

Guillaume Viau [gviau@insa-toulouse.fr](mailto:gviau@insa-toulouse.fr)  
Lise-Marie Lacroix [lmacroix@insa-toulouse.fr](mailto:lmacroix@insa-toulouse.fr)  
Tel. 05 67 04 88 33

## Sujet de Thèse 2019

### Fils métalliques sub-nanométriques : à la frontière entre édifices métalliques et assemblées supramoléculaires

La réduction de la taille des nanoparticules métalliques a permis la synthèse d'une grande variété d'objets de morphologie et propriétés variées. Désormais, les nouvelles frontières à explorer, pour obtenir des propriétés nouvelles, se situent entre organisations supramoléculaires et nano-objets solides. Les nanofils métalliques ultrafins de diamètre inférieur à 2 nm et de longueur micrométrique (Figure 1) présentent ainsi d'excellentes propriétés de conduction électronique ce qui les rend particulièrement intéressants pour des applications en électronique flexible et transparente. Très récemment nous avons montré que les nanofils d'or adoptent une structure atomique de type « tetrahedrally close packed » (tcp), totalement différente de la structure cubique à faces centrées de l'or massif. Cette structure est liée à une croissance fortement confinée et à la contribution importante des effets de surface [1]. De plus, sous l'effet d'une sollicitation extérieure (température, faisceau électronique...) les fils se fracturent, conduisant à l'apparition de chaînes métalliques mono-atomiques ouvrant la voie à des effets de confinement [2].

La croissance de ces fils est réalisée au LPCNO par voie chimique en milieu organique et en présence de tensio-actifs. Les phénomènes d'auto-organisation des molécules organiques, en solution et à la surface du métal, participent à la forme finale des particules. Les propriétés morphologiques uniques et l'importance de la couronne organique font de ces nanofils des objets très originaux, intermédiaires entre métal et organisations supramoléculaires [3,4].

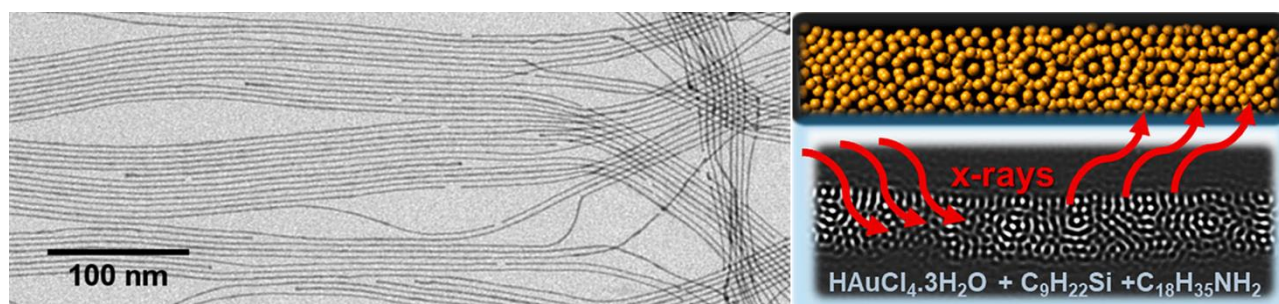


Figure 1. Image par microscopie électronique à transmission (MET) de nanofils d'or et structure tcp.

Les objectifs de la thèse sont :

- la synthèse de nanofils ultrafins bimétalliques (Au-Pd, Au-Pt, Au-Ag) pour explorer les effets d'alliages sur la formation de structures métalliques 1D quasi périodiques à l'image des fils d'or [1] ;

- la caractérisation structurale des nanofils ultrafins en utilisant la diffraction des rayons X de hautes énergies (campagnes sur synchrotron) et microscopie électronique à résolution atomique;
- l'étude des mécanismes de croissance des nanofils bimétalliques en utilisant la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et la spectroscopie d'absorption X (XANES, EXAFS) et les techniques de microfluidique;
- le développement d'une cellule de diélectrophorèse pour l'alignement des fils qui permettra de compléter les études structurales et d'étudier l'effet des champs hautes fréquences sur la croissance anisotrope des métaux.

### **Collaborations nationales et internationales**

Ce travail s'appuiera aussi sur les collaborations de l'équipe *Nanostructures et Chimie Organométallique* du LPCNO avec des spécialistes:

- de diffusion des rayons X *in situ* et de microfluidique pour l'analyse des mécanismes de croissance (S. Teychené, P. Roblin, LGC Université de Toulouse ; M. Imperor, LPS Université Paris Saclay);
- de diffraction des rayons X *in situ* (V. Petkov, Central Michigan University) et de microscopie électronique à résolution atomique (R. Arenal, Instituto de Nanociencia de Aragon, Espagne ; B. Warot-Fonrose, CEMES, Université de Toulouse) pour l'élucidation structurale des nanofils.

### **Formation par la recherche**

A l'issue de cette thèse le(la) candidat(e) sera formé(e) à la synthèse de nanoparticules métalliques en phase liquide, aux outils de caractérisation ultime de nano-objets, dont l'utilisation de rayonnements X avec des campagnes synchrotron. Le travail étant mené dans le cadre de collaborations internationales le(la) candidat(e) aura à exposer ses travaux en anglais lors de réunions d'avancement, de workshop et de conférences. La thèse donnera lieu à un séjour à l'étranger financé par le Labex-Next.

### **Profil et compétences recherchés**

Le ou la candidat.e devra posséder de solides connaissances en chimie inorganique, une formation en nanochimie et une bonne connaissance des outils de caractérisation par diffraction des rayons X.

### **Références**

- [1] Ultrathin Gold Nanowires with the Polytetrahedral Structure of Bulk Manganese  
J. A. Vargas, V. Petkov, E. S. Nouh, R. Ramaamorthy, L.-M. Lacroix, R. Poteau, G. Viau, P. Lecante, R. Arenal, *ACS Nano.*, **2018**, *12* (9), pp 9521–9531.
- [2] Dynamic HAADF STEM observation of single atom chain as transient state of Au ultrathin nanowire breakdown  
L.-M. Lacroix, R. Arenal, G. Viau, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 13075–13077.
- [3] Growth and Self Assembly of Ultrathin Au Nanowires into Expanded Hexagonal Superlattice Studied by *in situ* SAXS  
A. Loubat, M. Impéror-Clerc, B. Pansu, F. Meneau, B. Raquet, G. Viau, L.-M. Lacroix, *Langmuir*, **2014**, *30*, 4005–4012.
- [4] Surface-engineering of ultrathin gold nanowires: tailored self-assembly and enhanced stability  
E. S. Nouh, E. Baquero, L.-M. Lacroix, F. Delpech, R. Poteau, G. Viau, *Langmuir*, **2017**, *33*, 5456–5463.