique)

Ce sujet repose principalement sur la synthèse des objets visés. Nous recherchons donc un ou une étudiant(e) issu(e) d'un master de chimie (moléculaire inorganique ou des matériaux) ou d'un master de physico-chimie. Dans tous les cas, les candidats devront maîtriser les techniques de synthèse de base et les techniques de caractérisation de base (UV-Vis, IR...) et avoir envie de s'initier aux analyses physico-chimiques plus poussées (microscopies électroniques, RPE, mesures magnétiques...) et à la compréhension des phénomènes physiques (magnétisme, photophysique).

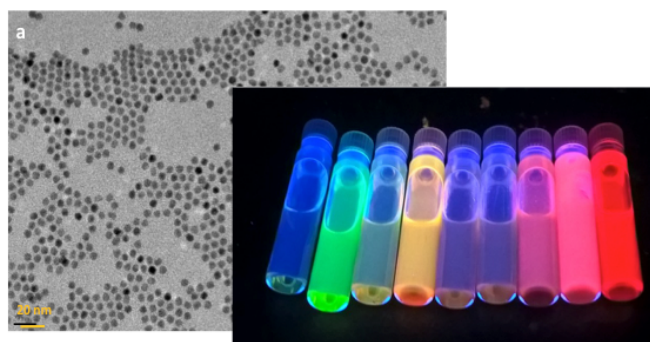


Figure 3 : luminescence de QDs de CdSe de différentes tailles synthétisés dans l'équipe et image de microscopie électronique en transmission des QDs de 6 nm de diamètre.

Début de la thèse : octobre 2017