



30 YEARS OF COLLOIDAL QUANTUM DOTS  
**GENÈSE D'UNE RÉVOLUTION**

Dossier de presse / mai 2014

# 30 YEARS OF COLLOIDAL QUANTUM DOTS GENÈSE D'UNE RÉVOLUTION

Ils sont minuscules, leurs dimensions se mesurent en nanomètres, soit en milliardièmes de mètre, mais ils sont sur le point de révolutionner des secteurs industriels aussi variés que la télévision, l'énergie ou le diagnostic médical. Les quantum dots, en français « boîtes quantiques » ou plus brièvement QD, ont été découverts il y a une trentaine d'années et font depuis l'objet de recherches de plus en plus nombreuses, à mesure que leur potentiel se dévoile.

Au moment où les premières applications commerciales grand public arrivent sur le marché, il était temps pour la communauté scientifique qui explore ce nouveau monde de regarder avec un peu de recul ces trente années foisonnantes, de faire le point sur cette aventure, d'en esquisser l'histoire... et de célébrer le 30<sup>ème</sup> anniversaire de cette découverte. L'équipe Parisian Quantum Dots, au sein du Laboratoire de Physique et Études des Matériaux (LPEM) à l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris (ESPCI ParisTech) a pris l'initiative d'organiser dans ce but la conférence 30 years of Colloidal Quantum Dot, à Paris.

L'accueil est enthousiaste puisque la plupart des grands noms du domaine seront au rendez-vous. En particulier, les trois chercheurs généralement considérés comme les co-découvreurs des quantum dots seront réunis pour la première fois : **Alexei Ekimov, Alexander Efros et Louis Brus**. Ils prendront chacun la parole pour inaugurer l'une des journées de la conférence, notamment en évoquant l'aventure des QDs telle qu'ils l'ont vécue.

Les trois « papes » des quantum dots seront bien entourés, puisqu'une quinzaine d'orateurs invités, tous chercheurs de la première heure sur les QDs, prendront également la parole. C'est donc quasiment la totalité des pionniers du domaine qui sera rassemblée, pour la première fois depuis que ce domaine de recherche existe.

Le comité d'organisation est co-présidé par Benoît Dubertret, responsable de l'équipe Parisian Quantum Dots à l'ESPCI ParisTech, et Peter Reiss, responsable du Laboratoire d'Electronique Moléculaire, Organique et Hybride au CEA-INAC de Grenoble.

La conférence 30 years of Colloidal Quantum Dot se tiendra du 26 au 28 mai 2014 à l'ESPCI ParisTech, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris. Le site internet [www.30-years-qds.com](http://www.30-years-qds.com) a été créé pour l'occasion et retrace le programme de ces trois journées exceptionnelles.

# SOMMAIRE

## Quantum Dot : Késako ?

1. Des dimensions extrêmement réduites pour des applications gigantesques
2. Des propriétés exceptionnelles

## 30 ans de recherches

1. De l'observation à la théorie
2. Un engouement mondial

## Les trois pionniers

1. Alexei EKIMOV
2. Alexander L.EFROS
3. Louis E. BRUS

## Les mille usages du quantum dot

1. Écrans
2. Éclairage
3. Photovoltaïque
4. Stockage de l'électricité
5. Lasers, capteurs, électronique, informatique...
6. Médecine, Biologie

## Un marché en croissance exponentielle

1. Les prévisions de croissance
2. Les marchés d'avenir

## Les frenchies du quantum dot

1. L'équipe de l'ESPCI ParisTech
2. Des avancées de premier plan

## Nexdot prépare les quantum dots d'après

1. La start-up couvée à l'ESPCI ParisTech prépare son envol
2. Une boîte à outils pour créer plus vite des QDs fonctionnels
3. Un formidable tremplin : le fonds Georges Charpak
4. Une équipe jeune, une direction expérimentée

# QUANTUM DOT : KÉSAKO ?



## DES DIMENSIONS EXTRÊMEMENT RÉDUITES POUR DES APPLICATIONS GIGANTESQUES

Les quantum dots (QDs), ou boîtes quantiques, sont des structures matérielles solides de très petite taille, dotées de propriétés remarquables du fait essentiellement de cette petite taille. Leurs dimensions se mesurent en nanomètres, c'est-à-dire en milliardièmes de mètre et ils rassemblent un petit nombre d'atomes, de l'ordre de cent à cent mille.

Les QDs peuvent avoir une structure plus ou moins complexe. Les plus simples sont juste des nanocristaux, c'est-à-dire un assemblage régulier d'atomes arrangés selon un motif géométrique précis. Comme des cristaux ordinaires, mais **de dimensions extrêmement réduites**. Les matériaux les plus étudiés sont des **semi-conducteurs**, en particulier des composés à base de cadmium, comme le sélénure de cadmium.

Les lois de la physique impliquent que ces dimensions réduites modifient profondément le comportement des électrons gravitant autour des noyaux de ces atomes. Leur confinement impose de nouvelles règles du jeu qui se traduisent par des propriétés électriques et optiques inédites très intéressantes. Par certains côtés, expliquent les chercheurs, un QD se comporte comme un gros atome artificiel.

## DES PROPRIÉTÉS EXCEPTIONNELLES

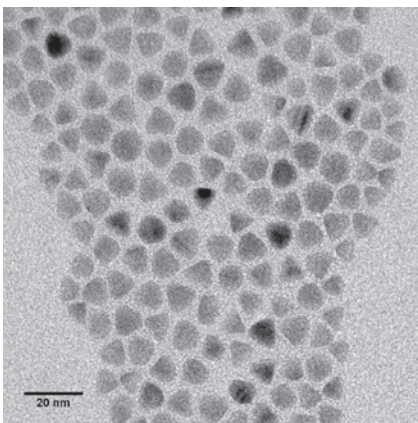
**La propriété la plus étudiée et exploitée des QDs est leur fluorescence.** La communauté scientifique a découvert qu'un quantum dot, excité par une lumière incidente, émet de la lumière sur une fréquence très précise qui ne dépend que de sa taille. Lorsqu'on a su contrôler la taille des QDs, à partir de 1993, les chercheurs ont commencé à produire à volonté des QDs émettant de la lumière de n'importe quelle couleur, depuis l'ultraviolet jusqu'à l'infrarouge proche et lointain, en passant évidemment par le spectre visible.

Une forme de QD plus complexe comporte en plus d'un nanocrystal une « coque » constituée d'un second matériau, qui d'une certaine façon protège et donc renforce les propriétés du « cœur » qu'elle renferme. On peut encore attacher à cette coque des molécules, généralement des chaînes carbonées que l'on appelle « ligands », qui permettront notamment au QD de s'attacher à certains sites.

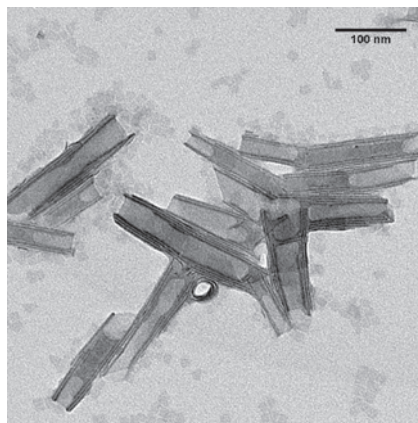
Du simple nanocrystal, la recherche a ainsi mené au quantum dot « fonctionnalisé », capable notamment de se fixer sur des cellules présentant certaines caractéristiques, par exemple cancéreuses, et de permettre leur localisation grâce à la fluorescence.

D'autres travaux ont permis de contrôler également la forme des QDs. Des équipes ont ainsi publié des solutions pour réaliser des cylindres, des tétrapodes, des plaquettes. Ces nouvelles formes confèrent à ces QDs des propriétés insoupçonnées.

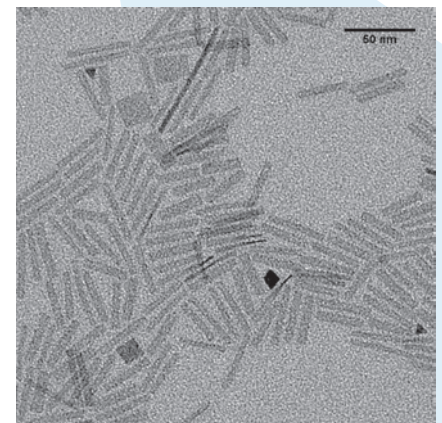
Les premiers QDs étaient réalisés essentiellement à partir de composés du cadmium, un métal lourd, impliquant donc des précautions. De nombreux travaux de recherche ont progressivement démontré qu'il était possible d'utiliser d'autres matériaux, y compris des éléments chimiques moins nocifs et plus répandus.



Quantum Dots coeur-coque de CdSe-Cds



Nanotubes de CdSe



Nanoplaquettes de CdSe

© Nexdot

# 30 ANS DE RECHERCHES

## DE L'OBSERVATION À LA THÉORIE

À la fin des années 70, à l'Institut d'Optique d'État Vavilov (Léningrad - Union Soviétique, aujourd'hui Saint-Pétersbourg en Russie), **le physicien Alexei Ekimov synthétise dans une matrice de verre fondu des nanocristaux**, d'abord de chlorure de cuivre, puis de séléniure de cadmium. Il constate une fluorescence avec un dégradé de couleurs. Un gradient de température dans le substrat a provoqué la création de cristaux de tailles variables, émettant de ce fait une sorte d'arc en ciel. Mais Alexei Ekimov ne sait pas vraiment ce qui s'est passé. Il publie<sup>1</sup> ces observations en 1980.

Par la suite, Alexei Ekimov discute avec Alexander Efros, un théoricien. Lequel publie<sup>2</sup> avec son frère en 1982 le premier papier théorique expliquant le comportement de ces minuscules cristaux par le confinement de leurs électrons.

Le chimiste Louis Brus, des Bell Labs (Murray Hill, New Jersey) visite Ekimov. À son retour, il tente de produire à son tour des nanocristaux, mais dans un liquide : ce que l'on appelle une suspension colloïdale. Il obtient ainsi les premiers quantum dots colloïdaux de sulfure de cadmium, bien plus faciles à manipuler. Il publie en 1983<sup>3</sup>.

## UN ENGOUEMENT MONDIAL

À Berlin, Arnim Henglein initie le domaine en Europe dès 1982. Il décède malheureusement en 2012, après avoir constitué une équipe très réputée.

Aux Bell Labs, Louis Brus a deux étudiants en post-doc, Mounji Bawendi et Paul Alivisatos, qui vont devenir des figures importantes du domaine. Le premier dirigera ensuite une équipe au MIT (Massachusetts) et le second fera de même à l'Université de Berkeley.

**En 1993**, Mounji Bawendi réalise avec deux étudiants, Murray et Norris, **la première production de QD « de haute qualité »**, c'est-à-dire avec une dispersion de taille inférieure à 5%. L'article<sup>4</sup> a été cité plus de 5000 fois. Désormais, on sait contrôler la taille des QDs et donc choisir la couleur de leur fluorescence.

De 1993 à 2000, quatre groupes sont particulièrement actifs. Il s'agit des équipes de Mounji Bawendi au MIT, de Paul Alivisatos à l'Université de Berkeley, du Français Philippe Guyot-Sionnest à l'Université de Chicago et de l'Allemand Horst Weller à Hambourg.

**En 1996**, à l'Université de Chicago, Philippe Guyot-Sionnest et son étudiante Margaret Hines obtiennent<sup>5</sup> **les premiers quantum dots comportant un cœur entouré d'une coque**.

**En 1998**, Paul Alivisatos<sup>6</sup> à Berkeley et Shuming Nie<sup>7</sup> à l'Université de l'Indiana publient en même temps, dans le même numéro du magazine Science, **les premières applications des QDs aux biomarqueurs**. En attachant des molécules ad hoc « ligands » à des quantum dots, qu'ils ont réussi à rendre solubles dans l'eau, ils obtiennent des marqueurs capables de se fixer sur des sites biologiques et d'en visualiser la position par fluorescence.

**Un objectif est de contrôler la forme des quantum dots.** En 2000, Xiaogang Peng, un étudiant de Paul Alivisatos, obtient<sup>8</sup> les premiers QDs en forme de bâtonnet. En 2008, à l'ESPCI ParisTech, Sandrine Lhuillier-Ithurria, une étudiante de l'équipe de Benoît Dubertret, obtient<sup>9</sup> pour la première fois des plaquettes, c'est-à-dire des cristaux plats de quelques atomes d'épaisseur, voire d'un seul atome.

Aujourd'hui, des dizaines d'équipes de par le monde poursuivent des recherches sur les quantum dots, et obtiennent des résultats qui accroissent jour après jour la capacité de contrôler leurs caractéristiques. Le savoir-faire accumulé permet de réaliser à la demande des QDs exhibant des propriétés adaptées à telle ou telle application. Des travaux visent même à produire des QDs dans des conditions compatibles avec les réalités économiques et industrielles. **L'heure des applications des quantum dots a sonné.**

<sup>1</sup> A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko, and V. A. Tsekhomskii, *Fiz Khim. Stekla* 6, 511 (1980).

<sup>2</sup> Interband absorption of light in a semiconductor sphere, Al. L. Efros and A. L. Efros, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* 16, 1209-1214 (July 1982).

<sup>3</sup> A simple model for the ionization potential, electron affinity and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, Vol 79, No. 11, 1 december 1983.

<sup>4</sup> Synthesis and characterization of nearly mono disperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites, C. B. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 8706-8715.

<sup>5</sup> Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals, M. A. Hines and Ph. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100 (2), pp 468-471.

<sup>6</sup> Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels, Marcel Bruchez Jr., Mario Moronne, Peter Gin, Shimon Weiss, A. Paul Alivisatos, *Science* Vol. 281, 25 sept. 1998, pp. 2013-2016.

<sup>7</sup> Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection, Warren C. W. Chan and Shuming Nie, *Science* Vol. 281, 25 sept. 1998, pp. 2016-2018.

<sup>8</sup> Shape control of CdSe nanocrystals, Xiaogang Peng, Liberato Manna, Weidong Yang, Juanita Wickham, Erik Scher, Andreas Kadavanich and A. P. Alivisatos, *Letters to Nature*, Vol 404, 2 mars 2000.

<sup>9</sup> Ithurria, S.; Dubertret, B., Quasi 2D Colloidal CdSe Platelets with Thicknesses Controlled at the Atomic Level. *Journal of the American Chemical Society* 2008, 130, (49), 16504



# LES TROIS PIONNIERS

## ALEXEI EKIMOV : LES PREMIÈRES OBSERVATIONS



© ESPCI ParisTech

Alexei Ekimov a obtenu son PhD de physique en 1974 à l'Institut Physico-Technique Ioffe de Leningrad, aujourd'hui Saint-Pétersbourg.

Il est chercheur depuis 1977 à l'Institut d'Optique Vavilov (Léningrad) lorsqu'il produit pour la première fois des quantum dots dans un support de verre.

En 1990 il retourne à l'Institut Physico-Technique Ioffe. Il est depuis 1999 le Chief Scientist de Nanocrystals Technology (NY, NY).

Alexei Ekimov a obtenu en 2006 le prix Von Humboldt et partagé avec Louis Brus et Alexander Efros le prix R. W. Wood de la Optical Society of America pour la découverte des quantum dots. En 2013, il partage avec Alexander Efros la Médaille Gross de la Société d'optique russe Rozhdestvensky.

« Il n'y a pas de doute que l'étape la plus importante fut la découverte du confinement spatial des excitations électroniques dans les nanocristaux semi-conducteurs. Parce que ce phénomène débouche sur une possibilité unique de réglage contrôlé des propriétés optiques des QDs et ouvre la voie de leurs applications dans les écrans LED-LCD, l'éclairage LED, les panneaux solaires, etc. »

« Je pense que les prochaines années seront une période passionnante à la fois pour l'industrie des quantum dots et pour les recherches académiques. »

« Il est difficile de prédire la prochaine percée industrielle parce que trop d'applications sont proches de la commercialisation, maintenant. Stimulées par la percée des QDs sur le marché des écrans, bien d'autres applications attendues depuis longtemps vont apparaître, y compris celles reposant sur des nanocristaux de certains matériaux non semi-conducteurs. »

## ALEXANDER L. EFROS : LES PREMIERS PAS THÉORIQUES



© U.S. Naval Research Laboratory/Jamie Hartman

Alexander L. Efros a obtenu son PhD en 1978 à l'Université technique de Leningrad.

De 1981 à 1990, il est chercheur à l'Institut Physico-Technique Ioffe de Leningrad. En 1990 il émigre en Allemagne et devient chercheur à l'Université Technique de Munich. En 1992, il est chercheur invité au MIT (Cambridge, MA) et devient en 1993 consultant au Naval Research Laboratory (NRL) à Washington DC. Depuis 1999, il est chercheur senior au même NRL.



En 2006, il partage le prix R. W. Wood prize de la Optical Society of America avec Alexei Ekimov et Louis Brus pour la découverte des quantum dots. En 2008, il reçoit le Humboldt Research Award for Senior U.S. Scientists.

En 2013, il partage avec Alexei Ekimov la Médaille Gross de la Société d'optique russe Rozhdestvensky.

« Ironiquement, certains effets optiques des nanoparticules étaient là, sous nos yeux, depuis des siècles. Les vitraux de nos cathédrales contiennent des nanoparticules de métaux, comme le cuivre, ou d'alliages semi-conducteurs, auxquelles ils doivent leurs couleurs vibrantes. »

« Lorsque nous avons commencé à dire, avec Alexei Ekimov, que la couleur dépendait uniquement de la taille des particules, de nombreux chercheurs étaient très sceptiques. Et il nous a fallu encore plusieurs années d'expérimentation pour convaincre la communauté scientifique. »

« Alexei Ekimov était à l'Institut Vavilov, et moi à Ioffe, mais par chance nous étions voisins. Nous habitons des deux pièces identiques, à 3 mn l'un de l'autre. La théorie des quantum dots est donc née, à domicile, chez nous, autour de nos tables de cuisine. »

« La grande affaire, ce sera les applications médicales. Les quantum dots ont des propriétés remarquables qui en font des véhicules idéaux pour toutes sortes de nouvelles techniques pour détecter, visualiser, diagnostiquer et intervenir dans le corps humain. »

## LOUIS E. BRUS : LES PREMIERS QDs COLLOÏDAUX



Louis E. Brus a obtenu son PhD à l'Université de Columbia (NY, NY).

Il rejoint en 1973 les Bell Laboratories de AT&T (Murray Hill, New Jersey). C'est là qu'il découvre en 1982 les quantum dots colloïdaux.

En 1996, il quitte les Bell Labs pour rejoindre l'Université de Columbia (NY, NY).

Il est élu à l'Académie des Sciences des États-Unis en 2004 .

En 2006, il partage le prix R. W. Wood prize de la Optical Society of America avec Alexei Ekimov et Alexander Efros pour la découverte des quantum dots. Pour la même raison, il obtient également le prix Kavli de Nanoscience en 2008 et le NAS Award in Chemical Sciences en 2010, ainsi que le Franklin Institute's Bower Award and Prize for Achievement in Science en 2012.

# LES MILLE USAGES DU QUANTUM DOT

Les propriétés remarquables des quantum dots les destinent à un large spectre d'applications. Parmi les plus clairement identifiées, citons la réalisation d'écrans plats, de dispositifs d'éclairage, de panneaux photovoltaïques, de batteries et supercondensateurs, de lasers et de toutes sortes de dispositifs électroniques. Enfin, les qds seront à l'origine de nouvelles techniques d'imagerie par fluorescence et de bien d'autres progrès en médecine et biologie.

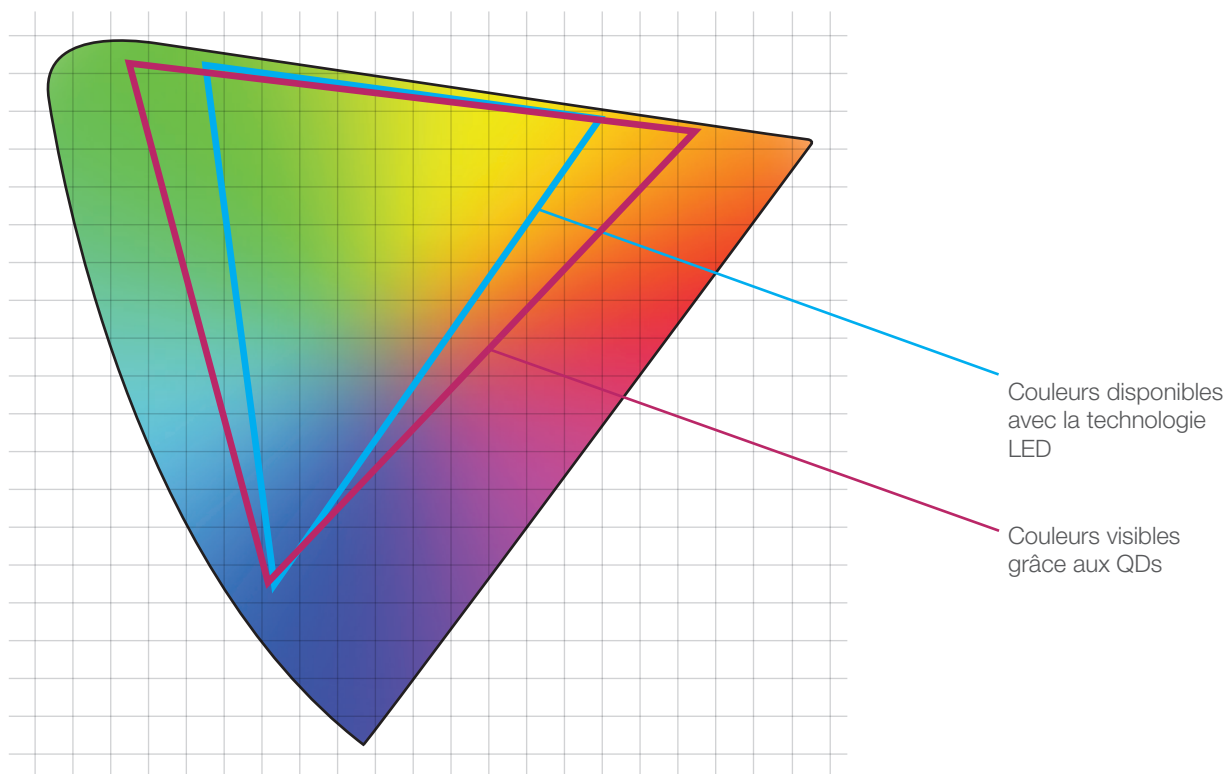
## ÉCRANS

C'est dans le domaine des écrans que les quantum dots ont fait leur percée la plus spectaculaire. On peut même les voir à l'œuvre depuis 2013, d'une part sur des téléviseurs grand format de la gamme Triluminos chez Sony, et d'autre part sur les dernières tablettes d'Amazon, les Kindle Fire HDX.

La liste devrait s'allonger au cours de l'année 2014. En particulier, si l'on en croit des rumeurs persistantes, le premier smartphone doté d'un écran à quantum dots pourrait être... le prochain smartphone d'Apple.

Pourquoi cet emballement ? **Les fabricants d'écrans à cristaux liquides se ruent sur les quantum dots parce qu'ils promettent beaucoup. Notamment une gamme de couleurs bien plus étendue que celle qu'offrent les écrans LCD classiques.** Actuellement, l'écran d'une tablette typique est capable de restituer environ 20% des nuances de couleurs qu'un œil humain peut distinguer, tandis que celui d'un téléviseur haute définition peut offrir quelque 35% de cette palette idéale. Les nouveaux écrans incorporant des quantum dots font un grand pas dans ce domaine en atteignant le chiffre de 55%.

### SPECTRE DE COULEURS VISIBLE PAR L'OEIL



© ESPCI ParisTech



© iStock.com / karammiri

Cette première génération d'écrans faisant appel aux QDs utilise ces derniers au niveau du rétro-éclairage, où ils permettent de produire une lumière blanche optimisée. Typiquement, un éclairage LED primaire bleu excite deux sortes de QDs qui absorbent ce bleu pour émettre du vert et du rouge. Pas n'importe quel vert ou rouge, mais dans chaque cas une lumière d'une longueur d'onde très précise, ce qui est facile à réaliser à l'aide de QD puisque ceux-ci émettent sur une fréquence qui dépend essentiellement de leur taille, que l'on sait contrôler. La lumière blanche ainsi produite (bleu initial plus vert plus rouge) permet au système de filtres dichroïques de l'écran de produire un maximum de nuances de couleurs.

QD Vision (Lexington, Massachusetts), une société créée par des chercheurs du MIT, propose ainsi sa solution Color IQ, qui a été choisie par Sony. De son côté, le pionnier californien Nanosys (Milpitas), spin-off de l'Université de Berkeley, produit en partenariat avec 3M une solution dénommée Quantum Dot Enhancement Film (QDEF) permettant de réaliser des écrans hauts en couleurs comme ceux des dernières tablettes Kindle Fire HDX d'Amazon.

Les écrans des téléviseurs Sony Triluminos et les Kindle Fire HDX ne se contentent pas d'offrir un bouquet de couleurs inégalé. **Les QDs permettent également de renforcer l'intensité lumineuse tout en réduisant la consommation électrique.**

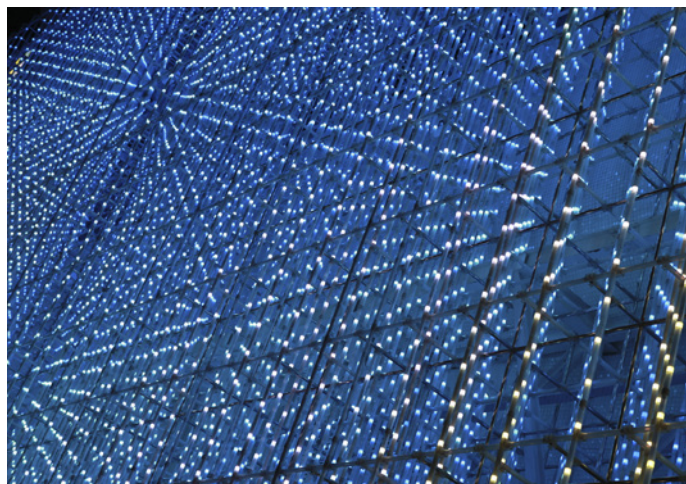
Mais ce n'est pas fini. Les QDs devraient être utilisés demain dans une nouvelle génération d'écrans où ils joueront un rôle encore plus déterminant. Au lieu d'aider à produire une meilleure lumière blanche, ils émettront directement les composantes rouges, vertes et bleues de chaque pixel. On parle de QDLED : quantum-dot light-emitting diode. Samsung a déjà présenté en 2010 un prototype de 10 cm de diagonale reposant sur ce principe.

# LES MILLE USAGES DU QUANTUM DOT

## ÉCLAIRAGE

Capables d'émettre à la longueur d'onde désirée, simplement en contrôlant leur taille, les QDs offrent ainsi en principe une solution simple pour fabriquer par synthèse additive tout type de lumière blanche adaptée à l'éclairage de nos intérieurs ou de lieux publics. **Les ampoules à QD devraient donc prochainement concurrencer les modèles LED existants, dès que les industriels auront trouvé les solutions pour passer de la théorie à l'industrialisation.**

Ainsi le choix des matériaux utilisés n'est pas anodin. Or les QDs que l'on maîtrise le mieux à l'heure actuelle contiennent du cadmium, un élément chimique toxique que l'on ne peut employer dans un produit qui se retrouvera distribué en énormes quantités, facilement démontable et dont la fin de vie est difficilement contrôlable. C'est dans cette logique que se situent les recherches menées par une équipe du laboratoire Liten du CEA à Grenoble, en collaboration avec l'équipe de Peter Reiss, dans le cadre du projet Luminosurf. Ils ont abouti à la mise au point de quantum dots adaptés à la production de lumière, à fort rendement, mais reposant sur des matériaux non toxiques, ne contenant ni cadmium ni aucune « terre rare » (cette fameuse catégorie d'éléments chimiques disponibles en quantité limitée sur Terre et dont la Chine contrôle actuellement près de 95% du marché). Le partenaire industriel du projet Luminosurf n'est autre que Philips, un acteur majeur du secteur de l'éclairage.



## PHOTOVOLTAÏQUE

**Un meilleur rendement à moindre coût, c'est ce que promettent les quantum dots** dans le domaine des panneaux solaires photovoltaïques. La raison principale tient autant à des propriétés très complexes que nous nous garderons d'expliquer, qu'à des techniques de production drastiquement simplifiées par rapport aux lourds investissements requis pour les technologies actuelles à base de silicium amorphes ou de cristallin. De nombreuses équipes sont dans la course mais jusqu'à présent les meilleurs rendements obtenus en laboratoire tournent autour de 8,5%, alors que les panneaux du commerce offrent jusqu'à 20% et que le record en laboratoire pour une cellule multicouche est de 44,7%. Mais le jeu en vaut la chandelle puisque la théorie fixe à 87% le rendement maximum d'une cellule à QD. On estime que des rendements de l'ordre de 60% sont atteignables.



Ainsi une équipe du MIT a publié l'année dernière dans *Advanced Materials* sur un nouveau type de cellule solaire utilisant des QDs de PbS et des nanofils d'oxyde de zinc. Un rendement de 4,9% a ainsi été obtenu.

En décembre dernier, une équipe du Los Alamos National Laboratory a publié dans *Nature Communications* des travaux portant sur une cellule photovoltaïque incluant des QDs CuInSeS, réalisés essentiellement à partir de cuivre, du coup non toxique et promettant un faible prix de revient. Le rendement obtenu dépassait les 5%. De son côté, le laboratoire de Edward Sargent, à l'Université de Toronto au Canada, a publié dans la revue *ACS Nano* un article annonçant un nouveau record avec un rendement de 8,5 %.



## STOCKAGE DE L'ÉLECTRICITÉ



Les quantum dots devraient également trouver leur place dans le domaine du stockage de l'énergie électrique. Des travaux portent actuellement sur des batteries, de supercondensateurs et de dispositifs mixtes, à la fois batteries et supercondensateurs. Rappelons que les batteries stockent l'énergie par le biais d'une réaction chimique réversible tandis que les supercondensateurs, qui ne sont rien d'autre que de très gros condensateurs, se contentent de stocker des charges électriques. Chez les premières, le procédé est électrochimique, chez les seconds il est électrostatique. Les batteries stockent beaucoup plus d'énergie par kilo que les supercondensateurs, mais ces derniers leurs sont supérieurs en termes de puissance : ils absorbent et délivrent l'énergie en des temps beaucoup plus brefs.

Pourquoi des quantum dots dans ce contexte ? C'est très compliqué, mais disons que l'on est ici à la recherche de surface et que les dimensions infimes des QDs apportent justement cela : **un excellent rapport surface sur volume**. Les recherches avancent, les produits ne devraient pas tarder.

## LASERS, CAPTEURS, ÉLECTRONIQUE, INFORMATIQUE...

On peut encore ajouter bien des choses dans la liste des applications des quantum dots. De nouveaux lasers ont ainsi déjà vu le jour. De nouveaux capteurs de lumière, reposant sur les QDs, devraient également trouver de multiples usages. Mais des bouleversements bien plus lourds sont possibles. **Ainsi, certains imaginent que c'est une nouvelle ère de l'électronique qui pourrait s'ouvrir.** Au moment où l'industrie électronique a poussé la miniaturisation des puces si loin que certains dispositifs ne fonctionnent plus selon les lois habituelles, **elle pourrait enfourcher un nouveau cheval avec ces minuscules QDs dotés d'intéressantes propriétés.** Enfin, notons que l'une des voies empruntée par l'informatique quantique, qui nous promet de ridiculiser les ordinateurs actuels, est le quantum dot.



# LES MILLE USAGES DU QUANTUM DOT

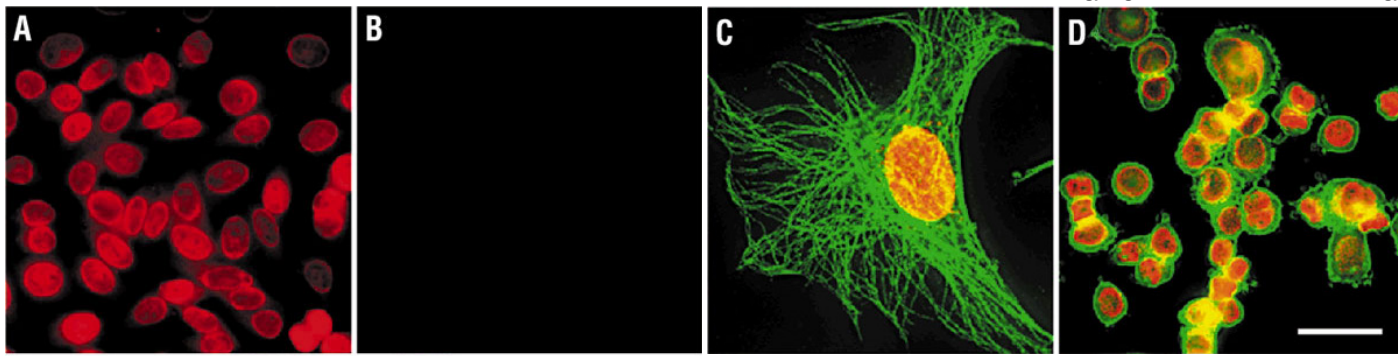
## MÉDECINE, BIOLOGIE

Les quantum dots sont porteurs de grands espoirs en médecine. **Leurs propriétés de fluorescence les a rapidement désignés comme potentiels biomarqueurs** mais on leur a depuis trouvé encore d'autres emplois, y compris dans le champ de la thérapeutique.

Non seulement leur fluorescence est puissante et stable, mais en plus il est possible de choisir la fréquence d'émission, donc la couleur, simplement en contrôlant la taille des QDs, ce que l'on sait très bien faire. La bande d'émission est étroite, ce qui ouvre la perspective d'utiliser de nombreux QDs de couleurs différentes en même temps... Restait à fixer sur ces QDs des molécules « ligands » capables de s'attacher à leur tour aux sites que l'on veut repérer dans un contexte biologique, cellules ou tissus *in vitro*, ou organisme vivant. Deux équipes, Paul Alivisatos à l'Université de Berkeley et Shuming Nie à l'Université de l'Indiana, démontrent en 1998 la viabilité de cette approche. Depuis lors, les expérimentations de ce type se multiplient.

Une première catégorie de techniques médicales reposant sur les quantum dots consiste à détecter, quantifier, localiser des molécules biologiques sur des prélèvements effectués sur un patient. On parle de **diagnostic *in vitro***. Dans ce type d'applications, les QDs ne sont pas injectés dans le corps du patient et sont manipulés par un personnel qualifié. Les QDs contenant des métaux toxiques comme le cadmium ou le plomb peuvent donc être utilisés dans ce contexte. Ce sont ceux que l'on connaît le mieux et dont on sait aujourd'hui tirer le maximum.

© Xingyong Wu & Coll, *Nature Biotechnology*



(A) Marquage de cellules épithéliales humaines avec des anticorps liés à des Quantum Dots.

(B) Absence de marquage sans anticorps antinucléaire. Absence de liens anticorps-Quantum Dots : aucune coloration n'est détectable.

(C) Marquage de deux cibles différentes par liaison anticorps avec deux types de Quantum Dots.

(D) Marquage de deux cibles dont la surface de la protéine HER2, un biomarqueur du cancer du sein.

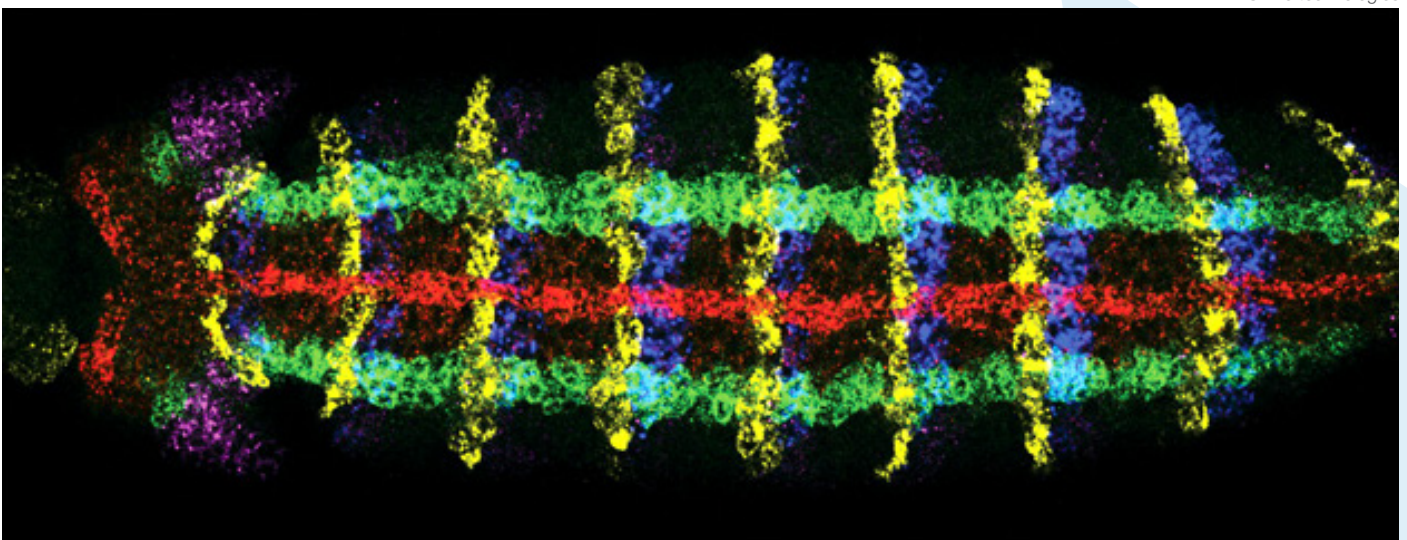


Une seconde catégorie d'applications des QDs en médecine relève du **diagnostic in vivo**. Ainsi, dès 2004, Sungjee Kim au MIT fait appel à des QDs émettant dans le proche infrarouge pour guider la main du chirurgien recherchant chez la souris et le porc un « ganglion lymphatique sentinelle » signalant le début d'une propagation d'un cancer par métastases. D'autres équipes ont depuis développé toutes sortes de techniques d'imagerie reposant sur ce principe, permettant de visualiser directement, in vivo, en temps réel pendant l'intervention, les limites d'une tumeur ou plus généralement de tissus porteurs de molécules signalant par exemple un état pathologique.

Pour ce type d'application, la question de la toxicité des QDs devient cruciale. C'est pourquoi de nombreuses équipes cherchent à remplacer le cadmium et les autres métaux toxiques par des éléments chimiques mieux tolérés par l'organisme.

La liste des applications potentielles des QDs dans le domaine médical et plus généralement en biologie est déjà longue. On sait de mieux en mieux fabriquer des QDs capables de s'attacher à toutes sortes de molécules biologiques, des plus simples à l'ADN en passant par des protéines impliquées dans toutes sortes de processus biologiques. **Les QDs ont donc vocation à se retrouver employés dans de nombreuses démarches médicales, de la détection d'agents infectieux, de gènes, protéines ou autres à l'imagerie en cours d'intervention chirurgicale.** Aux dernières nouvelles, applications thérapeutiques sont envisageables, le QD servant de véhicule pour une molécule active. Mieux, les QDs se révèlent utiles dans la recherche de nouveaux médicaments.

© Life technologies



Ici cinq QDs différents émettant dans le rouge, vert, bleu, jaune et magenta pour mettre en évidence l'expression de cinq gènes distincts dans un embryon de mouche drosophile.

# UN MARCHÉ EN CROISSANCE EXPONENTIELLE

## LES PRÉVISIONS DE CROISSANCE

Une étude de marché publiée en janvier 2014 par la firme Markets and Markets (M&M) estime le marché des quantum dots à 108 millions de dollars (78,5 M€) en 2013 et pronostique un volume de 3,4 milliards de dollars (2,47 milliards d'euros) pour 2020. Le taux de croissance annuel moyen serait de 71%.

De son côté, une autre étude de marché sortie en avril 2014 et réalisée par BCC Research annonce un marché des QDs de 121 M\$ (87,4 M€) en 2013 et prévoit un chiffre d'affaires de 1100 M\$ (795 M€) dès 2016 et de 3100 M\$ (2240 M€) en 2018. Ce qui représente une croissance annuelle moyenne de 91%.

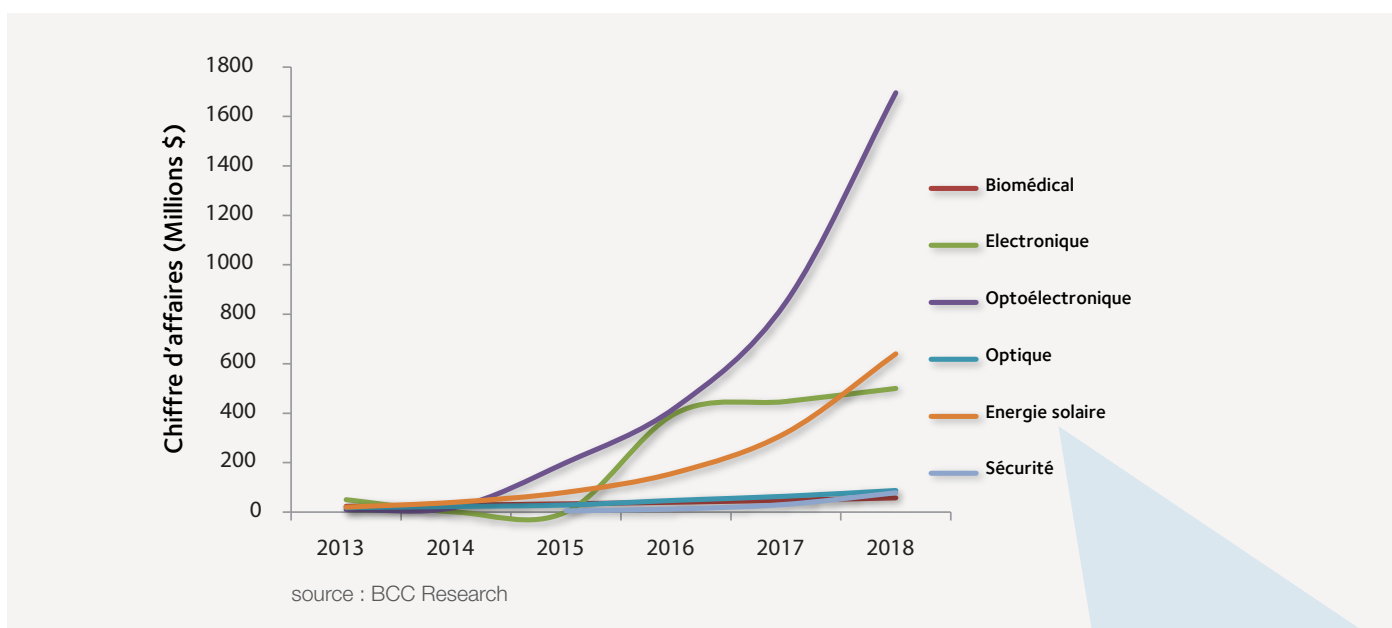
**Ces deux sources envisagent donc une évolution explosive du marché des QDs, qui dépasserait donc les 3 milliards de dollars dès 2020 ou même dès 2018.**



## LES MARCHÉS D'AVENIR

Les deux études sont d'accord sur un point, le secteur d'applications dominant sera, du moins à court terme, celui des écrans (téléviseurs, ordinateurs, tablettes, portables). M&M prévoit ainsi un chiffre d'affaires de 2,46 milliards de dollars (1,78 milliard d'euros) pour ce secteur en 2020. Ajoutons que QD Vision, qui connaît bien le sujet puisqu'elle fournit Sony, prévoit de son côté un marché de 2 milliards de dollars dès 2014.

### ÉVOLUTION DU MARCHÉ DES QUANTUM DOTS PAR SECTEURS D'APPLICATION



Ces perspectives ont déjà suscité quelques vocations. Parmi les success stories du quantum dot, il faut d'abord citer celle de QD Corporation. Fondée en 1998 pour industrialiser les QDs mis au point dans l'équipe de Paul Alivisatos au Lawrence Berkeley National Laboratory, QD Corp. trouve rapidement 37,5 M\$ de fonds et commercialise en 2002 le premier biomarqueur à QD. Indice de l'intérêt que porte l'industrie à cette percée technologique, le pionnier QD Corp. est racheté dès 2005 par Invitrogen, qui est lui même marié en 2008 à Applied Biosystems pour devenir Life Technologies, à son tour racheté en 2013 par Thermo Fisher Scientific, leader mondial des instruments et réactifs médicaux et scientifiques, qui réalise 17 milliards de dollars (12 milliards d'euros) de chiffre d'affaires.

Autre success story édifiante, celle de QD Vision (Lexington, MA), créée par des chercheurs du MIT en 2001. Elle lève en tout 75 M\$ et présente en 2006 le premier écran à quantum dot, et se retrouve dès 2013 fournisseur de Sony pour équiper de la technologie Color IQ ses modèles haut de gamme Triluminos. De son côté, Nanosys (Milpitas, CA) a été créée également en 2001 par des chercheurs de l'Université de Berkeley, dont Paul Alivisatos. Elle a levé depuis quelque 150 M\$ de fonds. Sa technologie QDEF est aujourd'hui incorporée dans un produit grand public, la dernière génération de tablettes Kindle Fire HDX d'Amazon.

Pour compléter le tableau, citons une aventure européenne. Nanoco (Manchester, GB) est issue d'équipes de chercheurs de l'Université de Manchester et de l'Imperial College de Londres. Depuis sa création en 2001 elle a levé 25 M\$. Nanoco s'intéresse notamment aux QDs sans cadmium, pour lesquels elle a signé un accord de licence exclusif avec le géant de la chimie Dow Chemical. Ses produits visent les marchés des écrans, de l'éclairage et de l'énergie solaire.



# LES « FRENCHIES » DU QUANTUM DOT



© ESPCI/ParisTech

L'équipe Parisian Quantum Dots, au sein du Laboratoire de Physique et Études des Matériaux (LPEM) à l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris (ESPCI ParisTech), animée par Benoît Dubertret.

## L'ÉQUIPE DE L'ESPCI PARISTECH

En 2002, Benoît Dubertret obtient un poste CNRS à l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris (ESPCI ParisTech). Il vient de finir un post-doc de quatre ans et demi à l'Université Rockefeller (NY, NY) auprès d'Albert Libchaber, l'un des spécialistes des quantum dots, encore peu nombreux à cette époque.

Benoît Dubertret en est persuadé, les quantum dots représentent un sujet promis à un avenir radieux. **Les applications sont innombrables, les débouchés représentent des milliards.** Il vient lui-même de réaliser un petit exploit en publiant<sup>10</sup> la première utilisation biologique de QD in vivo.

En France, les QDs n'ont pas encore suscité beaucoup de vocations. On ne compte guère que les équipes de Peter Reiss au CEA de Grenoble, et de Maxime Dahan à l'École Normale Supérieure de la rue d'Ulm (Paris), les deux depuis 2000. L'ESPCI ParisTech accueille favorablement la proposition de Benoît Dubertret de créer de toutes pièces une nouvelle équipe autour du thème des quantum dots, au sein du Laboratoire de Physique et Études des Matériaux (LPEM).

**Benoît Dubertret construit brique après brique à partir de 2002 l'équipe qui deviendra connue sous ce nom qui fait irrésistiblement penser à un groupe de rock : les Parisian Quantum Dots.**

Pour en savoir plus : [blog.espci.fr/qdots](http://blog.espci.fr/qdots)

Benoît Dubertret passe un temps significatif à rechercher des financements. Il a réussi à réunir plusieurs millions d'euros qui lui permettent d'offrir aujourd'hui aux **25 chercheurs qui travaillent dans son équipe** un équipement et des conditions de travail qui leur permettent de poursuivre des recherches de niveau mondial et de publier dans les meilleures revues à comité de lecture. L'équipe a maintenant atteint un niveau de maturité qui permet à chacun de mener ses recherches en obtenant ses financements.

## DES AVANCÉES DE PREMIER PLAN

**En 2008, l'équipe publie<sup>11</sup> la production des premiers QDs en deux dimensions, en forme de plaquettes.** C'est devenu l'une des spécialités de l'équipe qui continue à développer ce matériau doté de propriétés optiques et électroniques uniques, comme par exemple un spectre d'émission particulièrement étroit (7-10 nm contre 20-30 nm pour les QDs ordinaires).

Toujours en 2008, l'équipe répond à une question jusque-là ouverte. Observé individuellement, un quantum dot n'émet pas de façon permanente, mais au contraire « clignote ». Le phénomène est-il incontournable ? Non, il est possible de réaliser des QDs non clignotants, répond un article publié<sup>12</sup> par Benoît Mahler, un doctorant de l'équipe, en même temps que les travaux similaires<sup>13</sup> d'une équipe du Los Alamos National Laboratory.

**L'équipe de l'ESPCI ParisTech est finalement devenue l'un des porte-drapeaux de la recherche sur les quantum dots en France.** Elle est bien entourée. À Grenoble, notamment, l'équipe Semiconductor Nanocrystals Quantum Dots dirigée par Peter Reiss, au sein de l'INAC du CEA, fait également parler d'elle (<http://inac.cea.fr/spram/NanoX/>). Peter Reiss est d'ailleurs co-président de la conférence 30 years of Colloidal Quantum Dot.

### Benoît Dubertret



En 1994 après son diplôme d'ingénieur, Benoît Dubertret part comme volontaire du service national au MIT pendant 18 mois. À son retour, il passe en 1998 une thèse à l'Université de Strasbourg puis part effectuer un post-doc à l'Université Rockefeller pendant quatre ans et demi, auprès d'Albert Libchaber, l'un des quelques spécialistes des quantum dots à cette époque. Il publie avec lui la première utilisation de QD dans un contexte d'imagerie in-vivo. De retour en France, il obtient en 2002 un poste CNRS à l'ESPCI ParisTech, qui l'aide à créer une équipe sur les quantum dots, laquelle compte 25 chercheurs aujourd'hui.

<sup>10</sup> Dubertret B, Skourides P, Norris DJ, Noireaux V, Brivanlou AH, Libchaber A. In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles. *Science* 2002; 298: 1759-62.

<sup>11</sup> Ithurria, S.; Dubertret, B., Quasi 2D Colloidal CdSe Platelets with Thicknesses Controlled at the Atomic Level. *Journal of the American Chemical Society* 2008, 130, (49), 16504-+.

<sup>12</sup> Towards non-blinking colloidal quantum dots, Benoit Mahler, Piernicola Spinicelli, Stéphanie Buil, Xavier Quelin, Jean-Pierre Hermier & Benoit Dubertret, *Nature Materials* 7, 659 - 664 (2008).

<sup>13</sup> "Giant" Multishell CdSe Nanocrystal Quantum Dots with Suppressed Blinking, Yongfen Chen, Javier Vela, Han Htoon, Joanna L. Casson, Donald J. Werder, David A. Bussian, Victor I. Klimov, and Jennifer A. Hollingsworth, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 5026-5027.

# NEXDOT PRÉPARE LES QUANTUM DOTS D'APRÈS

Le 5 février 2010, Jacques Lewiner, directeur scientifique honoraire de l'ESPCI Paristech, crée avec quelques proches la start-up Solarwell SAS. L'objectif est de développer des matériaux, des technologies et des brevets pour une première ligne d'applications dans le domaine des cellules photovoltaïques. Très vite, il apparaît que d'autres secteurs industriels doivent être explorés. La start-up basée à l'ESPCI et avec laquelle plusieurs conventions et contrats sont signés, recrute des jeunes docteurs brillants et élargit le champ des applications. Sont ainsi envisagés les marqueurs pour les biotechnologies, les systèmes d'affichage, le stockage d'électricité, les capteurs, etc... La start-up change de nom et devient Nexdot.

## LA START-UP COUVÉE À L'ESPCI PARISTECH PRÉPARE SON ENVOL

Les travaux sont menés avec enthousiasme et Nexdot qui a déposé 13 familles de brevets est maintenant prête à sortir de l'ombre. Nexdot emploie une dizaine de personnes dont 4 jeunes docteurs et 3 doctorants.

Nexdot complète actuellement son portefeuille de brevets de manière à être en mesure de proposer à ses futurs partenaires industriels des solutions abouties prêtes à être appliquées.

Arrivant dans un secteur où des pionniers travaillaient depuis 30 ans, Nexdot a choisi de porter ses travaux de recherche dans deux directions principales, à savoir l'élaboration et la caractérisation de nano-cristaux bi-dimensionnels (nano-plaquettes) et la chimie de surface applicables aux nanoparticules pour permettre par exemple le greffage de protéines, d'anticorps etc...

Les plaquettes offrent divers avantages dont un pic d'émission particulièrement étroit : 7-10 nm contre 20-30 nm pour les QDs ordinaires. Cette pureté spectrale est très intéressante par exemple pour la réalisation d'écrans offrant une large palette de couleurs. Pour les applications médicales, elle permet de plus la production d'un grand nombre de biomarqueurs de couleurs différentes.

Par ailleurs, parce qu'elles offrent une énorme surface par rapport à leur volume, les plaquettes se prêtent bien à la réalisation de dispositifs de stockage de l'électricité, notamment des supercondensateurs.





## UNE BOÎTE À OUTILS POUR CRÉER PLUS VITE DES QDs FONCTIONNELS

La plupart des formidables applications envisagées pour les quantum dots supposent que l'on soit capable d'y accrocher une ou des molécules - des ligands - ayant une affinité pour une cible et permettant ainsi au QD de s'y fixer. La cible peut être une molécule spécifique de certaines cellules, par exemple cancéreuses. Pour une application où il s'agit de détecter et visualiser par fluorescence des cellules cancéreuses, il faut mettre au point un ligand spécifique, susceptible de s'attacher au QD d'un côté et à une molécule spécifique du cancer de l'autre. Un travail qu'il faut a priori refaire pour chaque nouvelle application.

Un travail fastidieux. Sauf si l'on sait réaliser un ligand capable de s'attacher au QD et muni à l'autre extrémité d'une sorte de prise universelle, sur laquelle il sera facile d'accrocher un second wagon, spécifique de l'application. On appelle cette approche le couplage universel. Nexdot travaille à la mise au point d'une telle boîte à outils. Grâce à sa culture mixte physique ET chimique et même biologique, l'ESPCI ParisTech offre un cadre favorable à l'avancement de ce genre de travaux. Un savoir-faire que Nexdot proposera d'ici un an à ses partenaires industriels et qui leur permettra d'accélérer l'industrialisation de leurs produits incluant des QDs.

## UN FORMIDABLE TREMLIN : LE FONDS DE L'ESPCI GEORGES CHARPAK

**La ville de Paris, l'ESPCI ParisTech et l'AIE, ont créé le fonds de l'ESPCI Georges Charpak, un dispositif unique pour encourager la création de start-up par les chercheurs,** créé à l'initiative de Jacques Lewiner, aujourd'hui directeur scientifique honoraire de l'ESPCI ParisTech. Une jeune pousse créée dans ce cadre bénéficie de nombreux avantages. Le Fonds Charpak, tout d'abord, réagit en deux à quatre semaines à une sollicitation d'un chercheur. Il assiste les sociétés dans leur gestion administrative et réglementaire, ne demande aucune contrepartie comptant mais seulement des royalties modérées, et offre un accès aux équipements nécessaires et quelques mètres carrés dans l'École. Tout cela contre... 5% du capital. Sept start-up ont déjà été créées dans ce cadre. L'une d'elles a déjà fait l'objet d'une proposition de rachat pour 30 M€.

## UNE ÉQUIPE JEUNE, UNE DIRECTION EXPÉRIMENTÉE

Nexdot emploie une dizaine de personnes pour la plupart de jeunes chercheurs issus de l'ESPCI ParisTech ou d'autres écoles. Mais cette jeune pousse s'est choisie pour président un dirigeant d'entreprise expérimenté, en la personne de Maurice Guillou, qui a été jusqu'en 2008 le Directeur Général Adjoint du Groupe Spie batignolles, qui affiche un chiffre d'affaires de 1,8 milliards d'euros.

## REMERCIEMENTS

Le comité d'organisation, tient à remercier ses partenaires pour leur soutien et leur contribution à la conférence pour la célébration du 30<sup>ème</sup> anniversaire de la découverte des Quantum Dots.



**Téléchargez ce dossier de presse ainsi que  
les visuels associés sur le site internet <http://fpa.fr/>**



**BENOÎT DUBERTRET**

Responsable de l'équipe  
Parisian Quantum Dots  
Tél : 01 40 79 45 92  
Mail : benoit.dubertret@espci.fr



**PETER REISS**

Responsable du Laboratoire  
d'Electronique Moléculaire, Organique  
et Hybride au CEA-INAC, Grenoble  
Mail : peter.reiss@cea.fr



**JEAN-BAPTISTE HENNEQUIN**

Directeur  
Tél : 01 40 79 59 25  
Mail : jean-baptiste.hennequin@espci.fr



**SYLVAIN GILLAT**

Communication  
& Développement international  
Mail : Sylvain.Gillat@espci.fr  
Tél : 01 40 79 58 76



**MARTIN GUILLOU**

Responsable Développement & Stratégie  
Tél : 01 40 79 51 59  
Mail : martin.guillou@nexdot.fr



**CONTACT PRESSE : FP&A  
FRÉDÉRIQUE PUSEY / ELISE PALLU**

10, rue Maurice Utrillo 78360 Montesson  
Tél : 01 30 09 67 04 / 06 14 79 35 52  
Fax : 01 39 52 94 65 - Mail : elise@fpa.fr