



HAL
open science

Synthèse de nanocristaux fluorescents de semi-conducteurs II-VI et III-V. Augmentation de l'échelle de synthèse

Myriam Protiere

► **To cite this version:**

Myriam Protiere. Synthèse de nanocristaux fluorescents de semi-conducteurs II-VI et III-V. Augmentation de l'échelle de synthèse. Matériaux. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT: . tel-00444126

HAL Id: tel-00444126

<https://theses.hal.science/tel-00444126v1>

Submitted on 5 Jan 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**UNIVERSITE JOSEPH FOURIER – GRENOBLE I
SCIENCES ET GEOGRAPHIE
ECOLE DOCTORALE CHIMIE ET SCIENCES DU VIVANT**

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER

Discipline : Chimie

Présentée et soutenue publiquement par

Myriam PROTIERE

Le 26 Octobre 2007

**Synthèse de nanocristaux fluorescents
de semi-conducteurs II-VI et III-V.
Augmentation de l'échelle de synthèse**

Composition du jury

Présidente : Isabelle GAUTIER-LUNEAU
Rapporteurs : Geneviève COMTET
Valérie CABUILL
Examineur : Fernand FIEVET
Directeur de thèse : Adam PRON
Co-Encadrants : Peter REISS
Olivier RENARD

Laboratoire de Technologie des Traceurs – DRT/LITEN
Laboratoire d'Electronique Moléculaire Organique et Hybride – DRFMC/SPRAM
(UMR 5819)
CEA-Grenoble

Remerciements

Tout d'abord je tiens à remercier Monsieur Adam PRON pour avoir accepté de diriger ce travail et pour ses blagues qui égayent le laboratoire. Ensuite j'adresse ma reconnaissance à Monsieur Peter REISS pour sa présence tout au long de ma thèse, pour sa patience, ses conseils, tout ce qu'il m'a appris sur les nanocristaux de semi-conducteurs, ainsi que pour tous les moments partagés en dehors du laboratoire, et notamment pour avoir essayé de m'apprendre le skating... Tous mes remerciements vont à Monsieur Olivier RENARD pour avoir participé à l'encadrement de cette thèse, entre autres pour son aide précieuse concernant les plans d'expériences, ainsi que pour sa sympathie et nos échanges.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Mesdames Valérie CABUIL et Geneviève COMTET pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse, à Madame Isabelle GAUTIER-LUNEAU pour avoir accepté de présider le jury et à Monsieur Fernand FIEVET pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et son examen précis de ma thèse. Je les remercie de m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse, ainsi que pour leurs remarques permettant d'améliorer ce manuscrit.

J'adresse ma gratitude à Messieurs Jean-Paul GARANDET et Didier MARSACO pour m'avoir accueillie au début de ma thèse au sein de leurs laboratoires et services. Merci à Rana BAZZI, Valérie CHAUMAT et Carole PAGANO ainsi qu'à Thierry BAFFIE, Gilles GAUTHIER, Michel PLANQUE et Pascal REVIRAND pour leur accueil au début de ma thèse.

Je remercie également Monsieur François TARDIF, directeur du Laboratoire de Technologie des Traceurs, pour m'avoir intégrée à son équipe, ainsi que tous les membres du L2T pour leur accueil chaleureux. J'adresse un remerciement spécial aux membres de l'équipe nanocolloïdes : Céline NOËL, Anne-Laure SEILER, Arnaud GUIOT, Olivier RACCURT et Jorice SAMUEL, ainsi qu'à Dominique BAGUET et Christophe BROUARD. Merci aussi à Pierre BOULIN et Solenn COTEL pour leur sympathie et leur enthousiasme : longue vie à AITAP ! Un petit mot pour Florence ROUILLON : merci pour ton soutien et le meilleur pour la suite ! Je suis de tout cœur avec toi.

Ma thèse a également été faite au Laboratoire d'Electronique Moléculaire Organique et Hybride. J'adresse mes plus sincères remerciements à Messieurs David DJURADO, directeur du LEMOH, et Jean-Pierre TRAVERS, directeur du SPram (Service et Propriétés des Architectures Moléculaires), pour m'avoir intégrée à leurs équipes, ainsi que pour leur sympathie et leur gentillesse.

Merci à tous les membres du LEMOH pour la bonne ambiance qui règne au laboratoire et pour avoir fait de ces 3 années de thèse une expérience très enrichissante tant du point de vue humain que scientifique.

Plus particulièrement, je voudrais commencer par remercier Julia De GIROLAMO pour son amitié, pour nos discussions au laboratoire qui m'ont souvent

aidée et réconfortée, pour tous les moments partagés en dehors du laboratoire, ainsi que pour ne jamais avoir oublié les pauses thé... Merci à Mustapha CHOUIKI pour sa présence, pour tous les moments passés ensemble que je n'oublierai pas de sitôt, ainsi que pour son soutien moral lors de la distillation de l'octadécène (je t'avais bien dit que je n'oublierais pas ! C'est bien d'avoir un solvant à haut point d'ébullition, mais pas quand on veut le distiller...). Je remercie Michaël DELALANDE pour sa disponibilité, son perfectionnisme, son aide précieuse pour la caractérisation de mes nano-objets, notamment pour l'EDX, ainsi que pour les sorties rhum, ski, rando. Merci à Christian LOMBARD et Mahjoub FAKIR pour leur gentillesse et leur disponibilité. Un merci particulier à Mahjoub pour m'avoir aidé pour la mise en place du montage grande échelle. Merci à Claudia QUERNER pour avoir partagé son bureau avec moi pendant un an, ainsi que pour ses précieux conseils. J'adresse mes remerciements à François QUEMENEUR pour avoir été mon co-bureau pendant 2 ans, pour sa sympathie, sa convivialité et pour m'avoir appris des choses sur les vésicules. Merci également à Magalie FAIVRE pour sa bonne humeur, et pour avoir égayé ma période de rédaction en téléphonant dans le bureau régulièrement. Je remercie Emanuela ROSSITTO pour son enthousiasme et pour tous les bons moments partagés au laboratoire et en dehors. Merci à Liang LI pour les discussions sur nos synthèses respectives et pour m'avoir appris un peu de la culture chinoise. Merci également à Nicolas NERAMBOURG pour sa sympathie, son enthousiasme et pour les synthèses sur le réacteur.

Mes plus sincères remerciements vont à Clémence ABADIE. Merci pour les manipulations, pour la lumière blanche, pour ses qualités humaines et pour les échanges que nous avons eus.

Je tiens également à remercier Sophie CARAYON, Sandrine MARTINS (vive le ski et la vodka !), Virginie MONNIER, Lorette SCIFO, Dimitri ALDAKOV (ah, Ray !), Pierre MARCOUX (jamais sans la mallette magique...) et Frédéric OSWALD pour contribuer à la bonne ambiance du laboratoire. Bonne continuation à tous ! Merci aussi à Juliette BILLAUD, Françoise GENOUD, Agnieszka IWAN, Brigitte PEPIN-DONAT, Mickaël BRUN, Clément CAMPILLO, Frédéric CHANDEZON, Tonggang JIU, Jérôme PLANES, ainsi qu'aux gens du 4^{ème} pour leur sympathie, notamment lors de mes passages pour les mesures de fluorescence : Solenn BERSON, Isabelle FABRE-FRANCKE, Nicolas BERTON, Martial BILLON, Renaud DEMADRILLE et Yann KERVELLA.

J'adresse toute ma gratitude à Joël BLEUSE pour sa disponibilité et les mesures de rendement quantique de fluorescence, Jean-Louis GABELLE pour son aide et sa disponibilité, Jean-Jacques ALLEGRAUD pour son aide pour les analyses par ATG et EDX ainsi que pour être toujours disponible et souriant, Bernard VINET pour avoir signé mes cahiers de laboratoire au long de la thèse, Jean-Luc ROUVIERE pour l'analyse de certains de mes échantillons sur le TITAN et pour son aide pour les interprétations, Cyril CAYRON pour m'avoir formée au TEM au début de ma thèse et Christophe DURAND pour son enthousiasme pour les analyses par XPS, que nous n'avons malheureusement pas eu le temps de faire au cours de cette thèse.

Un grand merci à ma famille, mes parents, mes grand-parents, mon frère Guillaume, mes deux sœurs Sophie et Clara et mon beau-frère Samuel, ainsi qu'à mes beaux-parents et Romain pour leur soutien constant et également pour la préparation du pot.

Enfin, merci à Guillaume pour sa patience, sa compréhension, sa présence, son soutien sans faille, sa relecture de ce manuscrit et pour beaucoup plus que ce que je pourrais écrire ici...

Table des matières

REMERCIEMENTS.....	1
TABLES DES MATIERES.....	5
ABREVIATIONS.....	11
INTRODUCTION GENERALE.....	15
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	19
I.1 GENERALITES SUR LES NANOCRISTAUX FLUORESCENTS DE SEMI- CONDUCTEURS II-VI ET III-V.....	22
<i>1.1.1 Structure des nanocristaux.....</i>	<i>22</i>
<i>1.1.2 Propriétés des nanocristaux.....</i>	<i>23</i>
I.1.2.1 Effet de taille.....	23
I.1.2.2 Structure cristalline des nanocristaux.....	25
I.1.2.3 Propriétés optiques.....	26
I.1.2.3.a Absorption.....	26
I.1.2.3.b Photoluminescence.....	27
I.1.2.3.c Rendement quantique.....	28
I.1.2.3.d Scintillement.....	28
I.2 SYNTHÈSE DES NANOCRISTAUX.....	29
<i>1.2.1 Historique des différentes méthodes de synthèse.....</i>	<i>29</i>
I.2.1.1 Synthèse en milieux aqueux.....	30
I.2.1.2 Synthèse en milieu non-aqueux.....	30
I.2.1.2.a Principe de la synthèse : séparation temporelle des processus de nucléation et de croissance.....	30
I.2.1.2.b Les deux modes de croissance : contrôle de la vitesse de réaction par la réaction ou par la diffusion. Obtention de nanocristaux monodisperses.....	33
<i>1.2.2 Synthèse en solvant coordonnant.....</i>	<i>37</i>
I.2.2.1 Synthèse organométallique.....	38
I.2.2.2 Synthèse inorganique.....	38
<i>1.2.3 Synthèse en solvant non-coordonnant.....</i>	<i>39</i>
I.3 SYSTEMES CŒURS/COQUILLES.....	41
I.4 APPLICATIONS.....	45
<i>1.4.1 Fonctionnalisation des nanocristaux.....</i>	<i>45</i>
<i>1.4.2 Principales applications des nanocristaux fluorescents.....</i>	<i>45</i>
I.5 SYNTHÈSE GRANDE ECHELLE.....	47
BIBLIOGRAPHIE.....	49

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DE NANOCRISTAUX DE CDSE EN VUE DE L'AUGMENTATION DE L'ÉCHELLE DE SYNTHÈSE.....	61
II.1 INTRODUCTION.....	63
II.2 SYNTHÈSE DES NANOCRISTAUX CŒURS	64
II.2.1 <i>Choix de la méthode : plan d'expériences.....</i>	<i>64</i>
II.2.2 <i>Choix de deux réponses significatives et faciles à déterminer : taille et FWHM</i>	<i>64</i>
II.2.3 <i>Mise en place du plan d'expériences</i>	<i>66</i>
II.2.3.1 <i>Choix des facteurs et des niveaux.....</i>	<i>66</i>
II.2.3.2 <i>Choix du plan : table L₁₆ de Taguchi</i>	<i>69</i>
II.2.3.3 <i>Résultats</i>	<i>70</i>
II.2.4 <i>Exploitation du plan d'expériences</i>	<i>71</i>
II.2.4.1 <i>FWHM.....</i>	<i>72</i>
II.2.4.2 <i>Taille.....</i>	<i>74</i>
II.2.5 <i>Réalisation d'essais complémentaires</i>	<i>76</i>
II.2.6 <i>Choix des paramètres pour l'obtention de 3 tailles de nanocristaux monodisperses.....</i>	<i>77</i>
II.2.7 <i>Caractérisations des nanocristaux obtenus</i>	<i>79</i>
II.2.8 <i>Interprétation de nos résultats à la lumière des avancées récentes sur la compréhension du mécanisme de réaction</i>	<i>82</i>
II.3 CROISSANCE DE COQUILLES	84
II.3.1 <i>Choix du matériau pour la coquille : ZnSe/ZnS et CdS/ZnS.....</i>	<i>84</i>
II.3.2 <i>Précurseurs utilisés pour les coquilles.....</i>	<i>86</i>
II.3.3 <i>De nouveaux précurseurs pour la synthèse des coquilles de CdS et ZnS : les xanthates</i>	<i>88</i>
II.3.3.1 <i>Motivations du choix des xanthates.....</i>	<i>88</i>
II.3.3.2 <i>Synthèse des xanthates</i>	<i>88</i>
II.3.3.3 <i>Choix du solvant</i>	<i>89</i>
II.3.4 <i>Synthèse des coquilles.....</i>	<i>90</i>
II.3.4.1 <i>Croissance d'une double coquille de ZnSe/ZnS par injection lente des précurseurs à chaud pour ZnSe et par introduction des précurseurs puis chauffage lent pour ZnS.....</i>	<i>91</i>
II.3.4.2 <i>Croissance d'une double coquille de CdS/ZnS par introduction lente des précurseurs à chaud pour les deux coquilles.....</i>	<i>93</i>
II.3.4.3 <i>Obtention de 3 tailles de nanocristaux cœur/double coquille .</i>	<i>97</i>
II.4 CONCLUSION.....	98
PARTIE EXPERIMENTALE.....	99
BIBLIOGRAPHIE.....	104
CHAPITRE III : NANOCRISTAUX DE CDS.....	111
III.1 INTRODUCTION	113
III.2 SYNTHÈSE DES NANOCRISTAUX CŒURS	114
III.3 CROISSANCE DE COQUILLE DE ZNS.....	118
III.3.1 <i>Choix du matériau pour la coquille : ZnS.....</i>	<i>118</i>
III.3.2 <i>Croissance de la coquille.....</i>	<i>118</i>
III.4 CONCLUSION	122
PARTIE EXPERIMENTALE.....	123

BIBLIOGRAPHIE.....	124
CHAPITRE IV : NANOCRISTAUX DE $Cd_{1-x}Zn_xSe$.....	127
IV.1 INTRODUCTION.....	129
IV.2 SYNTHÈSE DES NANOCRISTAUX CŒURS.....	130
<i>VI.2.1 Injection de sélénium dans un milieu contenant des précurseurs de zinc et de cadmium.....</i>	<i>130</i>
<i>VI.2.2 Croissance à partir de nucléi de CdSe.....</i>	<i>131</i>
<i>VI.2.3 Croissance à partir de nucléi de ZnSe.....</i>	<i>132</i>
VI.2.3.1 Mécanisme de formation : d'une structure cœur/coquille à une solution solide.....	132
VI.2.3.2 Influence du temps d'attente entre les deux injections	134
VI.2.3.3 Propriétés des nanocristaux formés.....	134
<i>IV.2.4 Injection simultanée des précurseurs de Zn et de Cd.....</i>	<i>138</i>
IV.3. COQUILLE DE ZNS	139
<i>IV.3.1 Choix du matériau pour la coquille</i>	<i>139</i>
<i>IV.3.2 Croissance de la coquille</i>	<i>140</i>
IV.4 CONCLUSION.....	144
PARTIE EXPERIMENTALE.....	145
BIBLIOGRAPHIE.....	147
CHAPITRE V : GENERATION DE LUMIERE BLANCHE.....	151
V.1 INTRODUCTION	153
V.2 LES LEDS BLANCHES.....	154
<i>V.2.1 Obtention : synthèse additive</i>	<i>154</i>
V.2.1.1 Conversion de lumière.....	154
V.2.1.1.a LED bleue + phosphore.....	154
V.2.1.1.b LED UV + plusieurs phosphores	155
V.2.1.1.c LED UV ou bleue + nanocristaux	155
V.2.1.2 Mélange de LEDs de couleur	155
V.2.1.3 Comparatif.....	156
<i>V.2.2 Des propriétés intéressantes pour l'éclairage.....</i>	<i>156</i>
V.3 OBTENTION DE LUMIERE BLANCHE.....	158
<i>V.3.1 En théorie : diagramme CIE.....</i>	<i>158</i>
<i>V.3.2 En pratique : détermination des quantités des 3 couleurs à mélanger.....</i>	<i>159</i>
V.3.2.1 Premier essai : la lumière blanche devient jaune	160
V.3.2.2 Deuxième essai : lumière blanche stable.....	161
V.4 CONCLUSION	162
DEFINITIONS	164
BIBLIOGRAPHIE.....	166

CHAPITRE VI : NANOCRISTAUX D'INP.....	169
VI.1 INTRODUCTION.....	171
VI.2 SYNTHÈSE DES NANOCRISTAUX CŒURS.....	171
<i>VI.2.1 Synthèse type de nanocristaux d'InP de 2,5 nm de diamètre.....</i>	<i>172</i>
<i>VI.2.2 Essais de modulation de la taille par modification des paramètres expérimentaux.....</i>	<i>174</i>
<i>VI.2.3 Essais de modulation de la taille par injection secondaire de précurseur de P.....</i>	<i>174</i>
VI.3 SYNTHÈSE <i>IN SITU</i> DE COQUILLE D'IN ₂ O ₃ SUR INP.....	175
<i>VI.3.1 Une structure cœur/coquille.....</i>	<i>176</i>
<i>VI.3.2 Proposition de mécanisme de formation de l'oxyde d'indium</i>	<i>178</i>
<i>VI.3.3 Variation du rendement quantique avec la quantité d'amine ajoutée.....</i>	<i>179</i>
<i>VI.3.4 Essai de croissance d'une coquille d'oxyde d'indium par simple ajout d'air.....</i>	<i>180</i>
<i>VI.3.5 Conclusion.....</i>	<i>181</i>
VI.4 CROISSANCE DE COQUILLE DE SEMI-CONDUCTEURS SUR DES NCs D'INP.....	181
<i>VI.4.1 Choix du matériau pour la coquille : ZnS et ZnSe/ZnS.....</i>	<i>182</i>
<i>VI.4.2 Evaluation des quantités à injecter pour la croissance de coquille.....</i>	<i>182</i>
<i>VI.4.3 Augmentation de l'intensité de luminescence par ajout de ZnSt₂.....</i>	<i>183</i>
VI.4.3.1 Observations.....	183
VI.4.3.2 Proposition de mécanisme : formation d'un complexe Zn-P	185
VI.4.3.3 Etude de photo-stabilité.....	187
<i>VI.4.4 Croissance de coquille de semi-conducteurs II-VI.....</i>	<i>189</i>
VI.4.4.1 Coquille de ZnS.....	190
<i>VI.4.4.1.a Etude préliminaire : synthèse de nanocristaux de ZnS.....</i>	<i>190</i>
<i>VI.4.4.1.b Essai InP/ZnS1 : ajout direct de Zn(EX)₂.....</i>	<i>191</i>
<i>VI.4.4.1.c Essai InP/ZnS2 : ajout de ZnSt₂ puis de Zn(EX)₂.....</i>	<i>195</i>
<i>VI.4.4.1.d Essai InP/ZnS3 : modification de la température et de la vitesse d'injection de Zn(EX)₂.....</i>	<i>200</i>
<i>VI.4.4.1.e Conclusion : des résultats prometteurs.....</i>	<i>205</i>
VI.4.4.2 Double coquille de ZnSe/ZnS.....	205
<i>VI.4.4.2.a Méthode 1) : sans ajout de ZnSt₂.....</i>	<i>205</i>
<i>VI.4.4.2.b Méthode 2) : ajout de ZnSt₂ puis des précurseurs de ZnSe et ZnS.....</i>	<i>209</i>
<i>VI.4.4.2.c Conclusion : de légères améliorations.....</i>	<i>212</i>
VI.4.4.3 Conclusion sur la croissance de coquilles de semi-conducteurs II-VI.....	212
VI.5 CONCLUSION.....	212
PARTIE EXPERIMENTALE.....	214
BIBLIOGRAPHIE.....	218

Abréviations

AO	Acide Oléique
(AO) ₂ O	Anhydride d'acide oléique
AS	Acide Stéarique
AM	Acide Myristique
(AS) ₂ O	Anhydride d'acide stéarique
ATG	Analyse Thermogravimétrique
BC	Bande de Conduction
(BDMS) ₂ Te	Tellure de bis(tert-butyldiméthylsilyl)sulfure
BV	Bande de Valence
Cd(AM) ₂	Myristate de cadmium
Cd(EX) ₂	Ethylxanthate de cadmium
CdMe ₂	Diméthylcadmium
CdSt ₂	Stéarate de cadmium
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique
CIE	Commission Internationale de l'Eclairage
DDL	Degré de Liberté
DOA	Diocylamine
DRX	Diffraction des rayons X (anglais <i>X-Ray Diffraction</i>)
EDX	Analyse dispersive en énergie (anglais <i>Energy Dispersive X-ray Spectrometry</i>)
E _g	Largeur de la bande interdite (anglais <i>gap</i>)
EtOH	Ethanol
FRET	Transfert d'énergie par résonance de Förster (anglais <i>Förster Resonant Energy Transfer</i>)
FWHM	Largeur à mi-hauteur (anglais <i>Full-Width at Half Maximum</i>)
HAADF	Détecteur annulaire champ sombre à grands angles (anglais <i>High Angle Annular Dark Field</i>)
HDA	Hexadécylamine
HOMO	Orbitale moléculaire la plus haute occupée (anglais <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
I _{max}	Intensité maximale du pic d'émission
InAc ₃	Acétate d'indium
In(AM) ₃ et In(MA) ₃	Myristate d'indium
In(AS) ₃	Stéarate d'indium
IR	Infrarouge
IRC	Indice de Rendu des Couleurs
JCPDS	Comité sur les standards de la diffraction des poudres (anglais <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>)
K	Kelvin
L _e	Longueur de pénétration des électrons
LED(s)	Diode(s) Electroluminescente(s) (anglais <i>Light Emitting Diode(s)</i>)
L _t	Longueur de pénétration des trous

ABREVIATIONS

Lm	Lumen
LUMO	Orbitale moléculaire la plus basse vacante (anglais <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
(m)eV	milli électron-volt
MAA	Anhydride d'acide myristique
MC(s)	Monocouche(s)
MEB	Microscop(i)e Electronique à Balayage
MET(-HR)	Microscop(i)e Electronique à Transmission (Haute Résolution)
NC(s)	Nanocristal(aux)
NTSC	Comité du système de télévision nationale (anglais <i>National Television System Committee</i>)
NUM	Nombre d'unités monomères
OA	Oléylamine
ODE	Octadécène
PEX	Plan d'expériences
PL	Photoluminescence
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
P(TMS) ₃	Phosphure de tris(triméthylsilyl)
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RQ	Rendement quantique
RVB	Rouge vert bleu
RX	Rayons X
SC	Semi-conducteur
SEM	Microscope électronique à balayage (anglais <i>Scanning Electron Microscope</i>)
Se/ODE	Sélénium dissout dans l'octadécène
STEM	Microscope électronique à transmission en balayage (<i>anglais Scanning Transmission Electron Microscope</i>)
TBP	Tributylphosphine
TBPO	Oxyde de tributylphosphine
TBP-Se	Séléniure de tributylphosphine
(TMS) ₂ O	Oxyde de bis(triméthylsilyl)
(TMS) ₂ S	Sulfure de bis(triméthylsilyl)
TOA	Triocylamine
TOP	Triocylphosphine
TOPO	Oxyde de trioctylphosphine
TOP-Se	Séléniure de trioctylphosphine
u.a.	Unité arbitraire
UV	Ultraviolet
W	Watt
W	Wurtzite
XPS	Spectroscopie de photoélectrons X (anglais <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
ZB	Zinc blende
ZnEt ₂	Diéthylzinc
Zn(EX) ₂	Ethylxanthate de zinc

ZnSt ₂	Stéarate de zinc
λ_{abs}	Longueur d'onde correspondant à la position du pic excitonique sur le spectre d'absorption UV-visible
λ_{ex}	Longueur d'onde d'excitation
λ_{PL}	Longueur d'onde correspondant à l'intensité maximale du pic d'émission sur le spectre de PL

Introduction générale

Le terme « nano » est à la mode. Les nanotechnologies n'auront en effet jamais fait autant parler d'elles que ces dernières années, d'autant plus avec la création du pôle d'innovation en micro et nanotechnologies Minatec à Grenoble. Le préfixe "nano" vient du grec *nannos*, qui signifie "nain". Il divise par un milliard l'unité dont il précède le nom. Un nanomètre est ainsi 30 000 fois plus petit que le diamètre d'un cheveu. Un atome d'hydrogène mesure environ 0,1 nm. La différence de taille entre un atome et une balle de tennis est la même qu'entre cette balle et la Terre. Un tel changement d'échelle permet de comparer l'exploration de "l'infiniment petit" à celle de "l'infiniment grand".

L'intérêt pour l'échelle nanométrique provient du fait que les particules de dimensions nanométriques possèdent des propriétés nouvelles, ne pouvant être obtenues avec le matériau massif. Par exemple, en contrôlant la taille de matériaux métalliques ou semi-conducteurs en dessous de leur rayon de Bohr (typiquement entre 1 et 10 nm), on peut faire varier leurs propriétés électroniques et optiques. Ce phénomène peut notamment être observé lors de la synthèse de lots de nano-objets monodisperses en termes de taille, forme et nature chimique de surface.

Les applications pratiques des nanotechnologies concernent potentiellement tous les domaines : santé, énergie, transports, communications, environnement, défense, etc. On envisage ainsi de construire des nanomatériaux avec un minimum de matière première ; de fabriquer des mémoires de la taille d'une tête d'épingle pouvant contenir toutes les bibliothèques du monde ; de transporter les médicaments dans des nanocapsules pour les libérer au niveau des cellules malades ; de détecter et neutraliser des micro-organismes et des pesticides dans le sols et les eaux. Ceci constitue une révolution qui est déjà en marche puisque plus de 300 produits "nanos" sont déjà sur le marché : textiles insalissables recouverts d'une pellicule de nanoparticules d'argent ; verres autonettoyants, sur lesquels ont été déposés des couches minces d'oxyde de titane ou encore dentifrice aux nanoparticules de phosphate de calcium, qui comblent les minuscules fissures des dents.

La présente thèse est consacrée à la synthèse de nanocristaux (NCs) fluorescents de semi-conducteurs. Ces particules sont intéressantes car leur couleur d'émission change avec leur taille. L'utilisation de différents matériaux permet de faire varier la photoluminescence de l'ultraviolet à l'infrarouge. Ce travail de thèse a été effectué en collaboration entre 2 laboratoires : le Laboratoire de Technologie des Traceurs (L2T) qui appartient à la Direction de la Recherche Technologique du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) et le Laboratoire d'Electronique Moléculaire Organique et Hybride (LEMOH) qui fait partie de la Direction des Sciences de la Matière du CEA. Cette collaboration a été mise en place car l'objectif de cette thèse est double, à la fois synthèse et développement. En effet, il s'agit d'une part d'accroître l'échelle de synthèse de NCs de semi-conducteurs, après simplification de

la synthèse et abaissement du coût des réactifs. Cette augmentation sera mise en place au départ sur le système modèle le plus étudié, CdSe. D'autre part il est question de développer la synthèse d'un système sans cadmium, dans le but d'obtenir un matériau non toxique possédant d'aussi bonnes propriétés optiques que CdSe.

Le plan de ce manuscrit sera le suivant :

Nous commencerons par exposer dans le CHAPITRE I des généralités sur les nanocristaux fluorescents de semi-conducteurs II-VI et III-V (propriétés optiques, synthèse, applications ...).

Le CHAPITRE II traitera de la synthèse de NCs de CdSe à l'échelle laboratoire. Ce chapitre servira de base à la suite du manuscrit car les autres matériaux sont obtenus par une voie similaire à celle utilisée pour la synthèse de CdSe. Il y sera exposé la réalisation d'un plan d'expériences afin d'obtenir 3 tailles distinctes de nanocristaux de CdSe, puis l'introduction d'un nouveau précurseur pour la croissance de doubles coquilles de ZnSe/ZnS et CdS/ZnS sur les NCs cœurs.

Le CHAPITRE III sera consacré à la synthèse de NCs de CdS ainsi qu'à leur recouvrement par une coquille de ZnS, permettant l'obtention d'une luminescence de couleur bleue.

Dans le CHAPITRE IV, nous étudierons la synthèse de NCs de $Cd_{1-x}Zn_xSe$. Nous exposerons une méthode de synthèse sans réactif pyrophorique, et nous verrons comment la couleur d'émission peut varier du bleu à l'orange en passant par le vert en changeant la composition de ces nanocristaux. Nous décrirons aussi la croissance d'une coquille de ZnS sur ces cristaux, permettant d'obtenir un rendement quantique de luminescence important.

Le CHAPITRE V traitera de la génération de lumière blanche à partir des NCs de CdS/ZnS, $Cd_{1-x}Zn_xSe/ZnS$ et CdSe/CdS/ZnS obtenus dans les chapitres précédents, émettant respectivement dans le bleu, le vert et le rouge. Nous montrerons comment l'association contrôlée de ces NCs permet d'obtenir une lumière blanche stable dans le temps.

Dans le CHAPITRE VI, nous aborderons la synthèse de NCs d'InP. Nous nous intéresserons d'abord à la synthèse de nanocristaux cœurs, puis nous décrirons l'obtention d'une structure cœur/coquille InP/ In_2O_3 . Nous exposerons par la suite la possibilité d'augmenter la photoluminescence des cristaux d'InP par traitement de leur surface avec des ions de Zn. Enfin, nous détaillerons les essais de croissance de coquilles de ZnSe/ZnS et ZnS sur ces cœurs, menant à une augmentation de la photostabilité des particules et à systèmes sans cadmium ayant des rendements quantiques de luminescence élevés.

Le CHAPITRE VII sera consacré à l'augmentation de l'échelle de synthèse. Nous décrirons tout d'abord le choix de l'appareillage adapté à cette synthèse, puis la mise en œuvre de la synthèse des 3 tailles de NCs cœurs de CdSe obtenues dans le Chapitre II avec une augmentation d'échelle d'un facteur 20. Ensuite, nous nous intéresserons à la croissance à grande échelle d'une double coquille de CdS/ZnS sur les NCs cœurs. Pour finir nous exposerons l'essai d'accroissement de l'échelle d'un facteur 40 de la synthèse de NCs de Cd_{1-x}Zn_xSe développée dans le Chapitre IV.

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1 GENERALITES SUR LES NANOCRISTAUX FLUORESCENTS DE SEMI-CONDUCTEURS II-VI ET III-V	22
<i>I.1.1 Structure des nanocristaux</i>	22
<i>I.1.2 Propriétés des nanocristaux</i>	23
I.1.2.1 Effet de taille	23
I.1.2.2 Structure cristalline des nanocristaux	25
I.1.2.3 Propriétés optiques.....	26
I.1.2.3.a Absorption	26
I.1.2.3.b Photoluminescence.....	27
I.1.2.3.c Rendement quantique.....	28
I.1.2.3.d Scintillement	28
I.2 SYNTHÈSE DES NANOCRISTAUX	29
<i>I.2.1 Historique des différentes méthodes de synthèse</i>	29
I.2.1.1 Synthèse en milieux aqueux	30
I.2.1.2 Synthèse en milieu non-aqueux	30
I.2.1.2.a Principe de la synthèse : séparation temporelle des processus de nucléation et de croissance.....	30
I.2.1.2.b Les deux modes de croissance : contrôle de la vitesse de réaction par la réaction ou par la diffusion. Obtention de nanocristaux monodisperses.....	33
<i>I.2.2 Synthèse en solvant coordonnant</i>	37
I.2.2.1 Synthèse organométallique	38
I.2.2.2 Synthèse inorganique	38
<i>I.2.3 Synthèse en solvant non-coordonnant</i>	39
I.3 SYSTEMES CŒURS/COQUILLES	41
I.4 APPLICATIONS	45
<i>I.4.1 Fonctionnalisation des nanocristaux</i>	45
<i>I.4.2 Principales applications des nanocristaux fluorescents</i>	45
I.5 SYNTHÈSE GRANDE ECHELLE	47
BIBLIOGRAPHIE.....	49

Dans les 25 dernières années, la synthèse de nanocristaux - particules cristallines de taille allant de 1 à 10 nm - a été intensément étudiée, non seulement pour leur intérêt scientifique, mais aussi pour leurs nombreuses applications technologiques potentielles. Les NCs ont en effet d'intéressantes propriétés électriques, optiques, magnétiques et chimiques dépendantes de leur taille, qui ne peuvent pas être obtenues avec les matériaux massifs correspondants. Pour de nombreuses applications futures potentielles, la synthèse de NCs de taille, forme et composition contrôlées est très importante.

Il existe de nombreux types de nanoparticules ^[1], à base de métaux comme l'or, les semi-conducteurs élémentaires comme le silicium, les oxydes comme TiO₂ et SiO₂ ou encore les oxydes de terres rares dopés comme Gd₂O₃:Eu³⁺ (Tableau I-1). Dans cette thèse, nous nous focaliserons sur les nanocristaux de semi-conducteurs (SC) II-VI et III-V (c'est-à-dire respectivement des semi-conducteurs constitués d'éléments ayant deux électrons de valence (colonne 12 du tableau périodique) et des chalcogènes ayant six électrons de valence (colonne 16) pour les II-VI et des semi-conducteurs constitués d'éléments ayant trois électrons de valence (colonne 13) et d'éléments ayant cinq électrons de valence (colonne 15) pour les III-V).

Type de nanoparticules	Exemple	Références
Semi-conducteur élémentaire	Si, Ge	[2, 3]
Semi-conducteurs II-VI	CdSe, CdS, CdTe, ZnSe	[4, 5]
Semi-conducteurs III-V	InP, InAs, GaP	[6, 7]
Semi-conducteurs IV-VI	PbS, PbSe	[8, 9]
Métaux	Ag, Au Co, Ni, Fe Pd	[10-12]
Bi-métalliques	FePt, CoPt	[13, 14]
Oxydes de métaux	TiO ₂ , ZnO, SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	[15, 16]
Oxydes dopés terres rares	Gd ₂ O ₃ :Eu ³⁺ , YVO ₄ :Er ³⁺	[17]

Tableau I-1 : Principaux types de nanoparticules, exemples et références bibliographiques

I.1 Généralités sur les nanocristaux fluorescents de semi-conducteurs II-VI et III-V

I.1.1 Structure des nanocristaux

Les NCs, comme leur nom l'indique, sont des particules cristallines ayant typiquement un diamètre compris entre 2 et 10 nm. Elles sont composées d'un cœur cristallin recouvert d'une couche de molécules organiques (ligands (cf glossaire)). Les ligands sont généralement des surfactants contenant une tête polaire liée à la surface des NCs et une queue apolaire, par exemple une ou plusieurs chaînes alkyles. Cette couche est nécessaire pour stabiliser les NCs individuels sous forme de particules colloïdales et éviter leur coalescence. Le cœur contient une quantité dénombrable d'atomes, typiquement quelques centaines à plusieurs dizaines de milliers. La fraction d'atomes se trouvant en surface augmente quand la taille du NC diminue ^[18]. Par exemple, pour un NC de CdSe de 2 nm, cette fraction est approximativement 50%. Le cœur lui-même peut être recouvert d'une ou plusieurs coquilles d'autres matériaux semi-conducteurs, comme sur la Figure I-1. En effet, la surface du NC peut présenter des imperfections, comme des liaisons pendantes ou des états pièges pour les porteurs de charge, ce qui est à même d'affecter les performances optiques du NC et notamment diminuer le rendement quantique de fluorescence (RQ, cf glossaire). Afin d'atténuer, voire d'éliminer cet effet, une meilleure passivation (cf glossaire) de la surface est recherchée. Ceci est possible par un échange de ligands organiques ^[19] ou par croissance d'une ou plusieurs coquilles inorganiques ^[20-26]. Nous reviendrons sur ce dernier point dans le § I.3.

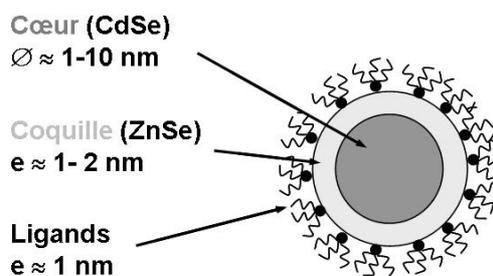


Figure I-1 : Structure schématique d'un NC de type cœur/coquille de CdSe/ZnSe recouvert par des molécules d'oxyde de trioctylphosphine ^[5]

En plus de la stabilisation des NCs sous forme colloïdale, la couche de ligands joue également le rôle d'interface avec le milieu environnant et conditionne l'affinité du NC avec différents milieux. En échangeant les ligands, ce qui correspond à la fonctionnalisation (cf glossaire) des NCs, on peut faciliter la dispersion des NCs dans différents solvants (milieux aqueux ou organique), ou encore introduire des fonctions réactives à la surface, ce qui ouvre la porte à plusieurs types d'applications. Cet aspect sera développé dans le § I.4.

Les NCs peuvent être synthétisés sous différentes formes (Figure I-2) : sphères, bâtonnets, grains de riz, tétrapodes. La forme joue un rôle important pour

l'assemblage des NCs dans des structures bi- ou tri-dimensionnelles et influence également leurs propriétés optiques ^[27].

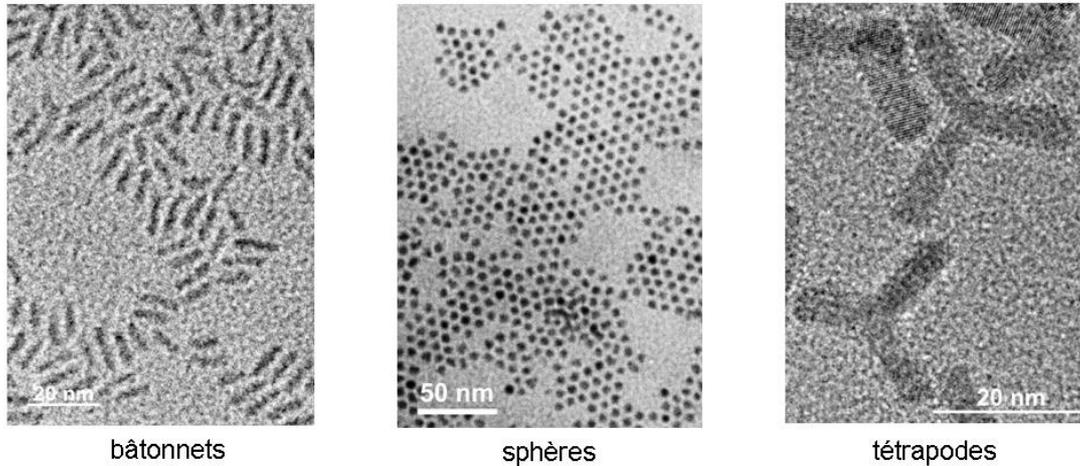


Figure I-2: Photos de NCs de CdSe de différentes formes (bâtonnets ou « nanorods », sphères ou « dots » et forme branchée ou « tetrapods ») prises au microscope électronique à transmission haute résolution

I.1.2 Propriétés des nanocristaux

I.1.2.1 Effet de taille

La caractéristique principale des NCs de semi-conducteurs est que leurs propriétés physiques dépendent de leur taille. Par exemple, la température de fusion est inversement proportionnelle au rayon et donc proportionnelle au rapport surface/volume. Ceci est dû à la diminution du nombre de coordination à la surface, ce qui réduit l'énergie moyenne de liaison et par conséquent la température de fusion ^[28]. La propriété qui a suscité le plus vif intérêt de la communauté scientifique est la possibilité de changer la largeur de bande d'énergies interdites (en anglais *gap*) E_g , c'est-à-dire la différence d'énergie entre la bande de valence (BV) remplie d'électrons et la bande de conduction (BC) vide, par changement de la taille.

Dans un semi-conducteur massif, on peut exciter un électron e^- de la BV à la BC par absorption d'un photon d'énergie appropriée ($h\nu \geq E_g$), créant un trou h^+ dans la BV. Ressentant la présence de charge de l'autre, l'électron et le trou ne peuvent pas se déplacer indépendamment en raison de l'interaction coulombienne. Ils forment ainsi un exciton, c'est-à-dire une paire électron-trou (appelée premier état excité en terminologie moléculaire). Cette paire e^-h^+ possède une énergie légèrement inférieure à la BC. En même temps, sa fonction d'onde est étendue sur une région large, c'est-à-dire que son rayon est très grand car les masses effectives des porteurs de charge sont petites et la constante diélectrique est grande ^[29, 30].

La diminution de la taille de la particule à quelques nm conduit à la situation atypique que l'exciton est plus grand que les dimensions du cristal. Pour pouvoir « entrer » dans le NC, les porteurs de charge doivent accepter une énergie cinétique plus élevée, ce qui conduit à une augmentation du gap et à un confinement des

niveaux énergétiques en valeurs discrètes. Ce phénomène est appelé *confinement quantique* (en anglais *quantum size effect*)^[31]. En raison de cette diminution de la taille, la structure énergétique passe d'une structure en bandes à une structure en niveaux discrets (Figure I-3 gauche). Ainsi, dans le cas de NCs très petits, la description par la théorie des orbitales moléculaires peut être plus appropriée, utilisant les termes HOMO (orbitale moléculaire la plus haute occupée, en anglais *Highest Occupied Molecular Orbital*) et LUMO (orbitale moléculaire la plus basse vacante, en anglais *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) au lieu de BV et BC. L'ambiguïté de ces termes reflète bien le fait que les propriétés des NCs sont intermédiaires entre celles du matériau massif et celles des composés moléculaires.

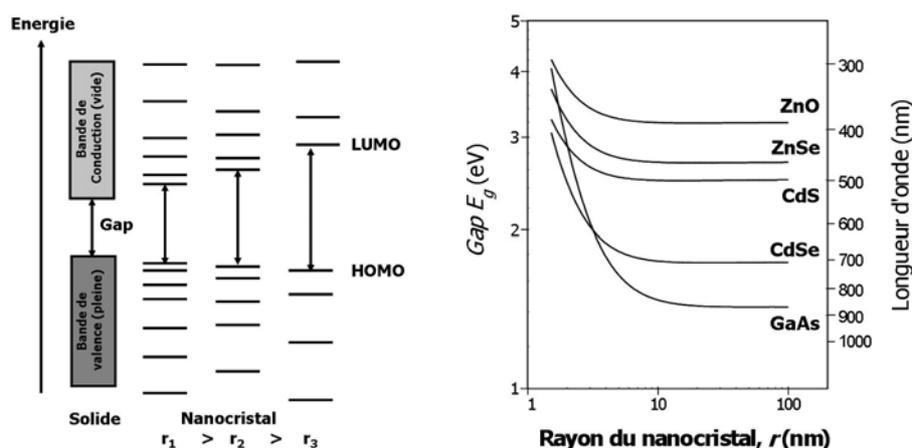


Figure I-3 : **A gauche**, évolution de la structure électronique entre le solide massif et des NCs de taille décroissante. **A droite**, variation théorique du gap calculée pour des NCs de différents semi-conducteurs^[32] à partir de l'Équation I-3 et des paramètres du Tableau I-2

En première approximation et dans l'hypothèse de NCs sphériques, le gap E_g d'un NC de rayon r est donné par l'Équation I-1^[30, 33] :

$$E_g = E_g^{solide} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,786e^2}{\epsilon_r \epsilon_0} \frac{1}{r}$$

Équation I-1 : Equation permettant le calcul en première approximation du gap de NCs sphériques

Dans cette formule :

- E_g^{solide} correspond au gap du cristal massif vers lequel E_g tend quand r croît indéfiniment ;
- le deuxième terme en $1/r^2$ (avec r en nm) est le terme de « confinement quantique » calculé dans l'hypothèse d'un puits de potentiel sphérique dans lequel sont confinés un électron et un trou de masses effectives m_e^* et m_h^* (sans dimension), m_e étant la masse de l'électron ($m_e = 9,1.10^{-31}$ kg) et \hbar la constante de Planck réduite ($\hbar = 1,0546.10^{-34}$ J.S) ;
- le troisième terme est le terme d'attraction coulombienne entre l'électron et le trou, ϵ_r (sans dimension) étant la permittivité diélectrique statique du matériau relative à celle du vide ϵ_0 ($\epsilon_0 = 8,854.10^{-12}$ F/m).

Le rayon de Bohr de l'exciton r_B correspond à la distance moyenne entre l'électron et le trou. Il peut être calculé dans le cadre du modèle « planétaire » de Bohr de l'atome d'hydrogène avec les paramètres du matériau semi-conducteur constitutif du NC ^[34, 35] selon l'Équation I-2.

$$r_B = 0,053 \cdot \epsilon_r \cdot m_e \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$$

Équation I-2 : Expression du rayon de Bohr de l'exciton (en nm)

L'introduction de ce rayon dans l'Équation I-1 permet d'exprimer la largeur de bande interdite selon l'Équation I-3.

$$E_g (eV) = E_g^{solide} (eV) + \frac{2,6}{\epsilon_r \times r(nm)} \left(2,74 \frac{r_B(nm)}{r(nm)} - 1 \right)$$

Équation I-3 : Formule de calcul du gap en fonction du rayon de Bohr de l'exciton

Cette formule permet de calculer le gap E_g de NCs de rayon r de différents matériaux à partir des paramètres du solide massif. Le Tableau I-2 donne les paramètres à température ambiante de quelques semi-conducteurs II-VI et III-V et la Figure I-3 droite montre l'évolution du gap en fonction du rayon des NCs de divers matériaux.

Matériau	Structure	Type	$E_g^{solide} (eV)$ à 300 K	m_e^*	m_h^*	ϵ_r	$r_B (nm)$
ZnO	wurtzite	II-VI	3,30	0,26	0,6	8,2	2,4
ZnSe	zinc blende	II-VI	2,70	0,157	0,75	8,7	3,6
ZnS	zinc blende	II-VI	3,60	0,28	0,61	8,9	2,5
CdS	wurtzite	II-VI	2,52	0,2	0,7	8,8	3,0
CdSe	wurtzite	II-VI	1,76	0,12	0,45	9,5	5,3
CdTe	zinc blende	II-VI	1,45	0,1	0,4	7,2	4,8
GaAs	zinc blende	III-V	1,42	0,063	0,5	12,9	12,2
InP	zinc blende	III-V	1,34	0,075	0,64	12,56	9,9
InAs	zinc blende	III-V	0,35	0,027	0,41	14,9	31,2

Tableau I-2 : Paramètres de quelques semi-conducteurs II-VI et III-V ^[34, 35]

Suivant les types de matériaux semi-conducteurs utilisés, on peut couvrir une large gamme d'énergies de gap, ce qui correspond à une large gamme spectrale allant du proche infrarouge au proche ultraviolet (Figure I-3).

I.1.2.2 Structure cristalline des nanocristaux

Comme dans le cas du matériau massif, les NCs de semi-conducteurs II-VI présentent le phénomène de polymorphisme ^[36], c'est-à-dire qu'ils peuvent cristalliser dans deux structures distinctes, zinc blende (ZB) et wurtzite (W) (Figure

I-4). Ces deux structures sont assez semblables, seul l'empilement varie : pour la structure ZB, il est de type ABCABC alors que pour la structure W il est de type ABABAB.

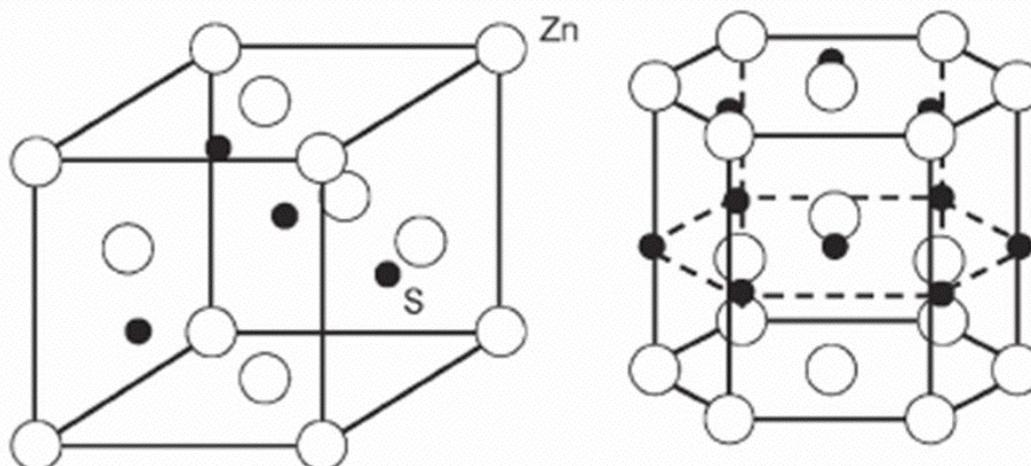


Figure I-4 : Mailles cristallines élémentaires des structures zinc blende (**gauche**) et wurtzite (**droite**) de ZnS ^[37]. Les paramètres de maille sont $a = 5,41 \text{ \AA}$ pour la structure zinc blende et $a = 3,81 \text{ \AA}$ et $c = 6,23 \text{ \AA}$ pour la structure wurtzite.

Pour CdSe, la structure ZB est la phase thermodynamiquement stable à basse température alors que la structure W est plus stable à haute température ^[38]. Les principaux facteurs qui déterminent la structure des NCs sont les conditions de synthèse et la nature des ligands ^[39, 40]. Il a été observé que, pour des petits nucléi de CdSe, la structure ZB serait préférable. La formation de NCs de structure W devrait alors provenir d'une transition de phase soudaine quand la taille des cristaux atteint une taille critique ^[41]. Cette transition pourrait être empêchée par la présence de ligands forts comme par exemple les acides phosphoniques qui réduisent le coefficient d'activité des complexes de cadmium ^[39]. Le rôle du ligand est dans tous les cas incontestable dans la détermination de la structure. En effet, aussi bien en milieu aqueux ^[42] qu'en milieu organique ^[43], le changement de ligand peut provoquer une modification de structure.

I.1.2.3 Propriétés optiques

I.1.2.3.a Absorption

Comme on l'a mentionné précédemment, l'absorption d'un photon par le NC a lieu si son énergie est supérieure au gap. A cause du confinement quantique, une diminution de la taille entraîne un déplacement hypsochrome (c'est-à-dire vers des énergies plus élevées et donc des longueurs d'onde plus faibles, cf glossaire) du seuil d'absorption ^[44, 45]. De plus, on observe l'apparition d'un maximum bien défini près du seuil qui correspond au pic excitonique, c'est-à-dire la transition optique du premier état excitonique (Figure I-5). Alors que la position de ce pic dépend du gap et donc de la taille des NCs, sa forme et sa largeur sont influencées par leur distribution en taille. Par conséquent des échantillons polydisperses ne présentent

généralement qu'un épaulement dans leur spectre à la position de la transition excitonique. Des bandes d'absorption moins définies aux énergies plus élevées correspondent à des états excités de plus haute énergie, leur résolution dépendant également de la polydispersité de l'échantillon ^[46].

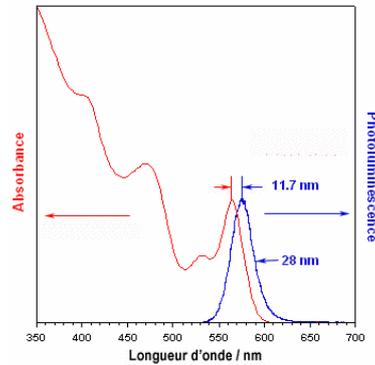


Figure I-5: Spectres d'absorption UV-visible et d'émission pour un échantillon de nanocristaux de CdSe de 3,3 nm

I.1.2.3.b Photoluminescence

Après l'absorption d'un photon par le NC, conduisant à la formation d'un exciton, le système peut retourner à son état fondamental via une recombinaison radiative d'électron-trou. Le spectre de photoluminescence (PL) correspondant présente une raie fine et symétrique qui se décale selon la taille des NCs (Figure I-5). En théorie, cette fluorescence (cf glossaire) correspond à l'émission d'un photon d'énergie égale au gap E_g . En fait, la raie de PL est déplacée de quelques nm vers les grandes longueurs d'onde par rapport au pic excitonique dans le spectre d'absorption. Ce décalage appelé *décalage de Stokes* (en anglais *Stokes shift*) a son origine dans la structure particulière des niveaux énergétiques des NCs. En effet, les modèles utilisant l'approximation de la masse effective montrent que, dans le CdSe wurtzite massif, le premier état excité de l'exciton ($1S_{3/2}1S_e$) est dégénéré 8 fois ^[47]. Dans les NCs de CdSe, cette dégénérescence est partiellement levée à cause de l'influence du champ cristallin interne, du couplage spin-orbite, des effets dû au fait que les particules ne sont pas parfaitement sphériques, et de l'interaction d'échange électron-trou. Ce dernier terme est amplifié par le confinement quantique ^[48]. Ainsi, dans les NCs de CdSe, le premier état excité de l'exciton est divisé en 5 sous-niveaux dont certains sont 2 fois dégénérés (Figure I-6 gauche). Les états 2 et 0^l sont optiquement inactifs. L'ordre énergétique des 3 états restants (0^u , 1^u et 1^l) dépend de la taille et de la forme du NC. Dans le cas d'une faible excitation d'un état donné, l'absorption dépend uniquement de la force de l'oscillateur. Comme la force d'oscillation des 2^{ème} et 3^{ème} états (« brillants ») excités est significativement plus importante que celle du 1^{er} (« noir »), l'excitation par l'absorption d'un photon se produit sur les niveaux brillants. Au contraire, la PL dépend du produit de la force d'oscillation et de la population de l'état concerné. La relaxation par l'émission de phonons acoustiques des états brillants vers l'état noir a pour conséquence que la

population de cet état est importante et permet ainsi une recombinaison radiative. Ce mécanisme est schématisé Figure I-6 droite.

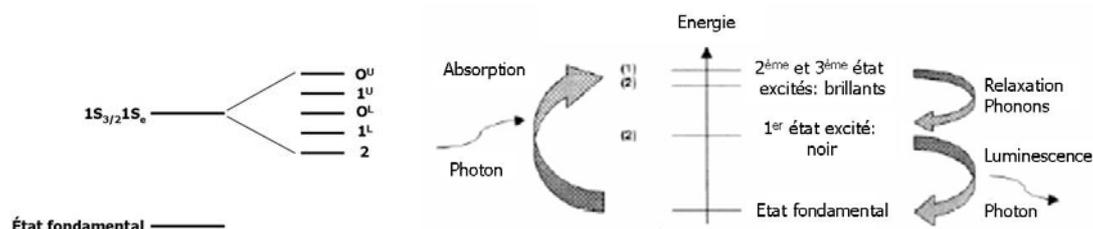


Figure I-6 : A gauche : Structure du premier état excité de l'exciton dans des NCs de CdSe. **A droite :** Représentation schématique des états d'exciton de NCs de CdSe impliqués dans les processus d'absorption et de PL.

I.1.2.3.c Rendement quantique

Une émission efficace ne peut être obtenue que pour des NCs avec une surface bien passivée. Si ce n'est pas le cas, la désexcitation via des canaux non radiatifs peut devenir plus probable que la recombinaison radiative. Pour quantifier l'efficacité de PL, on mesure le rendement quantique de fluorescence des NCs, qui est le rapport entre le nombre de photons absorbés et le nombre de photons émis. Comme mentionné dans le § I.1.1, le RQ peut être amélioré par échange des ligands de surface ou par passivation par une coquille d'un autre semi-conducteur, ce qui sera développé dans le § I.3.

I.1.2.3.d Scintillement

L'observation de NCs uniques par microscopie de fluorescence a mis en évidence un processus photophysique important : le scintillement (en anglais *blinking*)^[49-51]. Ce phénomène correspond à l'émission intermittente de photons par un NC éclairé en continu qui alterne ainsi entre des périodes d'émission (*on*) et d'extinction (*off*) dont la durée est donnée par des lois de puissance. La conséquence principale est qu'il n'existe pas de temps caractéristique, un NC pouvant être éteint pendant quelques microsecondes ou quelques minutes. L'origine du scintillement est attribuée au piégeage d'un électron ou d'un trou photoexcité dans un état de surface, le NC chargé passant ainsi dans un état *off*. Le NC revient à l'état *on* lorsqu'il retourne à l'état neutre par perte de la charge excédentaire par un processus de type Auger (c'est-à-dire un transfert d'énergie de l'exciton créé au porteur de charge délocalisé). Ce phénomène est important lors de l'observation de NCs en tant qu'objets uniques. Pour des populations, l'effet est moyenné et se traduit par une diminution du rendement quantique de fluorescence observé.

I.2 Synthèse des nanocristaux

L'intérêt pour les NCs de semi-conducteurs date globalement du début des années 1980 ^[52-55].

I.2.1 Historique des différentes méthodes de synthèse

Deux approches existent pour la synthèse de NCs : l'approche « top-down » (du haut vers le bas), qui utilise des méthodes physiques, et l'approche « bottom-up » (du bas vers le haut), qui emploie des techniques de chimie colloïdale en solution (cf Figure I-7). La synthèse par voie physique peut se faire par exemple par des techniques lithographiques ^[56, 57] ou épitaxiales ^[58, 59]. L'avantage de ces méthodes est qu'elles permettent la production de grandes quantités de NCs. Cependant, la synthèse de NCs uniformes en taille et le contrôle de la taille est très difficile par cette approche. Au contraire, la synthèse colloïdale, en phase liquide, peut être utilisée pour obtenir des NCs monodisperses (cf glossaire) avec un bon contrôle de la taille, bien que les quantités produites soient généralement très inférieures au gramme. C'est ce type de technique que nous allons développer par la suite.

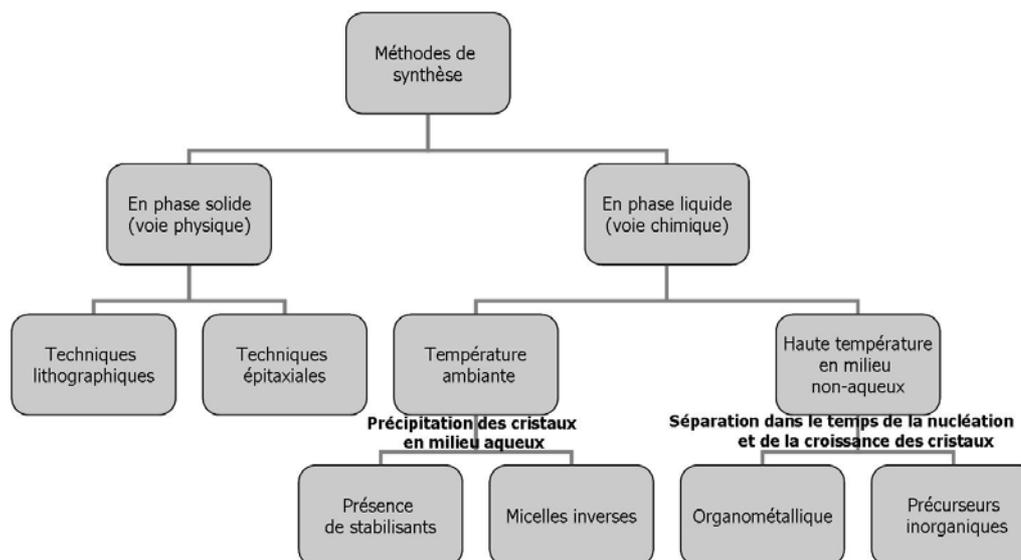


Figure I-7: Aperçu des principales méthodes de synthèse de NCs de semi-conducteurs

Les synthèses de NCs de semi-conducteurs en solution peuvent être divisées en 2 catégories : d'une part la précipitation en phase aqueuse, en présence de stabilisants ou dans des micelles (cf glossaire) inverses, d'autre part les réactions à haute température en milieux non aqueux, basées sur la séparation temporelle de la nucléation (cf glossaire) et de la croissance.

I.2.1.1 Synthèse en milieux aqueux

Les premières techniques de synthèses développées étaient basées sur la formation des NCs en solution aqueuse homogène contenant les réactifs appropriés et des stabilisants de type surfactants ou polymères ^[60]. Les surfactants se lient à la surface du NC et stabilisent les particules par gêne stérique ou répulsion électrostatique dans le cas de stabilisants chargés. En parallèle de cette technique monophasique, une technique biphasique basée sur la précipitation arrêtée des NCs dans des micelles inverses a été développée ^[53, 61, 62]. Dans ce cas, des gouttelettes d'eau de taille nanométrique (phase dispersée) sont stabilisées dans une huile (phase continue) par un surfactant amphiphilique. Ces gouttelettes servent de microréacteurs pour la croissance des NCs et évitent en même temps l'agglomération des particules.

Ces deux méthodes ont pour avantages la simplicité de leurs conditions expérimentales et l'utilisation de réactifs standards. Cependant elles ont certaines limites ^[63] : les NCs obtenus sont généralement faiblement cristallins à cause de la température de réaction peu élevée, le rendement de synthèse est souvent bas et la dispersion en taille des NCs synthétisés est la plupart du temps supérieure à 15%, ce qui nécessite une étape supplémentaire de séparation en taille pour l'obtention d'échantillons monodisperses.

I.2.1.2 Synthèse en milieu non-aqueux

L'introduction des méthodes de préparation à haute température en 1993 ^[64] a constitué une avancée très importante pour la synthèse de NCs de CdS, CdSe et CdTe beaucoup plus monodisperses que ceux fabriqués en phase aqueuse. Le changement consiste en l'utilisation de précurseurs organométalliques neutres dans un solvant organique à haut point d'ébullition, au lieu de précurseurs ioniques dans l'eau ou d'autres solvants polaires. L'utilisation de séléniure de trioctylphosphine (cf glossaire) (TOP-Se) et diméthylcadmium (CdMe_2) comme précurseurs a été inspirée du travail de Steigerwald et coll. à la fin des années 1980 dans les laboratoires Bell. Cette équipe utilisait en effet des précurseurs organométalliques dans des micelles inverses à température ambiante pour la fabrication de clusters et NCs de CdSe de différentes tailles ^[65-67]. Les petits clusters de CdSe pouvaient être isolés et par traitement thermique à 200°C dans des solvants coordinants (cf glossaire), ils pouvaient reprendre leur croissance jusqu'à des tailles de 3-4 nm. La nucléation et la croissance étaient ainsi séparées, menant à une dispersion en taille des NCs de CdSe faible (< 8%) ^[66, 67].

I.2.1.2.a Principe de la synthèse : séparation temporelle des processus de nucléation et de croissance

La recherche sur la préparation de particules colloïdales uniformes date des années 1940. LaMer et coll. ont initié cette recherche et proposé le concept de

nucléation instantanée (en anglais *burst nucleation*) [68]. Dans ce processus, de nombreux nucléi sont formés en même temps, et ensuite ils grandissent sans nucléation additionnelle. Ce processus rend possible le contrôle de la distribution en taille tout au long de la croissance. Autrement, des nucléi se formeraient pendant la croissance, l'histoire de chaque particule serait différente et le contrôle de la dispersion en taille deviendrait très difficile. Ainsi, la synthèse de colloïdes monodisperses nécessite une séparation dans le temps de la nucléation et de la croissance des germes [68-70]. LaMer et coll. utilisent le processus de nucléation homogène pour cette séparation. Dans ce procédé, les nucléi apparaissent dans une solution homogène sans aucun germe pour la nucléation hétérogène (par exemple poussières ou bulles). Il existe alors une barrière de potentiel importante pour la nucléation, car le système change spontanément de la phase homogène à la phase hétérogène.

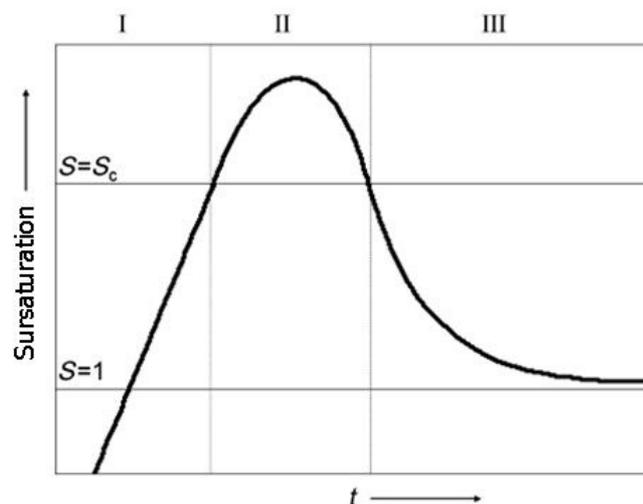


Figure I-8 : Diagramme de LaMer: changement du degré de sursaturation S en fonction du temps [71]. S_c correspond à la sursaturation critique.

Le diagramme de LaMer, Figure I-8, montre l'évolution de la sursaturation (cf glossaire) de la solution en fonction du temps et est très utile pour visualiser comment la barrière de potentiel peut induire la nucléation instantanée. La concentration en monomères, qui est la sous-unité la plus petite du cristal massif, augmente constamment avec le temps. Notons que la précipitation ne se produit pas à l'étape I, même dans des conditions de sursaturation ($S > 1$), car la barrière de potentiel de la nucléation homogène est extrêmement haute. Dans l'étape II, au cours de laquelle la nucléation se produit, la sursaturation est suffisamment importante pour dépasser la barrière d'énergie de la nucléation (S_c), ce qui conduit à la formation et l'accumulation de nucléi stables. Comme la vitesse de consommation de monomères résultant des processus de nucléation et de croissance excède leur vitesse d'approvisionnement des monomères, la concentration en monomères décroît jusqu'à atteindre le niveau où la vitesse de nucléation (nombre de nucléi formés par unité de temps) est nulle. Au-dessous de ce niveau, le système entre dans la phase de croissance (étape III), au cours de laquelle la nucléation est arrêtée et les particules continuent de grandir tant que la solution est sursaturée.

Expérimentalement, la séparation de la nucléation et de la croissance peut être réalisée par l'injection rapide, par exemple dans le cas de CdSe, du précurseur de sélénium dans un solvant chaud contenant le précurseur de cadmium. La formation des NCs se déroule alors en plusieurs étapes successives (Figure I-9). Initialement, le précurseur de cadmium se trouve à la concentration c_0 dans le solvant. L'injection du précurseur de sélénium fait monter la concentration en « monomères » CdSe au-dessus du seuil de nucléation et par conséquent des germes se forment. Ceci entraîne alors une diminution rapide de la concentration. Quand celle-ci passe en-dessous du seuil de nucléation, la formation des germes s'arrête immédiatement. L'injection du précurseur de sélénium doit donc être très rapide afin d'avoir une nucléation quasi-instantanée, ce qui est la clé pour l'obtention de NCs monodisperses. Ensuite, les germes croissent rapidement de manière homogène par consommation des précurseurs restants en solution. Quand il n'y a plus assez de précurseurs en solution pour permettre une croissance homogène, la phase de maturation d'Ostwald (cf glossaire) commence ^[72, 73]. Pendant cette phase, les petites particules ayant une énergie de surface plus élevée vont se dissoudre au profit de la croissance des particules plus grandes jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint. En conséquence, le nombre de particules diminue alors que leur taille moyenne augmente. Généralement, la maturation d'Ostwald conduit à une dispersion en taille de l'ordre de 15 à 20% ^[74]. Afin d'obtenir des nanocristaux monodisperses ($\Delta d/d < 10\%$), il faut arrêter la réaction avant cette dernière phase.

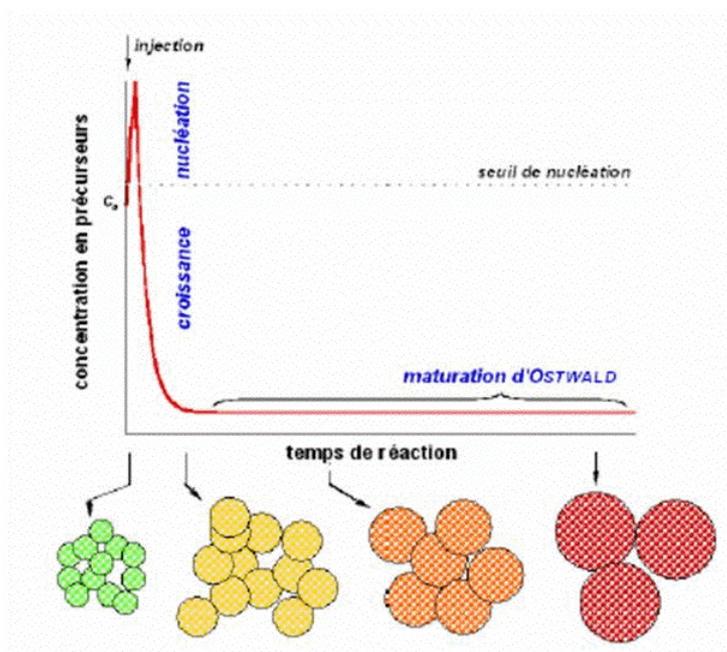


Figure I-9 : Différentes étapes du déroulement de la synthèse de NCs : nucléation homogène par l'injection rapide des précurseurs, croissance des germes par consommation des précurseurs en solution, suivie de la dissolution des germes plus petits au profit des plus gros ^[75]

I.2.1.2.b Les deux modes de croissance : contrôle de la vitesse de réaction par la réaction ou par la diffusion. Obtention de nanocristaux monodisperses.

La croissance des particules peut se dérouler selon deux modes : la vitesse de réaction peut être limitée soit par la réaction en elle-même, soit par la vitesse de diffusion des espèces vers les germes de NCs [76].

Les particules dispersées dans un fluide sont en mouvement à cause du mouvement brownien. Dans ce cas, on peut supposer qu'il existe une couche de fluide stagnante d'épaisseur δ autour de chaque particule, et une phase liquide continue à l'extérieur de cette couche stagnante. Si une particule croît dans des conditions de sursaturation, les espèces peuvent diffuser de la phase liquide continue contenant une concentration uniforme de soluté C_b , jusqu'à la surface de la particule à travers une couche de diffusion correspondant à la couche de fluide stagnant, avec un gradient de concentration (cf Figure I-10, où C_i est la concentration de soluté à l'interface solide/liquide et C_r est la solubilité de la particule). La Figure I-10 droite est un schéma macroscopique de la couche de diffusion autour d'une particule de rayon r , où x est la distance du centre de la particule.

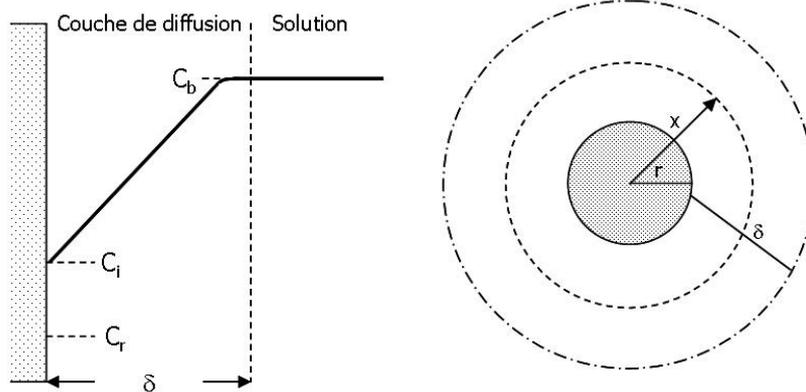


Figure I-10 : Vues microscopiques et macroscopiques du modèle de diffusion [77]

La première loi de Fick appliquée à la couche de diffusion se trouvant autour des NCs donne l'expression du flux total de soluté J (Équation I-4 où D est le coefficient de diffusion du soluté).

$$J = -4\pi x^2 D \frac{dC}{dx} \text{ qui devient après intégration } J = \frac{4\pi D r (r + \delta)}{\delta} (C_b - C_i)$$

Équation I-4: Première loi de Fick appliquée à la couche de diffusion des espèces

Or J peut aussi d'exprimer selon l'Équation I-5 où k est la vitesse de réaction du soluté à la surface de la particule.

$$J = 4\pi r^2 k (C_i - C_r)$$

Équation I-5: Expression du flux de soluté en fonction de la vitesse de réaction

En égalant les Équation I-4 et Équation I-5, on obtient l'Équation I-6 qui permet la détermination de la vitesse linéaire générale de croissance dr/dt ($= JV_m/4\pi r^2$) (V_m est le volume molaire du solide).

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\frac{D}{r} \left(1 + \frac{r}{\delta}\right) V_m (C_b - C_r)}{1 + \frac{D}{kr} \left(1 + \frac{r}{\delta}\right)} \quad \text{et} \quad \frac{C_i - C_r}{C_b - C_i} = \frac{D}{kr} \left(1 + \frac{r}{\delta}\right)$$

Équation I-6: **A gauche**, expression de la vitesse de réaction. **A droite**, équation donnant le rapport des vitesses de diffusion et de réaction en fonction des différentes concentrations

Si $D \ll kr$, $C_i \approx C_r$. En considérant $r/\delta \ll 1$, la vitesse de croissance peut s'exprimer selon l'Équation I-7 et la vitesse déterminante est la diffusion des espèces en solution.

$$\frac{dr}{dt} = \frac{DV_m}{r} (C_b - C_r)$$

Équation I-7 : Vitesse de réaction dans le cas d'une réaction limitée par la diffusion des espèces

Si $D \gg kr$, $C_i \approx C_b$, la vitesse de réaction suit l'Équation I-8 et la croissance de la particule est limitée par la réaction.

$$\frac{dr}{dt} = kV_m (C_b - C_r)$$

Équation I-8: Vitesse de réaction dans le cas d'une réaction limitée par la réaction

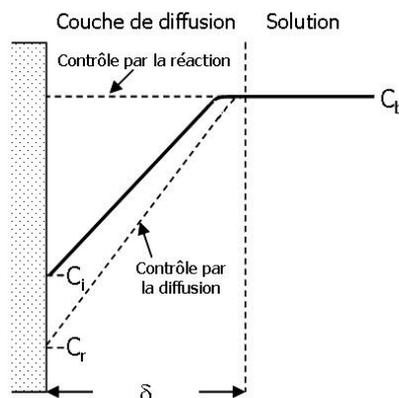


Figure I-11 : Profils de concentration du soluté lors de réactions contrôlées par la réaction et par la diffusion

Les profils de concentration du soluté dans le cas général, ainsi que dans le cas où la vitesse de réaction est contrôlée par la diffusion et par la réaction, sont représentés Figure I-11. Pour une croissance contrôlée par la diffusion, la vitesse de réaction est inversement proportionnelle au rayon de la particule alors que, pour une

croissance contrôlée par la réaction, la vitesse de croissance est indépendante de la taille de la particule.

Etant donné la petite taille de nos particules, la cinétique de croissance est en outre fortement influencée par la variation de l'énergie de surface des particules, γ , avec leur taille [77, 78]. C'est ce que traduit l'équation de Gibbs-Thomson qui donne la solubilité des NCs en fonction de leur rayon (Équation I-9 où C_∞ est la solubilité du solide massif, R est la constante des gaz parfaits et T la température).

$$C_r = C_\infty \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{rRT}\right)$$

Équation I-9 : Equation de Gibbs-Thomson

Si $2\gamma V_m/RT \ll 1$, C_r et C (solubilité totale de toutes les espèces monomères) peuvent s'exprimer selon l'Équation I-10 où r^* est le rayon critique pour lequel la solubilité du NC serait strictement égale à la concentration des monomères dans la solution.

$$C_r = C_\infty \left(1 + \frac{2\gamma V_m}{rRT}\right) \text{ et } C = C_\infty \left(1 + \frac{2\gamma V_m}{r^* RT}\right)$$

Équation I-10 : Equation de Gibbs-Thomson remaniée

Dans le cas d'une croissance contrôlée par la diffusion, la vitesse de croissance peut alors s'écrire à partir de l'Équation I-7 :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{K_D}{r} \left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r}\right) \text{ où } K_D = \frac{2\gamma D V_m^2 C_\infty}{RT}$$

Équation I-11 : Expression de la vitesse de réaction dans le cas d'une croissance contrôlée par la diffusion

L'évolution de la vitesse de réaction en fonction du rapport entre le rayon et le rayon critique pour une couche de diffusion infinie dans ce cas est représentée Figure I-12. Si la distribution en taille est suffisamment étroite, la déviation standard (Δr) à un r^* fixé peut s'exprimer selon l'Équation I-12 où \bar{r} est le diamètre moyen des particules.

$$\frac{d(\Delta r)}{dt} = \frac{K_D \Delta r}{\bar{r}^2} \left(\frac{2}{\bar{r}} - \frac{1}{r^*}\right)$$

Équation I-12: Expression de la variation de la déviation standard dans le cas d'une croissance contrôlée par la diffusion

Dans le cas d'une croissance contrôlée par la réaction, dr/dt peut s'exprimer selon l'Équation I-13, d'après l'Équation I-8 et l'Équation I-10.

$$\frac{dr}{dt} = K_R \left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r} \right) \text{ où } K_R = \frac{2\gamma k V_m^2 C_\infty}{RT}$$

Équation I-13 : Expression de la vitesse de réaction dans le cas d'une croissance contrôlée par la réaction

De même que précédemment, la variation de la déviation standard de taille peut s'écrire :

$$\frac{d(\Delta r)}{dt} = \frac{K_R \Delta r}{r^2}$$

Équation I-14 : Expression de la variation de la déviation standard dans le cas d'une croissance contrôlée par la réaction

L'Équation I-11 implique que, dans le cas d'une réaction contrôlée par la diffusion, les particules plus grandes que r^* grandissent alors que les particules plus petites rétrécissent (Figure I-12). Si la grande majorité des particules en solution est plus grande que r^* , alors la distribution en taille diminue, car les particules plus petites grandissent plus vite que les plus grosses à cause de la dépendance en $1/r$. Une énergie de surface élevée et/ou une faible concentration en monomères favorisent un rayon critique important, ce qui promeut un élargissement de la dispersion en taille. En effet, dans ce cas les particules plus petites que r^* rétrécissent à une vitesse dépendant de leur taille, les plus petites particules se désagrègent plus rapidement. Ce processus est la maturation d'Ostwald mentionnée plus haut. L'Équation I-12 confirme ces observations en indiquant que, dans le cas d'une croissance contrôlée par la diffusion, $d(\Delta r)/dt \leq 0$ pour $\bar{r}/r^* \geq 2$. Quand la sursaturation est suffisamment importante et $\bar{r}/r^* \geq 2$, la distribution en taille diminue. Si on veut améliorer la dispersion en taille dans le cas d'une croissance contrôlée par la diffusion, la concentration doit être la plus forte possible en dessous du seuil de nucléation. Au contraire, dans le cas d'une croissance contrôlée par la réaction, la variation de déviation standard est toujours positive (Équation I-14), quelque soit le rayon des particules. La distribution de taille s'élargit et, étant donné que $d(\Delta r)/dt$ est indépendant de r^* , l'élargissement ne peut être évité par l'augmentation de la sursaturation. Par conséquent, si l'on veut obtenir des NCs avec une bonne dispersion en taille, la croissance doit être contrôlée par la diffusion ou au moins en être très proche.

Ces observations théoriques, également faites par les groupes de Talapin ^[79, 80] et Reiss ^[81], ont été confirmées expérimentalement par Alivisatos et al. ^[70]. En effet, lors d'une synthèse de NCs de semi-conducteurs par injection rapide des précurseurs à chaud, deux mécanismes interviennent dans le contrôle de la distribution en taille. Le premier est l'amélioration de la dispersion en taille (appelé *focusing* en anglais) qui est un processus cinétique qui a lieu quand la croissance est contrôlée par la diffusion et que la sursaturation est importante. Ce processus se produit juste après l'injection rapide des précurseurs, en même temps que l'augmentation rapide de la taille des particules. Le deuxième mécanisme est la

maturation d'Ostwald qui se déroule quand la concentration en monomères devient faible à cause de la consommation des réactifs par la croissance des particules. L'injection additionnelle de monomères a le même effet que l'injection initiale, indiquant que la diminution de la dispersion en taille et le degré de sursaturation sont intimement liés.

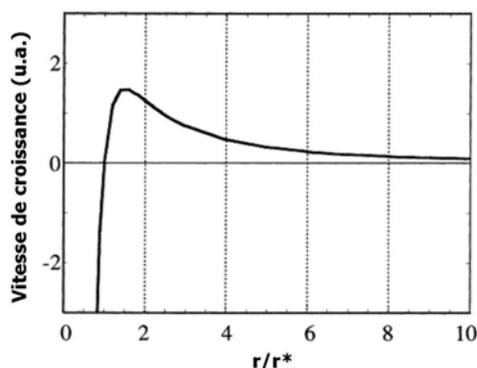


Figure I-12: Variation de la vitesse de croissance en fonction de la taille d'après le modèle de Sugimoto ^[77]

La méthode de synthèse en milieu non-aqueux a évolué au cours du temps grâce aux progrès dans la compréhension du mécanisme réactionnel. Les premières synthèses avaient lieu en solvant coordinant avec des précurseurs organométalliques. Ils ont ensuite été remplacés par des précurseurs inorganiques. Plus récemment, la synthèse en solvant non-coordinant (cf glossaire) a été développée.

I.2.2 Synthèse en solvant coordinant

Les premières synthèses en milieu non-aqueux s'opéraient en solvant coordinant. Le choix du solvant dans ce cas a une importance cruciale car il influence la réactivité des précurseurs ainsi que la cinétique de croissance des NCs. Etant donné qu'il joue aussi le rôle de ligand de surface, il conditionne la « solubilité » des NCs et la stabilité de la dispersion colloïdale. Les molécules de solvant omniprésentes ralentissent la croissance en se coordonnant aux atomes de Cd de surface, formant une barrière stérique pour les réactifs. La croissance lente à relativement haute température donne des particules qui présentent une très bonne cristallinité dans la structure wurtzite ^[28]. Généralement les solvants coordinants utilisés sont un mélange d'alkylphosphines R_3P et d'oxyde d'alkylphosphines R_3PO (où R est une chaîne alkyle contenant 4 ou 8 atomes de carbone). L'utilisation d'oxyde d'alkylphosphine avec une chaîne plus courte comme solvant coordinant entraîne une croissance plus rapide, qui devient incontrôlable à des températures élevées (230°C pour l'oxyde de tributylphosphine) ^[64].

Deux approches en solvant coordinant se sont succédées : la première à partir de précurseurs organométalliques, la seconde à partir de précurseurs inorganiques.

I.2.2.1 Synthèse organométallique

La synthèse organométallique des NCs consiste en la réaction entre un précurseur métallique organométallique et un précurseur de chalcogène approprié, dans un solvant coordinant à haute température. La première synthèse organométallique reportée menait typiquement à des NCs ayant une dispersion en taille de 8-10% pour CdSe et 10-15% pour CdS et CdTe^[64]. L'introduction de co-surfactants comme l'hexadécylamine (HDA, cf glossaire) a permis une amélioration de la dispersion en taille des NCs sans précédent^[19, 41, 82]. La passivation de surface a été fortement améliorée grâce à l'encombrement stérique réduit de ces surfactants, augmentant le RQ jusqu'à des valeurs de 10-25%^[19, 41]. La croissance avec un large excès de Se et à des températures plus basses (240°C) favorise l'ordre et la reconstruction de la surface, menant à la formation reproductible de NCs de CdSe quasi-monodisperses avec des RQ allant jusqu'à 85%^[41, 82].

Une large variété de couples précurseur/solvant coordinant, permettant de changer les interactions mutuelles afin d'obtenir les paramètres de synthèse optimaux pour chaque type de NCs, rend cette méthode très polyvalente. Son principal inconvénient est l'utilisation de précurseurs de métaux pyrophoriques (cf glossaire), difficiles à manipuler, chers et limitant les quantités à l'échelle du laboratoire. Pour cette raison l'utilisation de composés inorganiques tels que les oxydes ou les sels de métaux est très intéressante.

I.2.2.2 Synthèse inorganique

La synthèse à partir de précurseurs inorganiques a été développée plus récemment par Peng et al^[83]. Par exemple, pour la synthèse de CdS, CdSe et CdTe, le diméthylcadmium peut être remplacé par l'oxyde de cadmium ou des sels de cadmium (acétate de cadmium, carbonate de cadmium, ...), après complexation par des acides phosphoniques à longue chaîne ou des acides carboxyliques^[84]. Le complexe de phosphonate de Cd est suffisamment réactif par rapport au séléniure et au tellure de trioctylphosphine et conduit à des NCs monodisperses de 2,5 – 5 nm de diamètre. De même que dans le cas de la synthèse organométallique^[19], la distribution en taille peut être améliorée par l'utilisation d'un mélange de solvant oxyde de trioctylphosphine (TOPO, cf glossaire)/HDA au lieu du TOPO seul^[85]. Des NCs de taille plus importante peuvent être préparés en utilisant des acides carboxyliques pour la complexation du cadmium. Dans ce cas, la vitesse de croissance des NCs est inversement proportionnelle à la longueur de chaîne de l'acide carboxylique^[84]. Ces précurseurs permettent la synthèse de NCs de CdSe jusqu'à 25 nm, alors que pour la synthèse organométallique, la valeur maximale reportée est 11 nm^[64]. Ce type de synthèse peut également être utilisé pour la synthèse de NCs de différentes formes, en particulier les nanorods^[69]. Pour une température donnée, la forme peut être contrôlée par la concentration de monomères en solution, qui doit dans tous les cas être plus élevée dans le cas d'une croissance anisotrope que pour des particules sphériques.

I.2.3 Synthèse en solvant non-coordinant

Les solvants coordinants tels que le TOPO et l'HDA sont solides à température ambiante, nocifs et chers ^[84], c'est pourquoi ils ont récemment été substitués par des solvants non-coordinants ^[86] qui ne présentent pas ces inconvénients. Ces nouveaux solvants sont typiquement des alcanes ou alcènes à longue chaîne tels que le 1-octadécène (ODE, cf glossaire). Contrairement aux solvants coordinants, les solvants non-coordinants ne jouent pas le rôle de ligand dans la synthèse des NCs. Le contrôle de la cinétique de la réaction et de la taille des NCs se fait par changement de la quantité de ligand (par exemple phosphines, acides carboxyliques ou phosphoniques) introduite dans le milieu ^[87]. Ce type de synthèse permet l'obtention de NCs monodisperses et a déjà été adaptée à plusieurs types de NCs de semi-conducteurs : ZnS, ZnSe ^[88, 89], $Zn_xCd_{1-x}S$ ^[90], InAs, InP ^[7, 91] ou encore PbSe ^[92].

Avec le développement de la synthèse en solvant non-coordinant, des synthèses à base de sélénium dissout dans l'ODE (Se/ODE) ont été développées pour CdSe, évitant ainsi l'utilisation des séléniures de trialkylphosphine sensibles à l'air ^[93, 94]. Cependant, Jasienak et al. ont observé que le Se/ODE mène à un nombre de nucléi deux fois plus faible que le TOP-Se, indiquant que le sélénium est plus accessible avec le TOP-Se qu'avec le Se/ODE ^[94]. Des NCs de CdSe ont nouvellement été obtenus en utilisant l'huile d'olive comme solvant coordinant, réduisant ainsi le coût des réactifs ^[93].

Toujours dans le but de simplifier le protocole de synthèse et d'obtenir une synthèse facilement transposable à plus grande échelle, de nombreuses équipes ont cherché à s'affranchir de l'étape limitante dans le but de l'extrapolation : l'injection rapide des précurseurs. Parmi les nombreuses publications décrivant la synthèse de NCs de semi-conducteurs sans injection des précurseurs, seulement quelques-unes conduisent à des NCs ayant une faible dispersion en taille ^[40, 95, 96]. Cependant, les NCs obtenus avaient même dans ce cas jusqu'à ces derniers temps des propriétés optiques inférieures à celles des NCs obtenus par la méthode d'injection. En 2004, Cao et al. ont produit sans injection des NCs de CdS ayant d'aussi bonnes propriétés optiques que les NCs faits par une méthode d'injection ^[97]. Lors de cette synthèse, la séparation de la nucléation et de la croissance est réalisée par l'utilisation de molécules initiatrices de nucléation qui sont spécifiques au soufre ^[98]. Le même groupe a développé un protocole de synthèse de NCs de CdSe et CdTe sans injection. Les NCs obtenus ont une dispersion en taille inférieure à 5% et un rendement quantique pour CdSe entre 30 et 40% ^[99].

Des synthèses sans phosphine ont également été développées. Ces synthèses ^[38, 93, 94] ainsi que celles sans injection mènent à des NCs de structure zinc blende, alors que les autres conduisent généralement à la structure wurtzite. Saprà et coll. avancent l'hypothèse que la présence de complexes de sélénium favoriserait la structure W alors que l'absence de ligands comme la trioctylphosphine (TOP) mènerait à la structure ZB ^[93]. Dans le cas de la synthèse sans injection, la différence de phase semble être due à une température de croissance plus faible qui favoriserait la phase ZB ^[95, 97, 99, 100]. Pour l'instant, ces synthèses alternatives restent assez spécifiques aux NCs à base de cadmium : CdS, CdSe et CdTe.

Le Tableau I-3 propose un récapitulatif non exhaustif de précurseurs utilisés pour la synthèse en milieu non-aqueux de différents NCs de semi-conducteurs II-VI et III-V, ainsi que des références décrivant ces synthèses.

Matériau	Précurseurs	Solvants	Référence
<i>CdSe, CdS, CdTe</i>	CdMe ₂ /TOP, (TMS) ₂ Se, (TMS) ₂ S, (BDMS) ₂ Te	TOPO	[64]
<i>CdS</i>	CdO, AO, S/ODE	ODE	[86]
<i>CdSe</i>	CdO, AO, TBP-Se/ODE	ODE	[86]
	CdMe ₂ /TOP, TOP-Se	TOPO, HDA	[19]
	Cd(AM) ₂ , Se, AO/ODE	ODE	[99]
<i>CdTe</i>	CdO, AO, TBP-Te/ODE	ODE	[39]
<i>InP</i>	InAc ₃ , acides carboxyliques, P(TMS) ₃	ODE	[7]
<i>InAs</i>	InAc ₃ , acides carboxyliques, As(TMS) ₃	ODE	[7]
<i>In₂O₃</i>	In(AM) ₃ ou In(AS) ₃ dans ODE	1-octadécaneol, ODE	[101]
<i>ZnS</i>	ZnSt ₂ , S/ODE	ODE, Tétracosane	[89]
<i>ZnSe</i>	ZnSt ₂ , TOP-Se	Octadécane	[88]
	ZnEt ₂ , TOP-Se	HDA	[102]
<i>ZnTe</i>	Te et ZnEt ₂ dans TOP	Octadécylamine, ODE	[20]
<i>PbS</i>	PbCl ₂ , S/OA	OA	[103]
<i>PbSe</i>	PbO, AO, TOP-Se	ODE	[92]
<i>PbTe</i>	PbO, AO, TOP-Te	ODE	[104]
<i>Cd_{1-x}Zn_xSe</i>	ZnEt ₂ /TOP, CdMe ₂ /TOP	TOPO, HDA	[105]
<i>Cd_{1-x}Zn_xS</i>	CdO, ZnO, AO, S/ODE	ODE	[90]
<i>CdSe_{1-x}Te_x</i>	CdO, TOP-Se, TOP-Te	TOPO, HDA	[106]

Tableau I-3 : Tableau récapitulatif de divers précurseurs et solvants utilisés pour la synthèse de différents types de NCs avec les références correspondantes (AO = Acide Oléique, (BDMS)₂Te = Tellure de bis(tert-butyl diméthylsilyl), Cd(AM)₂ = Myristate de cadmium, CdMe₂ = Diméthylcadmium, HDA = Hexadécylamine, InAc₃ = Acétate d'indium, In(AM)₃ = Myristate d'indium, In(AS)₃ = Stéarate d'indium, OA = Oléylamine, ODE = Octadécène, TMS = Triméthylsilyl, TBP = Tributylphosphine, TOP = Trioctylphosphine, TOPO = Oxyde de trioctylphosphine, ZnEt₂ = Diéthylzinc, ZnSt₂ = Stéarate de zinc)

I.3 Systèmes cœurs/coquilles

Le rendement quantique de PL des NCs cœur est généralement inférieur à 10%, même s'il peut atteindre dans des cas isolés des valeurs allant jusqu'à 85% [19, 41, 82], et la photostabilité de ces NCs est assez faible. Les ligands organiques qui entourent les NCs ne peuvent empêcher des espèces telles que l'eau ou l'oxygène d'atteindre la surface du NC. La photostabilité et le RQ de PL peuvent être fortement améliorés par la croissance d'une coquille d'un autre matériau semi-conducteur à gap plus grand autour des NCs par hétéroépitaxie, menant à ce que l'on appelle un système cœur/coquille (Figure I-13 a) [22, 23, 25, 26, 85, 107]. La coquille recouvrant le cœur des nanoparticules passive les liaisons pendantes et constitue une barrière énergétique entre le cœur et la surface extérieure, ce qui améliore de manière significative les propriétés optiques du nanocrystal. Pour ce type de nanocristaux, des valeurs de rendement quantique supérieures à 50%, voire jusqu'à 85%, peuvent être obtenues.

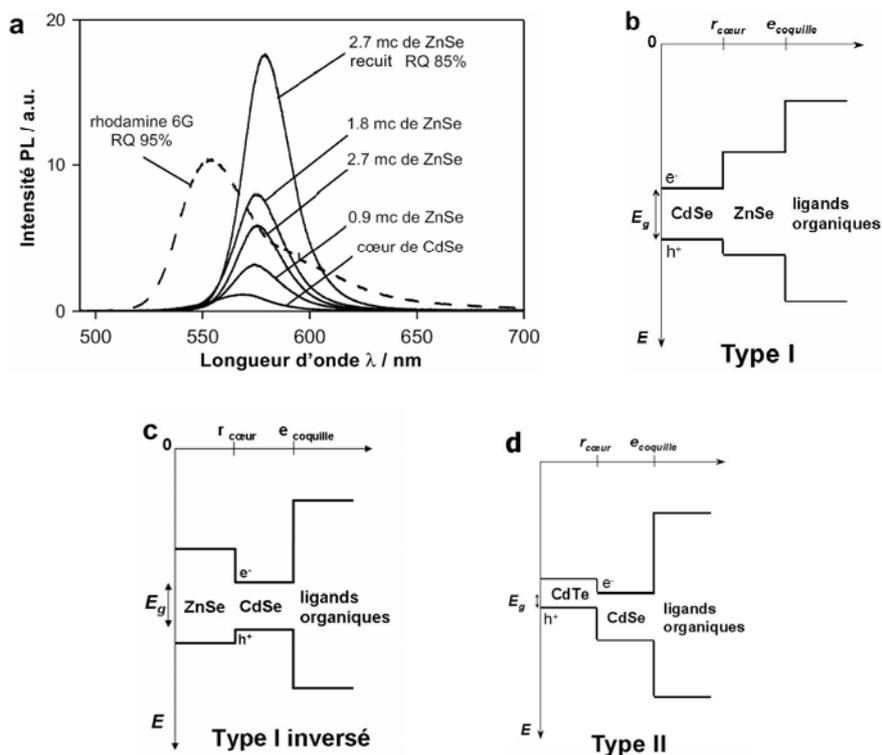


Figure I-13 : **a)** Evolution de la PL au cours de la croissance d'une coquille de ZnSe (en monocouches) sur des NCs cœurs de CdSe. Le rendement quantique maximal de 85% est comparable à celui de la rhodamine (95%) [85]. **b)** Niveaux énergétiques dans un système cœur/coquille de *type I* – l'électron et le trou sont confinés dans le cœur [5]. **c)** Niveaux énergétiques dans un système cœur/coquille de *type I inversé* – les porteurs de charge sont délocalisés au moins en partie dans la coquille [108]. **d)** Niveaux énergétiques dans un système cœur/coquille de *type II* – dans l'exemple (CdTe/CdSe), l'électron est confiné dans la coquille, tandis que le trou est confiné dans le cœur. Le gap effectif est plus petit que celui des composants seuls, le NC émettant alors dans le proche infrarouge [109].

Il existe 3 types de système cœur/coquille selon l'alignement des bandes entre le cœur et la coquille. Dans les systèmes dits de *type I*, le gap du matériau de coquille est plus grand que le gap du cœur. De plus, la bande de conduction de la coquille a une énergie plus élevée que celle du cœur alors que la bande de valence a une énergie plus basse que celle du cœur (Figure I-13 b). Ainsi, les électrons et les trous sont tous deux confinés dans le cœur. Par conséquent, la longueur d'onde d'émission des NCs cœur/coquille est décalée de quelques nanomètres seulement vers le rouge par rapport à celle du cœur seul^[110, 111]. Ce déplacement vers le rouge est observé au cours de la croissance de la coquille, et est dû à une fuite partielle de l'exciton dans la matrice de la coquille, réduisant ainsi le confinement. Il est plus prononcé pour les nanocristaux de petite taille, où la fuite de l'exciton dans la coquille a un effet plus important sur l'énergie de confinement des porteurs de charge^[26]. Dans le système CdSe/ZnS/CdSe, une émission couplée ou découplée du cœur et de la coquille de CdSe a été observée, en fonction de la taille du cœur et de l'épaisseur de chaque coquille^[112].

Dans les systèmes dits de *type I inversé*, le matériau de coquille a un gap plus petit que le matériau de cœur, et la bande de conduction de la coquille a une énergie plus basse que celle du cœur alors que la bande de valence a une énergie plus élevée que celle du cœur (Figure I-13 c). Les porteurs de charge sont donc délocalisés au moins partiellement dans la coquille. La longueur d'onde d'émission peut alors être variée en fonction de l'épaisseur de la coquille, en général un déplacement vers le rouge est observé. Les systèmes de ce type les plus étudiés sont CdS/HgS^[113-115], CdS/CdSe^[111] et ZnSe/CdSe^[108]. Les efficacités de luminescence obtenues sont souvent faibles et la photostabilité est médiocre. Afin d'améliorer la stabilité, une coquille d'un semi-conducteur à gap plus grand, comme dans les systèmes de *type I* classiques, peut être ajoutée, menant par exemple au système CdS/CdSe/CdS^[111].

Contrairement aux systèmes de *type I*, peu d'études ont été faites sur les systèmes dits de *type II*^[20, 116, 117]. Plus récemment développés, ces systèmes ont un alignement des bandes tel qu'à la fois la bande de valence et la bande de conduction du cœur ont des énergies plus basses (ou plus hautes) que celles de la coquille. Ainsi, lors de la création d'un exciton par photoexcitation, l'un des deux porteurs de charge est confiné dans le cœur et l'autre dans la coquille (Figure I-13 d). Le gap effectif peut alors être plus petit que les gaps des matériaux cœur et coquille, ce qui donne accès à de nouvelles zones spectrales comme le proche infrarouge^[116]. La séparation spatiale des charges a comme conséquences une recombinaison électron-trou plus lente par rapport aux systèmes cœur/coquille de *type I* et des temps de vie radiatifs plus longs (de l'ordre de 50-60 ns)^[20, 116, 117].

Quand le désaccord de maille entre le cœur et la coquille est trop important, il a été observé, par exemple pour le système CdSe/ZnS, qu'après la croissance d'environ 2 monocouches (cf glossaire) de coquille, le rendement quantique diminue, probablement à cause de la formation de défauts dus aux contraintes^[26]. Afin d'éviter cela, des systèmes cœur/double coquille ont récemment été développés. La coquille intermédiaire est choisie pour avoir un faible désaccord de maille à la fois avec les matériaux de cœur et de coquille extérieure et ainsi réduire les contraintes entre ces deux matériaux. Pour les systèmes de *type I*, les énergies des bandes de

valence et de conduction de la coquille intermédiaire sont situées respectivement entre celles des bandes de valence et de conduction des matériaux de cœur et de coquille extérieure (Figure I-14 a et b). Les structures synthétisées sont par exemple CdSe/ZnSe/ZnS [22, 23], CdSe/CdS/ZnS [22, 118], CdSe/CdS/Zn_{0,5}Cd_{0,5}S/ZnS [21], InAs_xP_{1-x}/InP/ZnSe [119], et InAs/CdSe/ZnSe [120]. Comme pour les systèmes à simple coquille, les électrons et les trous sont confinés dans le cœur. Pour les systèmes de *type II*, le système CdSe/ZnTe/ZnS a été produit [121]. Dans ce système, l'alignement des bandes est tel que les électrons sont confinés dans le cœur de CdSe et les trous dans la coquille de ZnTe (Figure I-14 c). La coquille extérieure de ZnS permet de réduire significativement le transport des trous à la surface, entraînant une augmentation de l'intensité d'émission. Les systèmes cœur/double coquille conduisent à des rendements quantiques plus élevés (Figure I-15) et permettent la croissance de coquilles plus épaisses sans perte de luminescence.

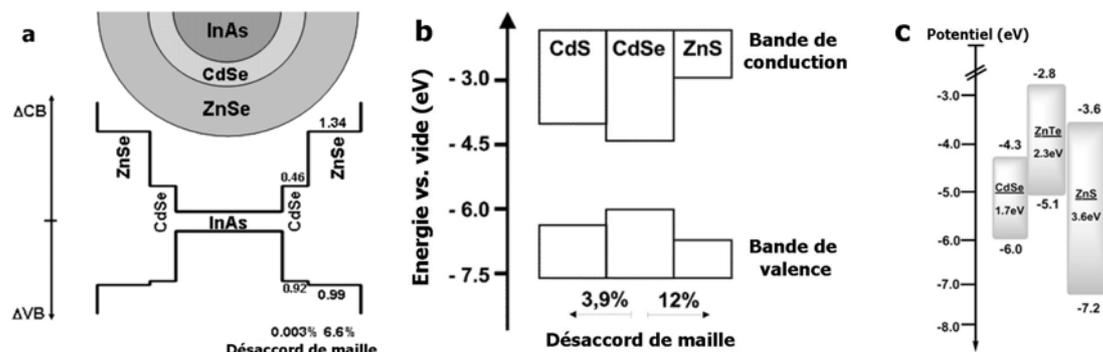


Figure I-14: Alignement des bandes dans des structures cœur/multiple coquille de *type I* (a et b) et *type II* (c). a) InAs/CdSe/ZnSe [120]. b) CdSe/CdS/Zn_{0,5}Cd_{0,5}S/ZnS [21]. c) CdSe/ZnTe/ZnS [121]

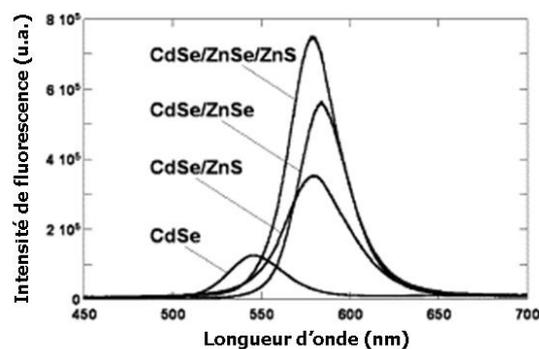


Figure I-15: Influence du matériau de coquille sur l'intensité de PL. Les spectres sont directement comparables car le même lot de NCs coeurs a été utilisé pour tous les échantillons et les concentrations sont identiques [23].

Le choix d'un matériau pour la coquille prend en compte deux critères : la différence de paramètre de maille entre les matériaux du cœur et de la coquille et le positionnement respectif des gaps des deux matériaux. Un bon matériau pour la coquille a un paramètre de maille proche de celui du cœur afin de permettre une croissance épitaxiale du matériau de coquille sur le cœur et d'éviter la formation de

défauts à l'interface. Pour les systèmes de *type I*, le matériau de coquille a un gap beaucoup plus grand que le matériau de cœur dans le but d'éviter que les porteurs de charge du cœur se propagent dans la coquille. La croissance de la coquille se déroule dans les mêmes conditions que la synthèse du cœur, à l'exception de la température et de la vitesse d'injection qui sont respectivement plus basse et plus lente que pour la synthèse du cœur. La température à laquelle la coquille est synthétisée est cruciale ^[24]. Ainsi, une température trop basse pourrait entraîner une mauvaise cristallinité de la coquille; alors qu'une température trop haute peut avoir pour conséquence une reprise de croissance des particules de cœur par maturation d'Ostwald et ainsi une détérioration de leur dispersion en taille. La température de croissance idéale est donc à déterminer pour chaque taille de cœur afin d'être sûr que la distribution en taille reste correcte et qu'une coquille de bonne cristallinité est formée ^[26]. La concentration des précurseurs pour la croissance de la coquille ainsi que la vitesse d'addition sont également critiques. Une addition lente des précurseurs à faible concentration garantit que la plupart du matériau de coquille croît de manière hétérogène sur les nucléi de CdSe existants au lieu de générer une nucléation homogène. Ceci n'empêche probablement pas complètement la formation de petites particules de matériau de coquille, mais celles-ci sont éliminées au cours de la phase de purification ^[26]. En outre, le contrôle de l'épaisseur de la coquille est essentiel, celle-ci jouant un rôle déterminant sur le rendement quantique. Il existe un optimum qui dépend des systèmes, probablement en raison de défauts structuraux qui peuvent se former dans des coquilles plus épaisses, et qui créent ainsi des centres de recombinaison non radiatifs.

De même que pour le cœur, les précurseurs utilisés pour la croissance de la coquille étaient à l'origine des précurseurs organométalliques, tels que le diméthylcadmium, le diéthylzinc (ZnEt_2) ou le sulfure de bis(triméthylsilyl) ($(\text{TMS})_2\text{S}$) ^[25, 26, 107, 122]. D'autres précurseurs plus faciles à utiliser, moins chers et moins nocifs ont été introduits par la suite, par exemple le stéarate de zinc ^[85] et le soufre dissout dans l'octadécène ^[24].

I.4 Applications

I.4.1 Fonctionnalisation des nanocristaux

La couche de ligands qui entoure les NCs assure leur stabilité sous forme colloïdale et leur compatibilité avec le milieu environnant. Les NCs issus des synthèses en milieu aqueux (§ I.2.1.1) sont hydrophiles, ceux provenant des synthèses dans des solvants organiques (§ I.2.1.2, § I.2.2 et § I.2.3) sont hydrophobes. Pour la plupart des applications, il est nécessaire que les ligands utilisés au cours des synthèses soient échangés, afin de pouvoir disperser les NCs dans d'autres solvants ou les greffer sur d'autres nano-objets ou sur des molécules d'intérêt biologique, électronique ou encore sur des surfaces. Cette étape d'échange de ligands est appelée la fonctionnalisation.

Les approches de fonctionnalisation sont diverses. La première méthode développée est d'utiliser des ligands bifonctionnels de type X-Y-Z ^[123-126]. X est une fonction appelée « fonction d'ancrage » qui interagit avec les atomes à la surface des NCs. Z peut être une fonction qui permet de greffer les NCs sur des molécules ou des surfaces, mais également de disperser les NCs dans des solvants spécifiques. Les fonctions les plus couramment utilisées sont pour X les thiols et les acides phosphoniques et pour Z les fonctions carboxyle et amine. Le groupement Y joue le rôle d'espaceur entre X et Z. Il peut être de nature aromatique ou aliphatique.

Une diminution du rendement quantique et/ou de la stabilité du système est souvent observée du fait du détachement des ligands de la surface du NC. Pour pallier ces inconvénients, il est possible de synthétiser des ligands à fonction d'ancrage plus robuste ^[127], ou encore d'utiliser des oligomères ayant plusieurs groupements X ^[128] ou des dendrimères réticulés dans une deuxième étape pour empêcher le détachement des ligands ^[129]. Une autre méthode de fonctionnalisation des NCs est leur encapsulation. Il s'agit alors d'ajouter une coquille organique supplémentaire. Cette coquille peut être constituée de ligands amphiphiles, entraînant la formation d'une micelle ^[130, 131]. La partie hydrophobe du ligand amphiphile interagit avec les ligands issus de la synthèse, formant une micelle autour du NC qui le rend hydrophile. L'encapsulation peut aussi se faire par une coquille de silice ^[132, 133] ou par des billes de polystyrène micrométriques contenant un grand nombre de NCs ^[134, 135]. Les propriétés optiques initiales sont à peu près conservées étant donné que les ligands de surface ne sont pas échangés.

En conclusion, la fonctionnalisation est une étape essentielle et une des plus limitantes pour l'utilisation des NCs. Il est important d'obtenir une couche ayant la fonctionnalité et l'épaisseur recherchées, tout en conservant les propriétés optiques des NCs.

I.4.2 Principales applications des nanocristaux fluorescents

Parmi les applications des NCs fluorescents de semi-conducteurs, la plus développée, depuis que l'idée est apparue en 1998 ^[126, 136], est le marquage

fluorescent d'objets biologiques ^[137]. Les NCs ont en effet plusieurs avantages comparés aux fluorophores organiques couramment utilisés (phycoérythrine, cyanine, Alexafluor, ...). Ils sont plus résistants au photoblanchiment (cf glossaire) et peuvent être stables plusieurs heures voire plusieurs jours ^[129]. Leur section d'absorption est une à deux fois plus large que celle des colorants organiques ^[138, 139]. Leur long temps de vie de fluorescence, typiquement de l'ordre de plusieurs dizaines de nanosecondes, est avantageux pour les distinguer de la fluorescence propre des cellules. Leur couleur d'émission est pure, ce qui permet l'utilisation simultanée de plusieurs types de NCs de tailles et de fonctionnalisations différentes pour visualiser par exemple plusieurs parties d'une cellule ^[140]. En fonction des biomolécules auxquelles ils sont conjugués, les NCs se fixent sur la membrane cellulaire ou ciblent des composants du cytoplasme ou du noyau à l'intérieur de la cellule. Ils peuvent être utilisés pour l'imagerie *in-vitro* ^[126, 130, 136, 137, 141] ou *in-vivo* ^[142, 143]. Pour l'imagerie *in-vivo*, des NCs émettant dans le proche infrarouge sont développés ^[9] afin que les fluides et les tissus biologiques aient une absorption et une diffusion aussi faibles que possible aux longueurs d'onde d'absorption et d'émission des NCs ^[144]. L'imagerie *in-vivo* pose la question de la toxicité des NCs, en particulier ceux qui contiennent des métaux lourds. Une étude récente n'a montré aucune toxicité lorsque l'enrobage du NC est suffisamment robuste pour éviter la libération d'ions Cd²⁺ ^[145]. Cette question reste néanmoins ouverte et les recherches s'orientent vers la synthèse de NCs sans éléments toxiques.

De nombreuses autres applications existent pour les NCs fluorescents. On citera en premier lieu les cellules photovoltaïques qui peuvent être faites à partir de polymères conjugués et de NCs de semi-conducteurs ^[5, 146]. En deuxième viennent les diodes électroluminescentes (en anglais Light Emitting Diode(s) noté par la suite LED(s)), ainsi que des LEDs à conversion de lumière dans lesquelles par exemple une LED bleue est recouverte d'une matrice de polymère isolant contenant des NCs de CdSe/ZnS qui absorbent la lumière bleue et réémettent dans la couleur qui correspond à leur gap ^[147]. Plus récemment, des LED blanches à base de NCs ont été développées ^[148]. Les NCs peuvent également être utilisés comme matériaux actifs pour l'optique tels que des interrupteurs optiques ou matériaux amplificateurs pour des lasers ^[149, 150], comme source de photon unique pour la cryptographie quantique en incorporant un NC dans une microstructure optique ^[151], comme matériaux actifs pour des capteurs, en utilisant la variation de fluorescence en présence d'autres composants ^[152, 153], ou encore comme matériaux de base pour la fabrication de codes barres dans lesquels on utilise un mélange de NCs de différentes couleurs en quantité contrôlée dans des billes de polystyrène ^[135, 154].

I.5 Synthèse grande échelle

Etant données les nombreuses applications émergentes des NCs fluorescents, des études s'orientent vers leur synthèse en quantités plus importantes.

Ces dernières années, des synthèses de NCs en microréacteurs, dont la longueur caractéristique est de l'ordre du micron, ont été développées. Ces réacteurs sont très intéressants ^[155, 156], car ils permettent, grâce à leur courte longueur caractéristique, le contrôle facile et précis des conditions de réaction (température, débit, concentration) ^[157, 158], ainsi que l'analyse en ligne ^[159]. Ils fonctionnent généralement en continu, et sont reconnus pour rendre possible l'augmentation de l'échelle de synthèse sans extrapolation intrinsèque. Ainsi, il suffit de mettre des réacteurs de même taille en parallèle pour accroître fortement la production. Par exemple, si on met en parallèle 700 réacteurs ayant un débit de 0,1 ml/min, 100 L de produit peuvent être obtenus par jour. Les premières synthèses de NCs de semi-conducteurs en système microfluidique datent de 2002 ^[160]. Ces synthèses menaient à des NCs qui étaient loin d'avoir la monodispersité, le rendement quantique et la souplesse de changement de couleur atteignables par la méthode batch ^[160-163]. Bawendi et coll. ont réussi à améliorer ces résultats dans un premier temps en utilisant un solvant liquide à température ambiante, évitant les problèmes potentiels d'encrassement ou de bouchage liés à la solidification du TOPO ^[164]. Ils ont ensuite développé un réacteur diphasique gaz-liquide segmenté, dans lequel une recirculation est provoquée par la présence de gaz, ce qui entraîne à la fois un rétrécissement de la distribution des temps de séjour et un meilleur mélange ^[165-167] (Figure I-16). Les NCs obtenus ont une distribution en taille comparable avec ceux obtenus en discontinu et la taille peut être variée par changement du ratio Se: Cd, des vitesses d'approvisionnement en précurseurs, de la température et du temps de réaction ^[168].

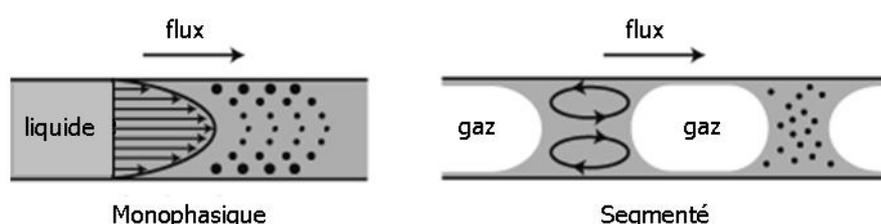


Figure I-16 : Effets du mélange et du temps de séjour dans un flux monophasique (**gauche**) ou diphasique gaz-liquide segmenté (**droite**). Dans le réacteur monophasique, la diffusion est le seul moyen de mélange. Comme le profil de vitesse est parabolique, les particules qui sont près des parois restent plus longtemps dans le réacteur que celles au centre, entraînant une distribution des temps de séjour plus large. Dans le cas diphasique, la recirculation entre chaque zone liquide fait bouger le fluide du bord vers le centre du canal. Ceci facilite le mélange et réduit la distribution des temps de séjour, ce qui conduit à une dispersion en taille plus faible ^[168].

Wang et al. ont mis en place un système permettant la synthèse de NCs de CdSe et leur recouvrement par une coquille de ZnS sans purification intermédiaire (Figure I-17). Le processus se fait en trois étapes : synthèse de CdSe, mélange de

CdSe avec les précurseurs pour ZnS puis croissance de la coquille de ZnS sur les NCs de CdSe. L'épaisseur de la coquille de ZnS est alors fonction du temps de séjour ^[169].

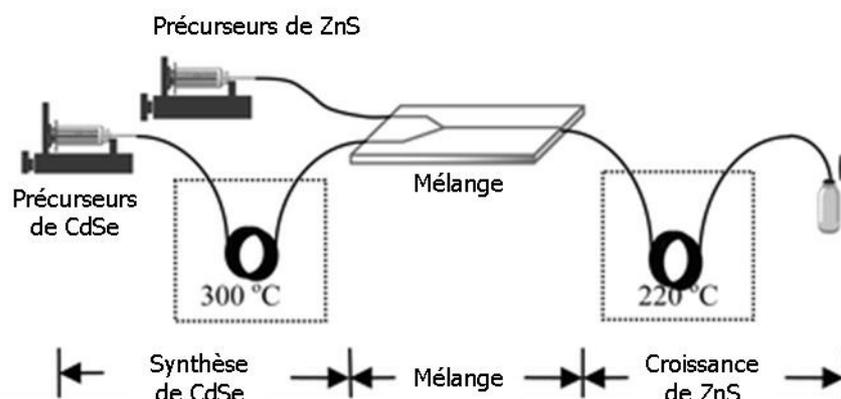


Figure I-17: Schéma du système pour la synthèse de NCs de CdSe/ZnS en continu ^[169]

En discontinu, la quantité de NCs par lot est généralement de l'ordre de la centaine de mg. Quelques synthèses à l'échelle du gramme par multiplication des quantités de précurseurs sont décrites dans la littérature ^[24, 170]. Peng et coll. ont ainsi produit 2,5 g de NCs de CdSe/CdS dans un mélange d'ODE, de TOPO et d'octadécylamine. Zhong et coll. ont développé une synthèse de NCs de CdSe de 6,3 nm dans l'oléylamine transposable à l'échelle du gramme. La plus grande production de NCs de CdSe rapportée à ce jour est la synthèse de 200 g de NCs de CdSe/ZnSe par Kim et coll. sans purification intermédiaire ^[171]. La synthèse se déroule en plusieurs étapes : synthèse de NCs cœur de CdSe en utilisant un excès de précurseur de Se puis refroidissement et injection rapide du précurseur de Zn en excès à température ambiante et chauffage à 240°C. De même, une coquille de ZnS peut être ajoutée par ajout de S/ODE à température ambiante et chauffage à 240°C. Cependant les propriétés optiques et structurales des NCs obtenus par cette synthèse ne sont pas décrites.

Les NCs présentent de nombreuses applications potentielles grâce à leurs propriétés nouvelles, contrôlables notamment par leur forme, leur taille et leurs ligands de surface. Leur synthèse fait l'objet de multiples études dans le but d'en simplifier le protocole, d'en diminuer le coût et d'en augmenter la production tout en gardant de bonnes propriétés optiques. Les NCs obtenus présentent un RQ et une photostabilité faible, qui peuvent être très fortement améliorés par la croissance d'une coquille d'un semi-conducteur à gap plus grand à leur surface.

Bibliographie

- [1] Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. **Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes** *Chem. Rev.* **2005**, *105*(4), 1025-1102.
- [2] Ledoux, G.; Guillois, O.; Porterat, D.; Reynaud, C.; Huisken, F.; Kohn, B.; Paillard, V. **Photoluminescence Properties of Silicon Nanocrystals as a Function of Their Size** *Phys. Rev. B* **2000**, *62*(23), 15942-15951 .
- [3] Brus, L. E. **Luminescence of Silicon Materials: Chains, Sheets, Nanocrystals, Nanowires, Microcrystals, and Porous Silicon** *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*(14), 3575-3581.
- [4] Peng, X.; Thessing, J. **Controlled Synthesis of High Quality Semiconductor Nanocrystals** *Struct. Bonding* **2005**, *118*, 79-119.
- [5] Reiss, P.; Pron, A. **Nanocrystals in Organic/Inorganic Materials** *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* **2004**, *6*, 587-604.
- [6] Guzelian, A. A.; Katari, J. E. B.; Kadavanich, A. V.; Banin, U.; Hamad, K.; Juban, E.; Alivisatos, A. P.; Wolters, R. H.; Arnold, C. C.; Heath, J. R. **Synthesis of Size-Selected, Surface-Passivated InP Nanocrystals** *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*(17), 7212-7219.
- [7] Battaglia, D.; Peng, X. **Formation of High Quality InP and InAs Nanocrystals in a Noncoordinating Solvent** *Nano Lett.* **2002**, *2*(9), 1027-1030.
- [8] Wise, F. W. **Lead Salt Quantum Dots: the Limit of Strong Quantum Confinement** *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*(11), 773-780.
- [9] Rogach, A. L.; Eychmüller, A.; Hickey, S.G.; Kershaw, S. V. **Infrared-Emitting Colloidal Nanocrystals: Synthesis, Assembly, Spectroscopy, and Applications** *Small* **2007**, *3*(4), 536-577.
- [10] Wilcoxon, J. P.; Abrams, B. L. **Synthesis, Structure and Properties of Metal Nanoclusters** *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*(11), 1162-1194.
- [11] Huber, D. L. **Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles** *Small* **2005**, *1*(5), 482-501.
- [12] Daniel, M.-C.; Astruc, D. **Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology** *Chem. Rev.* **2004**, *104*(1), 293-346.
- [13] Willard, M. A.; Kurihara, L. K.; Carpenter, E. E.; Calvin, S.; Harris, V. G. **Chemically Prepared Magnetic Nanoparticles** *Internat. Mater. Rev.* **2004**, *49*(3-4), 125-170.
- [14] Lin, X. -M.; Samia, A. C. S. **Synthesis, Assembly and Physical Properties of Magnetic Nanoparticles** *J. Magn. Magn. Mater.* **2006**, *305*(1), 100-109.
- [15] Fernandez-Garcia, M.; Martinez-Arias, A.; Hanson, J. C.; Rodriguez, J. A. **Nanostructured Oxides in Chemistry: Characterization and Properties** *Chem. Rev.* **2004**, *104*(9), 4063-4104.
- [16] Niederberger, M.; Garnweitner, G.; Buha, J.; Polleux, J.; Ba, J.; Pinna, N. **Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles: Review and Indium Oxide as Case Study for the Dependence of Particle Morphology on Precursors and Solvents** *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2006**, *40*(2-3), 259-266.

- [17] Lebbou, K.; Perriat, P.; Tillement, O. **Recent Progress on Elaboration of Undoped and Doped Y_2O_3 , Gd_2O_3 Rare-Earth Nano-Oxide** *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, *5(9)*, 1448-1454.
- [18] Peng, X. **Green Chemical Approaches toward High-Quality Semiconductor Nanocrystals** *Chem. Eur. J.* **2002**, *8(2)*, 334-339.
- [19] Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. **Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine-Trioctylphosphine Oxide-Trioctylphosphine Mixture** *Nano Lett.* **2001**, *1(4)*, 207-211.
- [20] Xie, R.; Zhong, X.; Basche, T. **Synthesis, Characterization, and Spectroscopy of Type-II Core/Shell Semiconductor Nanocrystals with ZnTe Cores** *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2741-2745.
- [21] Xie, R.; Kolb, U.; Li, J.; Basche, T.; Mews, A. **Synthesis and Characterization of Highly Luminescent CdSe-Core CdS/ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ /ZnS Multishell Nanocrystals** *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127(20)*, 7480-7488.
- [22] Talapin, D. V.; Mekis, I.; Gotzinger, S.; Kornowski, A.; Benson, O.; Weller, H. **CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS Core-Shell-Shell Nanocrystals** *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108(49)*, 18826-18831.
- [23] Reiss, P.; Carayon, S.; Bleuse, J.; Pron, A. **Low Polydispersity Core/Shell Nanocrystals of CdSe/ZnSe and CdSe/ZnSe/ZnS Type: Preparation and Optical Studies** *Synth. Met.* **2003**, *139*, 649-652.
- [24] Li, J. J.; Wang, Y. A.; Guo, W.; Keay, J. C.; Mishima, T. D.; Johnson, M. B.; Peng, X. **Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals Using Air-Stable Reagents via Successive Ion Layer Adsorption and Reaction** *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125(41)*, 12567-12575.
- [25] Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. **Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals** *J. Phys. Chem.* **1996**, *100(2)*, 468-471.
- [26] 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(46)*, 9463-9475.
- [27] Peng, X.; Manna, L.; Tang, W.; Wickham, J.; Scher, E.; Kadavanich, A.; Alivisatos, A. P. **Shape Control of CdSe Nanocrystals** *Nature* **2000**, *404(6773)*, 59-61.
- [28] Alivisatos, A. P. **Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals** *J. Phys. Chem.* **1996**, *100(31)*, 13226-13239.
- [29] Weller, H. **Colloidal Semiconductor Q-Particles: Chemistry in the Transition Region Between Solid State and Molecules** *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32(1)*, 41-53.
- [30] Brus, L. E. **Electron-Electron and Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites: The Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State** *J. Chem. Phys.* **1984**, *80(9)*, 4403-4409.
- [31] Bawendi, M. G.; Steigerwald, M. L.; Brus, L. E. **The Quantum Mechanics of Large Semiconductor Clusters ("Quantum Dots")** *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 477-496.

- [32] Reiss, P.; Chandezon, F. **Les Nanocristaux Semiconducteurs Fluorescents - des Nanoparticules aux Applications Multiples** *Techniques de l'Ingénieur* **2004**, RE22, 1-15.
- [33] Brus, L. E. **Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory** *J. Phys. Chem.* **1986**, 90(12), 2555-2560.
- [34] Kittel, C. **Physique de l'Etat Solide**. Dunod. , 1983.
- [35] Bimberg, D. et coll. Landolt-Börnstein Series: **Crystal and Solid State Physics - Physics of Group IV Elements and III-V Compounds et Physics of II-VI and I-VII Compounds**. O. Madelung. , Springer 1982.
- [36] Yeh, C. -Y.; Lu, Z. W.; Froyen, S.; Zunger, A. **Zinc-Blende–Wurtzite Polytypism in Semiconductors** *Phys. Rev. B* **1992**, 46(16), 10086-10097.
- [37] Moore, D.; Wang, Z. L. **Growth of Anisotropic One-Dimensional ZnS Nanostructures** *J. Mater. Chem.* **2006**, 16(40), 3898-3905.
- [38] Deng, Z.; Cao, L.; Tang, F.; Zou, B. **A New Route to Zinc-Blende CdSe Nanocrystals: Mechanism and Synthesis** *J. Phys. Chem. B.* **2005**, 109(35), 16671-16675.
- [39] Yu, W. W.; Wang, Y. A.; Peng, X. **Formation and Stability of Size-, Shape-, and Structure-Controlled CdTe Nanocrystals: Ligand Effects on Monomers and Nanocrystals** *Chem. Mater.* **2003**, 15(22), 4300-4308.
- [40] Cumberland, S. L.; Hanif, K. M.; Javier, A.; Khitrov, G. A.; Strouse, G. F.; Woessner, S. M.; Yun, C. S. **Inorganic Clusters as Single-Source Precursors for Preparation of CdSe, ZnSe, and CdSe/ZnS Nanomaterials** *Chem. Mater.* **2002**, 14(4), 1576-1584.
- [41] Qu, L.; Peng, X. **Control of Photoluminescence Properties of CdSe Nanocrystals in Growth** *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2049-2055.
- [42] Vossmeier, T.; Katsikas, L.; Giersig, M.; Popovic, I. G.; Diesner, K.; Chemseddine, A.; Eychmueller, A.; Weller, H. **CdS Nanoclusters: Synthesis, Characterization, Size Dependent Oscillator Strength, Temperature Shift of the Excitonic Transition Energy, and Reversible Absorbance Shift** *J. Phys. Chem.* **1994**, 98(31), 7665-7673.
- [43] Mohamed, M. B.; Tonti, D.; Al-Salman, A.; Chemseddine, A.; Chergui, M. **Synthesis of High Quality Zinc Blende CdSe Nanocrystals** *J. Phys. Chem. B.* **2005**, 109(21), 10533-10537.
- [44] Woggon, U. **Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots** *Springer Verlag* **1997**, Berlin, .
- [45] Gaponenko, S. V. **Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals** *Cambridge University Press* **1998**, Cambridge (UK), .
- [46] Norris, D. J.; Sacra, A.; Murray, C. B.; Bawendi, M. G. **Measurement of the Size Dependent Hole Spectrum in CdSe Quantum Dots** *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 72(16), 2612-2615.
- [47] Ekimov, A. I.; Hache, F.; Schanne-Klein, M. C.; Ricard, D.; Rodina, A. V.; Kurdryavtsev, I. A.; Yazeva, T. V.; Efros, A. L. **Absorption and Intensity Dependent Photoluminescent Measurements on CdSe Quantum Dots: Assignment of the First Electronic Transition** *J. Opt. Soc. Am. B* **1993**, 10(1), 100-107.

- [48] Nirmal, M.; Norris, D. J.; Kuno, M.; Bawendi, M. G. **Observation of the Dark Exciton in CdSe Quantum Dots** *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 3728-3731.
- [49] Shimizu, K. T.; Neuhauser, R. G.; Leatherdale, C. A.; Empedocles, S. A.; Woo, W. K.; Bawendi, M. G. **Blinking Statistics in Single Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots** *Phys. Rev. B* **2001**, *63*(20), 205316.
- [50] Empedocles, S. A.; Neuhauser, R.; Shimizu, K.; Bawendi, M. G. **Photoluminescence from Single Semiconductor Nanostructures** *Adv. Mater.* **1999**, *11*(15), 1243-1256.
- [51] Brokmann, X.; Hermier, J. -P.; Messin, G.; Desbiolles, P.; Bouchaud, J. -P.; Dahan, M. **Statistical Aging and Nonergodicity in the Fluorescence of Single Nanocrystals** *Phys Rev. Lett.* **2003**, *90*(12), 120601.
- [52] Tricot, Y. M.; Fendler, J. H. **Visible Light Induced Hydrogen Production from in situ Generated Colloidal Rhodium-Coated Cadmium Sulfide in Surfactant Vesicles** *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*(8), 2475-2476.
- [53] Rossetti, R.; Nakahara, S.; Brus, L. E. **Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution** *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*(2), 1086-1088.
- [54] Henglein, A. **Small-Particle Research: Physicochemical Properties of Extremely Small Colloidal Metal and Semiconductor Particles** *Chem. Rev.* **1989**, *89*(6), 1861-1873.
- [55] Bard, A. J. **Photoelectrochemistry** *Science* **1980**, *207*, 139-144.
- [56] Wallraff, G. M.; Hinsberg, W. D. **Lithographic Imaging Techniques for the Formation of Nanoscopic Features** *Chem. Rev.* **1999**, *99*(7), 1801-1822.
- [57] Kastner, M. A. **Artificial Atoms** *Physics Today* **1993**, *46*(1), 24-31.
- [58] Petroff, P. M. **Epitaxial Growth and Electronic Structure of Self-Assembled Quantum Dots** *Topics in Applied Physics* **2003**, *90* (Single Quantum Dots: Fundamentals, Applications and New Concepts), 147-183.
- [59] Petroff, P. M.; Lorke, A.; Imamoglu, A. **Epitaxially Self-Assembled Quantum Dots** *Physics Today* **2001**, *54*(5), 46-53.
- [60] Spanhel, L.; Haase, M.; Weller, H.; Henglein, A. **Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles** *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*(19), 5649-5655.
- [61] Pileni, M. P. **Reverse Micelles as Microreactors** *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6961-6973.
- [62] Lianos, P.; Thomas, J. K. **Cadmium Sulfide of Small Dimensions Produced in Inverted Micelles** *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *125*(3), 299-302.
- [63] Ingert, D.; Pileni, M. -P. **Limitations in Producing Nanocrystals Using Reverse Micelles as Nanoreactors** *Adv. Funct. Mat.* **2001**, *11*(2), 136-139.
- [64] Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. **Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites** *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706-8715.
- [65] Steigerwald, M. L.; Alivisatos, A. P.; Gibson, J. M.; Harris, T. D.; Kortan, R.; Muller, A. J.; Thayer, A. M.; Duncan, T. M.; Douglass, D. C.; Brus, L. E. **Surface Derivatization and Isolation of Semiconductor Cluster Molecules** *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*(10), 3046-3050.

- [66] Bawendi, M. G.; Carroll, P. J.; Wilson, W. L.; Brus, L. E. **Luminescence Properties of CdSe Quantum Crystallites - Resonance Between Interior and Surface Localized States** *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*(2), 946-954.
- [67] Bawendi, M. G.; Kortan, A. R.; Steigerwald, M. L.; Brus, L. E. **X-Ray Structural Characterization of Larger CdSe Semiconductor Clusters** *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*(11), 7282-7290.
- [68] LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. **Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols** *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*(11), 4847-4854.
- [69] Peng, Z. A.; Peng, X. **Nearly Monodisperse and Shape-Controlled CdSe Nanocrystals via Alternative Routes: Nucleation and Growth** *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*(13), 3343-3353.
- [70] Peng, X.; Wickham, J.; Alivisatos, A. P. **Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: "Focusing" of Size Distributions** *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*(21), 5343-5344.
- [71] Park, J.; Joo, J.; Kwon, S. G.; Jang, Y.; Hyeon, T. **Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*(25), 4630-4660.
- [72] Voorhees, P. W. **The Theory of Ostwald Ripening** *J. Stat. Phys.* **1985**, *38*(1-2), 231-252.
- [73] Ostwald, W. *Z. Phys. Chem.* **1901**, *37*, 385.
- [74] Rogach, A. L.; Talapin, D. V.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. **Organization of Matter on Different Size Scales: Monodisperse Nanocrystals and Their Superstructures** *Adv. Funct. Mat.* **2002**, *12*(10), 653-664.
- [75] Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. **Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies** *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545-610.
- [76] Sugimoto, T. **Monodispersed Particles** Elsevier **2001**, Amsterdam, .
- [77] Sugimoto, T. **Preparation of Monodispersed Colloidal Particles** *Adv. Colloid Interface Sci.* **1987**, *28*, 65-108.
- [78] Lifshitz, I. M.; Slyozov, V. V. **The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions** *J. Phys. Chem. Solids* **1961**, *19*(1-2), 35-50.
- [79] Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. **Dynamic Distribution of Growth Rates within the Ensembles of Colloidal II-VI and III-V Semiconductor Nanocrystals as a Factor Governing Their Photoluminescence Efficiency** *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*(20), 5782-5790.
- [80] Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Haase, M.; Weller, H. **Evolution of an Ensemble of Nanoparticles in a Colloidal Solution: Theoretical Study** *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105*(49), 12278-12285.
- [81] Reiss, H. **The Growth of Uniform Colloidal Dispersions** *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*(4), 482-487.
- [82] de Mello Donega, C.; Hickey, S. G.; Wuister, S. F.; Vanmaekelbergh, D.; Meijerink, A. **Single-Step Synthesis to Control the Photoluminescence**

Quantum Yield and Size Dispersion of CdSe Nanocrystals *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107(2)*, 489-496.

[83] Peng, Z. A.; Peng, X. **Formation of High-Quality CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals Using CdO as Precursor** *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 183-184.

[84] Qu, L.; Peng, Z. A.; Peng, X. **Alternative Routes toward High Quality CdSe Nanocrystals** *Nano Lett.* **2001**, *1(6)*, 333-337.

[85] Reiss, P.; Bleuse, J.; Pron, A. **Highly Luminescent CdSe/ZnSe Core/Shell Nanocrystals of Low Size Dispersion** *Nano Lett.* **2002**, *2(7)*, 781-784.

[86] Yu, W.; Peng, X. **Formation of High Quality CdS and Other II-VI Semiconductor Nanocrystals in Noncoordinating Solvents: Tunable Reactivity of Monomers** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2368-2371.

[87] Bullen, C. R.; Mulvaney, P. **Nucleation and Growth Kinetics of CdSe Nanocrystals in Octadecene** *Nano Lett.* **2004**, *4(12)*, 2303-2307.

[88] Reiss, P.; Quemard, G.; Carayon, S.; Bleuse, J.; Chandezon, C.; Pron, A. **Luminescent ZnSe Nanocrystals of High Color Purity** *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *84*, 10-13.

[89] Li, L. S.; Pradhan, N.; Wang, Y.; Peng, X. **High Quality ZnSe and ZnS Nanocrystals Formed by Activating Zinc Carboxylate Precursors** *Nano Lett.* **2004**, *4(11)*, 2261-2264.

[90] Zhong, X.; Feng, Y.; Knoll, W.; Han, M. **Alloyed $Zn_xCd_{1-x}S$ Nanocrystals with Highly Narrow Luminescence Spectral Width** *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125(44)*, 13559-13563.

[91] Lucey, D. W.; MacRae, D. J.; Furis, M.; Sahoo, Y.; Cartwright, A. N.; Prasad, P. N. **Monodispersed InP Quantum Dots Prepared by Colloidal Chemistry in a Noncoordinating Solvent** *Chem. Mater.* **2005**, *17(14)*, 3754-3762.

[92] Yu, W. W.; Falkner, J. C.; Shih, B. S.; Colvin, V. L. **Preparation and Characterization of Monodisperse PbSe Semiconductor Nanocrystals in a Noncoordinating Solvent** *Chem. Mater.* **2004**, *16(17)*, 3318-3322.

[93] Sapra, S.; Rogach, A.L.; Feldmann, J. **Phosphine-Free Synthesis of Monodisperse CdSe Nanocrystals in Olive Oil** *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3391-3395.

[94] Jasieniak, J.; Bullen, C.; van Embden, J.; Mulvaney, P. **Phosphine-Free Synthesis of CdSe Nanocrystals** *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109(44)*, 20665 - 20668.

[95] Talapin, D. V.; Haubold, S.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. **A Novel Organometallic Synthesis of Highly Luminescent CdTe Nanocrystals** *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105(12)*, 2260-2263.

[96] Pradhan, N.; Efrima, S. **Single-Precursor, One-Pot Versatile Synthesis under near Ambient Conditions of Tunable, Single and Dual Band Fluorescing Metal Sulfide Nanoparticles** *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125(8)*, 2050-2051.

[97] Cao, Y. C.; Wang, J. **One-Pot Synthesis of High-Quality Zinc-Blende CdS Nanocrystals** *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126(44)*, 14336-14337.

[98] Coran, A. Y. **Chemistry of the Vulcanization and Protection of Elastomers: A Review of the Achievements** *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *87(1)*, 24-30.

- [99] Yang, Y. A.; Wu, H.; Williams, K. R.; Cao, Y. C. **Synthesis of CdSe and CdTe Nanocrystals without Precursor Injection** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44(41)*, 6712-6715.
- [100] Han, L.; Qin, D.; Jiang, X.; Liu, Y.; Wang, L.; Chen, J.; Cao, Y. **Synthesis of High Quality Zinc-Blende CdSe Nanocrystals and Their Application in Hybrid Solar Cells** *Nanotechnology* **2006**, *17(18)*, 4736-4742.
- [101] Narayanaswamy, A.; Xu, H.; Pradhan, N.; Kim, M.; Peng, X. **Formation of Nearly Monodisperse In₂O₃ Nanodots and Oriented-Attached Nanoflowers: Hydrolysis and Alcoholysis vs Pyrolysis** *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128(31)*, 10310-10319.
- [102] Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. **Bright UV-Blue Luminescent Colloidal ZnSe Nanocrystals** *J. Phys. Chem. B.* **1998**, *102(19)*, 3655-3657.
- [103] Cademartiri, L.; Bertolotti, J.; Sapienza, R.; Wiersma, D. S.; von Freymann, G.; Ozin, G. A. **Multigram Scale, Solventless, and Diffusion-Controlled Route to Highly Monodisperse PbS Nanocrystals** *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110(2)*, 671-673.
- [104] Murphy, J. E.; Beard, M. C.; Norman, A. G.; Ahrenkiel, S. P.; Johnson, J. C.; Yu, P.; Micic, O. I.; Ellingson, R. J.; Nozik, A. J. **PbTe Colloidal Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Multiple Exciton Generation** *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128(10)*, 3241-3247.
- [105] Zhong, X.; Zhang, Z.; Liu, S.; Han, M.; Knoll, W. **Embryonic Nuclei-Induced Alloying Process for the Reproducible Synthesis of Blue-Emitting Zn_xCd_{1-x}Se Nanocrystals with Long-Time Thermal Stability in Size Distribution and Emission Wavelength** *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108(40)*, 15552-15559.
- [106] Bailey, R. E.; Nie, S. **Alloyed Semiconductor Quantum Dots: Tuning the Optical Properties without Changing the Particle Size** *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125(23)*, 7100-7106.
- [107] Peng, X.; Schlamp, M. C.; Kadavanich, A. V.; Alivisatos, A. P. **Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility** *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119(30)*, 7019-7029.
- [108] Zhong, X.; Xie, R.; Zhang, Y.; Basche, T.; Knoll, W. **High-Quality Violet- to Red-Emitting ZnSe/CdSe Core/Shell Nanocrystals** *Chem. Mater.* **2005**, *17(16)*, 4038-4042.
- [109] Kim, S.; Lim, Y. T.; Soltesz, E. G.; De Grand, A. M.; Lee, J.; Nakayama, A.; Parker, J. A.; Mihaljevic, T.; Laurence, R. G.; Dor, D. M.; Cohn, L.H.; Bawendi, M. G.; Frangioni, J. V. **Near-Infrared Fluorescent Type II Quantum Dots for Sentinel Lymph Node Mapping** *Nature Biotechnol.* **2004**, *22(1)*, 93-97.
- [110] Steckel, J. S.; Zimmer, J. P.; Coe-Sullivan, S.; Stott, N. E.; Bulovic, V.; Bawendi, M. G. **Blue Luminescence from (CdS)ZnS Core-Shell Nanocrystals** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43(16)*, 2154-2158.
- [111] Battaglia, D.; Li, J. J.; Wang, Y.; Peng, X. **Colloidal Two-Dimensional Systems: CdSe Quantum Shells and Wells** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42(41)*, 5035-5039.

- [112] Battaglia, D.; Blackman, B.; Peng, X. **Coupled and Decoupled Dual Quantum Systems in One Semiconductor Nanocrystal** *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127(31)*, 10889-10897.
- [113] Mews, A.; Eychmueller, A.; Giersig, M.; Schooss, D.; Weller, H. **Preparation, Characterization, and Photophysics of the Quantum Dot Quantum Well System Cadmium Sulfide/Mercury Sulfide/Cadmium Sulfide** *J. Phys. Chem.* **1994**, *98(3)*, 934-941.
- [114] Dorfs, D.; Eychmuller, A. **A Series of Double Well Semiconductor Quantum Dots** *Nano Lett.* **2001**, *1(11)*, 663-665.
- [115] Braun, M.; Burda, C.; El-Sayed, M. A. **Variation of the Thickness and Number of Wells in the CdS/HgS/CdS Quantum Dot Quantum Well System** *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105(23)*, 5548-5551.
- [116] Kim, S.; Fisher, B.; Eisler, H.-J.; Bawendi, M. **Type-II Quantum Dots: CdTe/CdSe(Core/Shell) and CdSe/ZnTe(Core/Shell) Heterostructures** *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125(38)*, 11466-11467.
- [117] Chen, C.-Y.; Cheng, C.-T.; Yu, J.-K.; Pu, S.-C.; Cheng, Y.-M.; Chou, P.-T.; Chou, Y.-H.; Chiu, H.-T. **Spectroscopy and Femtosecond Dynamics of Type-II CdSe/ZnTe Core-Shell Semiconductor Synthesized via the CdO Precursor** *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108(30)*, 10687-10691.
- [118] Jun, S.; Jang, E.; Lim, J.E. **Synthesis of Multi-Shell Nanocrystals by a Single Step Coating Process** *Nanotechnology* **2006**, *17*, 3892-3896.
- [119] Kim, S.-W.; Zimmer, J. P.; Ohnishi, S.; Tracy, J. B.; Frangioni, J. V.; Bawendi, M. G. **Engineering InAs_xP_{1-x}/InP/ZnSe III-V Alloyed Core/Shell Quantum Dots for the Near-Infrared** *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127(30)*, 10526-10532.
- [120] Aharoni, A.; Mokari, T.; Popov, I.; Banin, U. **Synthesis of InAs/CdSe/ZnSe Core/Shell1/Shell2 Structures with Bright and Stable Near-Infrared Fluorescence** *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128(1)*, 257-264.
- [121] Cheng, C. -T.; Chen, C. -Y.; Lai, C. -W.; Liu, W. -H.; Pu, S. -C.; Chou, P. -T.; Chou, Y. -H.; Chiu, H. -T. **Syntheses and Photophysical Properties of Type-II CdSe/ZnTe/ZnS (Core/Shell/Shell) Quantum Dots** *J. Mater. Chem.* **2005**, *15(33)*, 3409-3414.
- [122] Mekis, I.; Talapin, D. V.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. **One-Pot Synthesis of Highly Luminescent CdSe/CdS Core-Shell Nanocrystals via Organometallic and "Greener" Chemical Approaches** *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107(30)*, 7454-7462.
- [123] Chan, W. C. W.; Maxwell, D. J.; Gao, X.; Bailey, R. E.; Han, M.; Nie, S. **Luminescent Quantum Dots for Multiplexed Biological Detection and Imaging** *Curr. Op. Biotech.* **2002**, *13(1)*, 40-46.
- [124] Pathak, S.; Choi, S. -K.; Arnheim, N.; Thompson, M. E. **Hydroxylated Quantum Dots as Luminescent Probes for in Situ Hybridization** *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123(17)*, 4103-4104.
- [125] Mattoussi, H.; Mauro, J. M.; Goldman, E. R.; Anderson, G. P.; Sundar, V. C.; Mikulec, F. V.; Bawendi, M. G. **Self-Assembly of CdSe-ZnS Quantum Dot Bioconjugates Using an Engineered Recombinant Protein** *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122(49)*, 12142-12150.

- [126] Chan, W. C. W.; Nie, S. **Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection** *Science* **1998**, *281*, 2016-2018.
- [127] Querner, C.; Reiss, P.; Bleuse, J.; Pron, A. **Chelating Ligands for Nanocrystals' Surface Functionalization** *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126(37)*, 11574-11582.
- [128] Kim, S.; Bawendi, M. G. **Oligomeric Ligands for Luminescent and Stable Nanocrystal Quantum Dots** *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125(48)*, 14652-14653.
- [129] Guo, W.; Li, J. J.; Wang, Y. A.; Peng, X. **Conjugation Chemistry and Bioapplications of Semiconductor Box Nanocrystals Prepared via Dendrimer Bridging** *Chem. Mater.* **2003**, *15(16)*, 3125-3133.
- [130] Wu, X.; Liu, H.; Liu, J.; Haley, K. N.; Treadway, J. A.; Larson, J. P.; Ge, N.; Peale, F.; Bruchez, M. P. **Immunofluorescent Labeling of Cancer Marker Her2 and Other Cellular Targets with Semiconductor Quantum Dots** *Nat. Biotechnol.* **2003**, *21(1)*, 41-46.
- [131] Fan, H.; Leve, E. W.; Scullin, C.; Gabaldon, J.; Tallant, D.; Bunge, S.; Boyle, T.; Wilson, M. C.; Brinker, C. J. **Surfactant-Assisted Synthesis of Water-Soluble and Biocompatible Semiconductor Quantum Dot Micelles** *Nano Lett.* **2005**, *5(4)*, 645-648.
- [132] Selvan, S. T.; Tan, T. T.; Ying, J. Y. **Robust, Non-Cytotoxic, Silica-Coated CdSe Quantum Dots with Efficient Photoluminescence** *Adv. Mater.* **2005**, *17(13)*, 1620-1625.
- [133] Gerion, D.; Pinaud, F.; Williams, S. C.; Parak, W. J.; Zanchet, D.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P. **Synthesis and Properties of Biocompatible Water-Soluble Silica-Coated CdSe/ZnS Semiconductor Quantum Dots** *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105(37)*, 8861-8871.
- [134] Sheng, W.; Kim, S.; Lee, J.; Kim, S.-W.; Jensen, K.; Bawendi, M. G. **In-Situ Encapsulation of Quantum Dots into Polymer Microspheres** *Langmuir* **2006**, *22(8)*, 3782-3790.
- [135] Han, M.; Gao, X.; Su, J. Z.; Shuming Nie, S. **Quantum-Dot-Tagged Microbeads for Multiplexed Optical Coding of Biomolecules** *Nat. Biotechnol.* **2001**, *19(7)*, 631-635.
- [136] Bruchez, M.; Mario Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P. **Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels** *Science* **1998**, *281*, 2013-2016.
- [137] Pellegrino, T.; Kudera, S.; Liedl, T.; Javier, A. M. Manna, L.; Parak, W. J. **On the Development of Colloidal Nanoparticles towards Multifunctional Structures and their Possible Use for Biological Applications** *Small* **2005**, *1(1)*, 48-63.
- [138] Yu, W. W.; Qu, L.; Guo, W.; Peng, X. **Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals** *Chem. Mater.* **2003**, *15(14)*, 2854-2860.
- [139] Talapin, D. V.; Koeppel, R.; Gotzinger, S.; Kornowski, A.; Lupton, J. M.; Rogach, A. L.; Benson, O.; Feldmann, J.; Weller, H. **Highly Emissive Colloidal CdSe/CdS Heterostructures of Mixed Dimensionality** *Nano Lett.* **2003**, *3(12)*, 1677-1681.

- [140] Gao, X.; Cui, Y.; Levenson, R. M.; Chung, L. W. K.; Nie, S. **In vivo Cancer Targeting and Imaging with Semiconductor Quantum Dots** *Nat. Biotechnol.* **2004**, *22(8)*, 969-976.
- [141] Parak, W. J.; Pellegrino, T.; Plank, C. **Labelling of Cells with Quantum Dots** *Nanotechnology* **2005**, *16(2)*, R9-R25.
- [142] Michalet, X.; Pinaud, F. F.; Bentolila, L. A.; Tsay, J. M.; Doose, S.; Li, J. J.; Sundaresan, G.; Wu, A. M.; Gambhir, S. S.; Weiss, S. **Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics** *Science* **2005**, *307*, 538-544.
- [143] Dubertret, B.; Skourides, P.; Norris, D. J.; Noireaux, V.; Brivanlou, A. H.; Albert Libchaber, A. **In Vivo Imaging of Quantum Dots Encapsulated in Phospholipid Micelles** *Science* **2003**, *298*, 1759-1762.
- [144] Weissleder, R. **A Clearer Vision for In Vivo Imaging** *Nat. Biotechnol.* **2001**, *19(4)*, 316-317.
- [145] Derfus, A. M.; Chan, W. C. W.; Bhatia, S. N. **Probing the Cytotoxicity of Semiconductor Quantum Dots** *Nano Lett.* **2004**, *4(1)*, 11-18.
- [146] Sun, B.; Greenham, N. C. **Improved Efficiency of Photovoltaics Based on CdSe Nanorods and Poly(3-hexylthiophene) Nanofibers** *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8(30)*, 3557-3560.
- [147] Lee, J.; Sundar, V. C.; Heine, J. R.; Bawendi, M. G.; Jensen, K. F. **Full Color Emission from II-VI Semiconductor Quantum Dot-Polymer Composites** *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1102-1105.
- [148] Li, Y. Q.; Rizzo, A.; Cingolani, R.; Gigli, G. **Bright White-Light-Emitting Device from Ternary Nanocrystal Composites** *Adv. Mater.* **2006**, *18(19)*, 2545-2548.
- [149] Eisler, H. -J.; Sundar, V. C.; Bawendi, M. G.; Walsh, M.; Smith, H. I.; Klimov, V. **Color-Selective Semiconductor Nanocrystal Laser** *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80(24)*, 4614-4616.
- [150] Petruska, M. A.; Malko, A. V.; Voyles, P. M.; Klimov, V. I. **High-Performance, Quantum Dot Nanocomposites for Nonlinear Optical and Optical Gain Applications** *Adv. Mater.* **2003**, *15(7-8)*, 610-613.
- [151] Michler, P.; Imamolu, A.; Mason, M. D.; Carson, P. J.; Strouse, G. F.; Buratto, S. K. **Quantum Correlation Among Photons from a Single Quantum Dot at Room Temperature** *Nature* **2000**, *406*, 698-970.
- [152] Nazzal, A. Y.; Qu, L.; Peng, X.; Xiao, M. **Photoactivated CdSe Nanocrystals as Nanosensors for Gases** *Nano Lett.* **2003**, *3(6)*, 819-822.
- [153] Somers, R. C.; Bawendi, M. G.; Nocera, D. G. **CdSe Nanocrystal Based Chem-/Bio- Sensors** *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36(4)*, 579-591.
- [154] Chang, S.; Zhou, M.; Grover, C. **Information Coding and Retrieving Using Fluorescent Semiconductor Nanocrystals for Object Identification** *Optics Express* **2004**, *12(1)*, 143-148.
- [155] de Mello, J.; de Mello, A. **Microscale Reactors: Nanoscale Products** *Lab Chip* **2004**, *4(2)*, 11N-15N.
- [156] Jensen, K. F. **Microreaction Engineering — is Small Better?** *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56(2)*, 293-303.

- [157] Lagally, E. T.; Emrich, C. A.; Mathies, R. A. **Fully Integrated PCR-Capillary Electrophoresis Microsystem for DNA Analysis** *Lab Chip* **2001**, *1*(2), 102-107.
- [158] Erbacher, C.; Bessoth, F. G.; Busch, M.; Verpoorte, E.; Manz, A. **Towards Integrated Continuous-Flow Chemical Reactors** *Mikrochim. Acta* **1999**, *131*(1-2), 19-24.
- [159] Krishnadasan, S.; Tovilla, J.; Vilar, R.; deMello, A. J.; deMello, J. C. **On-Line Analysis of CdSe Nanoparticle Formation in a Continuous Flow Chip-Based Microreactor** *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*(17), 2655-2660.
- [160] Edel, J. B.; Fortt, R.; deMello, J. C.; deMello, A. J. **Microfluidic Routes to the Controlled Production of Nanoparticles** *Chem. Commun.* **2002**, *10*, 1136-1137.
- [161] Nakamura, H.; Tashiro, A.; Yamaguchi, Y.; Miyazaki, M.; Watari, T.; Shimizu, H.; Maeda, H. **Application of a Microfluidic Reaction System for CdSe Nanocrystal Preparation: Their Growth Kinetics and Photoluminescence Analysis** *Lab Chip* **2004**, *4*, 237-240.
- [162] Nakamura, H.; Yamaguchi, Y.; Miyazaki, M.; Uehara, M.; Maeda, H.; Mulvaney, P. **Continuous Preparation of CdSe Nanocrystals by a Microreactor** *Chem. Lett.* **2002**, *31*(10), 1072-1073.
- [163] Chan, E. M.; Mathies, R. A.; Alivisatos, A. P. **Size-Controlled Growth of CdSe Nanocrystals in Microfluidic Reactors** *Nano Lett.* **2003**, *3*(2), 199-201.
- [164] Yen, B. K. H.; Stott, N. E.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. **A Continuous-Flow Microcapillary Reactor for the Preparation of a Size Series of CdSe Nanocrystals** *Adv. Mater.* **2003**, *15*(21), 1858-1862.
- [165] Song, H.; Tice, J. D.; Ismagilov, R. F. **A Microfluidic System for Controlling Reaction Networks in Time** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*(7), 768-772.
- [166] Günther, A.; Khan, S. A.; Thalmann, M.; Trachsel, F.; Jensen, K. F. **Transport and Reaction in Microscale Segmented Gas-Liquid Flow** *Lab Chip* **2004**, *4*(4), 278-286.
- [167] Günther, A.; Thalmann, M.; Jhunjhunwala, M.; Schmidt, M. A.; Jensen, K. F. **Micromixing of Miscible Liquids in Segmented Gas-Liquid Flow** *Langmuir* **2005**, *21*(4), 1547-1555.
- [168] Yen, B. K. H.; Günther, A.; Schmidt, M. A.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. **A Microfabricated Gas-Liquid Segmented Flow Reactor for High-Temperature Synthesis: The Case of CdSe Quantum Dots** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*(34), 5447-5451.
- [169] Wang, H.; Li, X.; Uehara, M.; Yamaguchi, Y.; Nakamura, H.; Miyazaki, M.; Shimizu, H.; Maeda, H. **Continuous Synthesis of CdSe-ZnS Composite Nanoparticles in a Microfluidic Reactor** *Chem. Commun.* **2004**, *1*, 48-49.
- [170] Zhong, X.; Feng, Y.; Zhang, Y. **Facile and Reproducible Synthesis of Red-Emitting CdSe Nanocrystals in Amine with Long-Term Fixation of Particle Size and Size Distribution** *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*(2), 526-531.
- [171] Kim, J.I.; Lee, J-K. **Sub-kilogram-Scale One-Pot Synthesis of Highly Luminescent and Monodisperse Core/Shell Quantum Dots by the Successive Injection of Precursors** *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2077-2082.

Chapitre II

Synthèse de nanocristaux de CdSe en vue de l'augmentation de l'échelle de synthèse

II.1 INTRODUCTION.....	63
II.2 SYNTHÈSE DES NANOCRISTAUX CŒURS	64
II.2.1 Choix de la méthode : plan d'expériences.....	64
II.2.2 Choix de deux réponses significatives et faciles à déterminer : taille et FWHM	64
II.2.3 Mise en place du plan d'expériences	66
II.2.3.1 Choix des facteurs et des niveaux.....	66
II.2.3.2 Choix du plan : table L ₁₆ de Taguchi	69
II.2.3.3 Résultats	70
II.2.4 Exploitation du plan d'expériences	71
II.2.4.1 FWHM.....	72
II.2.4.2 Taille.....	74
II.2.5 Réalisation d'essais complémentaires.....	76
II.2.6 Choix des paramètres pour l'obtention de 3 tailles de nanocristaux monodisperses.....	77
II.2.7 Caractérisations des nanocristaux obtenus	79
II.2.8 Interprétation de nos résultats à la lumière des avancées récentes sur la compréhension du mécanisme de réaction	82
II.3 CROISSANCE DE COQUILLES	84
II.3.1 Choix du matériau pour la coquille : ZnSe/ZnS et CdS/ZnS.....	84
II.3.2 Précurseurs utilisés pour les coquilles.....	86
II.3.3 De nouveaux précurseurs pour la synthèse des coquilles de CdS et ZnS : les xanthates.....	88
II.3.3.1 Motivations du choix des xanthates.....	88
II.3.3.2 Synthèse des xanthates	88
II.3.3.3 Choix du solvant	89
II.3.4 Synthèse des coquilles.....	90
II.3.4.1 Croissance d'une double coquille de ZnSe/ZnS par injection lente des précurseurs à chaud pour ZnSe et par introduction des précurseurs puis chauffage lent pour ZnS.....	91
II.3.4.2 Croissance d'une double coquille de CdS/ZnS par introduction lente des précurseurs à chaud pour les deux coquilles.....	93
II.3.4.3 Obtention de 3 tailles de nanocristaux cœur/double coquille	97
II.4 CONCLUSION.....	98
PARTIE EXPERIMENTALE.....	99
BIBLIOGRAPHIE.....	104

II.1 Introduction

Les nanocristaux de CdSe sont probablement les plus étudiés parmi les nanoparticules à base de semi-conducteurs depuis l'introduction du concept de confinement quantique au début des années 80 ^[1] et la synthèse développée par Murray et coll. en 1993 ^[2]. L'intérêt pour ces NCs est dû au fait que les dispersions en taille les plus faibles et le meilleur contrôle de la forme sont obtenus pour ce système. La plupart des modifications de la synthèse ont pour but de la rendre plus robuste, c'est-à-dire facilement reproductible et utilisant des réactifs sûrs et non nocifs pour l'environnement. Ainsi, comme cela est décrit dans le Chapitre I § I.2, le diméthylcadmium, organométallique et pyrophorique, a été remplacé par l'oxyde de cadmium stable à l'air ^[3]. L'oxyde de trioctylphosphine a été substitué par un solvant non-coordinant, l'octadécène, associé à une quantité contrôlée d'acides gras jouant le rôle de surfactant ^[4].

Puisqu'un des buts de cette thèse est de produire des nanocristaux en grande quantité, nous avons choisi de nous intéresser uniquement à la synthèse en solvant non-coordinant. En effet, cette méthode a pour principal avantage d'utiliser un solvant liquide à température ambiante, l'octadécène, alors que les solvants coordinants employés jusqu'à présent, l'oxyde de trioctylphosphine et l'hexadécylamine, sont solides à température ambiante, ce qui représente une contrainte importante pour le montage grande échelle et pour la manipulation de quantités importantes. De plus, l'ODE est nettement moins cher que le TOPO (0,05 €/g contre 1,65 €/g) et moins dangereux (le TOPO est classé Xi nocif et l'ODE non). Cette synthèse étant relativement peu décrite dans la littérature, nous avons voulu apprendre à la maîtriser. Pour cela nous avons réalisé un plan d'expériences, car cette méthode permet d'obtenir beaucoup d'informations sur l'influence de chaque paramètre sur le résultat de synthèse en assez peu d'expériences ^[5]. Ces informations nous seront utiles par la suite, puisque nous commençons par étudier la synthèse de NCs de CdSe qui est un système modèle très connu car nous pourrons ainsi produire relativement facilement plusieurs tailles de NCs avec de bonnes propriétés optiques. Cependant, le but est ensuite de transposer ce que l'on aura appris sur cette synthèse grâce à l'étude de CdSe à un système sans cadmium. Effectivement, pour de nombreuses applications aujourd'hui, des systèmes sans cadmium sont désirés à cause de la toxicité reconnue de cet élément. Comme il n'existe pour l'instant aucun système qui ait d'aussi bonnes propriétés optiques que CdSe, le développement est à faire.

Nous nous sommes également intéressés à la croissance de coquilles sur les cœurs obtenus afin d'accroître leur rendement quantique de luminescence et d'obtenir des systèmes résistants au photoblanchiment (cf Chapitre I, § I.3). Pour les coquilles aussi, nous nous sommes attachés à l'utilisation de précurseurs faciles à manipuler, peu chers et peu dangereux. On peut ainsi synthétiser différentes tailles de NCs de CdSe avec des rendements quantiques de luminescence importants et stables dans le temps. Le travail sur la croissance de coquilles est également fait sur CdSe dans le but de le transposer après sur d'autres matériaux.

II.2 Synthèse des nanocristaux cœurs

La première phase de notre étude est la synthèse de NCs cœurs de CdSe. Cette étape doit nous permettre d'atteindre plusieurs buts. Le premier objectif est d'obtenir 3 tailles de nanocristaux de CdSe cœurs avec de bonnes propriétés optiques et une dispersion en taille faible ($\sigma < 10\%$, largeur à mi-hauteur du pic d'émission < 30 nm). On désire avoir 3 tailles distinctes avec des spectres d'émission assez bien séparés car une des applications visées est le marquage par des codes de couleurs. Un détecteur programmé pour cela doit pouvoir mesurer le signal émis par chaque taille de NCs, c'est pourquoi le recouvrement des spectres doit être assez faible. Le deuxième but est d'établir des protocoles de synthèse compatibles avec une augmentation d'échelle. En effet, les précurseurs utilisés pour la synthèse grande échelle doivent satisfaire à plusieurs critères : être si possible stables à l'air, liquides à température ambiante pour les solvants, peu chers et commerciaux. La dernière motivation est d'obtenir le plus d'informations possibles sur la synthèse (influence des différents paramètres de synthèse, interaction entre ces paramètres), de manière à avoir une bonne compréhension des mécanismes mis en jeu au cours de la synthèse et de pouvoir transposer ces connaissances aux autres systèmes que nous étudierons par la suite.

II.2.1 Choix de la méthode : plan d'expériences

Pour dégrossir l'étude des différents paramètres de synthèse, nous avons choisi d'utiliser la **méthode des plans d'expériences** (PEX). Étant donné que nous avons à notre disposition peu d'informations sur la synthèse et de nombreux facteurs (cf glossaire) à étudier, l'approche intuitive trial-and-error aurait pris trop de temps. La méthode des PEX a d'ailleurs été utilisée pour l'étude de différents types de synthèses pour lesquelles elle s'est avérée efficace : synthèses organiques ^[6, 7], nanotubes de carbone monoparois (en anglais *single-wall*) ^[8], nanoparticules de TiO₂ ^[9] et d'argent ^[10]. La principale différence entre les méthodes PEX et trial-and-error est que, pour la première, les niveaux des facteurs que l'on modifie sont fixés à l'avance par un plan prédéfini, choisi en fonction du nombre de facteurs, du nombre de niveaux pour chaque facteur et de ce que l'on veut déterminer (effets (cf glossaire), interactions (cf glossaire), ...). Ainsi, plusieurs facteurs varient d'une expérience à l'autre et, après avoir accompli toutes les expériences du plan, un calcul matriciel permet d'obtenir les effets et interactions désirés. La méthode des PEX est connue pour être au moins trois ou quatre fois plus efficace que les démarches habituelles, c'est-à-dire qu'elle permet d'arriver aux mêmes résultats avec trois ou quatre fois moins d'essais ^[11].

II.2.2 Choix de deux réponses significatives et faciles à déterminer : taille et FWHM

Les réponses sont les caractéristiques des NCs que l'on désire étudier. Dans notre cas, ce seront la taille et la dispersion en taille des NCs obtenus, car ce sont

des informations d'une part faciles et rapides à obtenir avec des moyens de caractérisation simples et qui d'autre part sont représentatives de la qualité de l'échantillon.

Une dispersion en taille faible ne peut être obtenue que si la réaction est arrêtée après que la taille des nanocristaux ait atteint un plateau et que la taille moyenne ne varie plus avec le temps de réaction. Arrêter la réaction avant ce stade a pour conséquence une diminution du rendement de réaction car il reste encore une quantité significative de précurseurs n'ayant pas réagi. Cependant il faut stopper la réaction avant que la phase de maturation d'Ostwald entraînant une augmentation de la dispersion en taille ne commence (cf Chapitre I § I.2). Nous ferons donc attention à toujours mettre un terme à la synthèse après avoir atteint le palier de taille mais avant que la maturation d'Ostwald ait lieu, ce qui nous assure également une bonne reproductibilité des synthèses.

La taille des NCs de CdSe peut être facilement déterminée par une corrélation empirique établie entre leur diamètre d (nm) et la position du pic excitonique sur le spectre d'absorption UV-visible λ_{abs} (nm) ^[12] (Équation II-1).

$$d = (1,6122 \cdot 10^{-9})\lambda_{\text{abs}}^4 - (2,6575 \cdot 10^{-6})\lambda_{\text{abs}}^3 + (1,6242 \cdot 10^{-3})\lambda_{\text{abs}}^2 - (0,4277)\lambda_{\text{abs}} + 41,57$$

Équation II-1 : Corrélation empirique entre le diamètre d des nanocristaux en nm et la longueur d'onde du pic excitonique λ_{abs} en nm pour des NCs de CdSe ^[12]

Un moyen direct pour obtenir des informations sur la dispersion en taille des nanocristaux est la microscopie électronique à transmission, qui a l'inconvénient d'être une méthode de caractérisation qui nécessite beaucoup de temps. Nous avons donc choisi d'utiliser la relation empirique entre la dispersion en taille des nanocristaux $\Delta d/d$ (%) et la largeur à mi-hauteur du pic d'émission (en anglais full-width at half maximum notée par la suite FWHM, cf glossaire) établie par Peng et al ^[13] (Équation II-2). Nous avons observé qu'une FWHM inférieure à 30 nm indique généralement $\Delta d/d < 10\%$ si la longueur d'onde correspondant à l'intensité maximale du pic d'émission sur le spectre de PL (λ_{PL}) est supérieure à 550 nm.

$$\Delta d/d = e^{B(FWHM/2)} - e^{B(-FWHM/2)} \text{ et } d = A \cdot e^{B\lambda_{\text{PL}}}$$

avec $A = 0,0566$ et $B = 0,0071$ (pour des tailles comprises entre 2 et 5 nm)

Équation II-2 : Corrélation empirique entre la dispersion en taille $\Delta d/d$ des nanocristaux (%) et la FWHM du pic d'émission (nm) ^[13]

Il doit être noté que le système réactionnel étudié qui utilise des carboxylates de cadmium comme précurseurs, sans ligands forts comme les acides phosphoniques, conduit généralement à des particules presque parfaitement sphériques, ce qui réduit l'impact potentiel de la dispersion de forme sur la dispersion en taille. En effet, la largeur du spectre d'émission des NCs a pour origine 2 contributions. La première est appelée largeur homogène et est une largeur intrinsèque inévitable. Ainsi, Bawendi et coll. ont étudié la fluorescence de NCs individuels de CdSe par microscopie de fluorescence à basse température (10 K) et mis en évidence que les raies de PL de NCs individuels sont aléatoirement différentes

[14, 15]. Ce phénomène physique appelé *diffusion spectrale* agit sur la forme (position, FWHM) des spectres obtenus. De même, Norris et coll. ont constaté que la largeur de raie de NCS de CdSe individuels est d'environ 5 meV [16]. La deuxième contribution appelée largeur inhomogène vient de la dispersion de taille et de forme des NCS dans l'échantillon. L'élargissement apporté par ces inhomogénéités est plusieurs ordres de grandeur plus important que la largeur du spectre des NCS individuels [15, 17, 18]. Ainsi, dans notre cas, les variations du diamètre des cristaux peuvent être considérées comme les seules sources de l'élargissement du spectre de photoluminescence.

II.2.3 Mise en place du plan d'expériences

La mise en place du plan d'expériences nécessite plusieurs étapes. Il faut dans un premier temps choisir les facteurs (paramètres de réaction) que l'on va faire varier, puis définir le domaine expérimental, c'est-à-dire dans quelle gamme les facteurs évoluent. Il faut ensuite choisir le nombre de niveaux pour chaque facteur et déterminer les interactions que l'on veut étudier et enfin la table que l'on va utiliser.

II.2.3.1 Choix des facteurs et des niveaux

Les facteurs et leurs niveaux minimaux et maximaux ont été choisis après consultation de la littérature. Ces informations sont regroupées dans le Tableau II-1. Les formules chimiques des différents réactifs utilisés pour la synthèse se trouvent Figure II-1.

Avec le but de minimiser le nombre d'expériences, nous avons décidé de limiter le nombre de niveaux par facteur à 2. Ces niveaux peuvent être définis comme des valeurs « extrêmes » que l'on a fixées afin de voir quelle gamme de taille de NCS on peut atteindre avec la méthode de synthèse choisie et détecter d'éventuelles interactions entre les différents facteurs. En même temps, le domaine expérimental doit être suffisamment étroit pour que l'on puisse considérer que les réponses obtenues sont linéaires sur le domaine retenu.

		niveau 1	niveau 2
A	solvant	ODE seul	ODE/oléylamine
B	[Cd]	10 mmol/l	50 mmol/l
C	T	250°C	300°C
D	Se:Cd	1:2	5:1
E	ligand:Cd	8:1	25:1
F	ligand	acide stéarique (AS)	acide oléique (AO)
G	précurseur de Se	TBP-Se	TOP-Se

Tableau II-1 : Définition des facteurs étudiés A-G ainsi que de leurs niveaux extrêmes

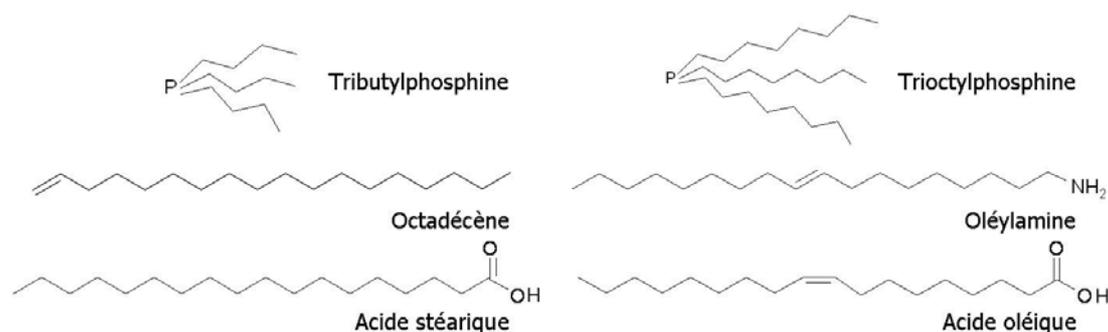


Figure II-1: Formules chimiques des réactifs utilisés pour la synthèse

Tandis que les niveaux pour les concentrations, températures et ratios de précurseurs sont basés sur la littérature décrivant ce système ^[4, 19], les niveaux des autres facteurs ont été fixés à partir des considérations suivantes. Concernant le solvant, nous avons trouvé intéressant d'ajouter une amine telle que l'oléylamine (OA) car ce type de composé est connu pour influencer la cinétique de croissance et pour induire une dispersion en taille plus faible des nanocristaux de CdSe synthétisés en solvant coordonnant ^[20, 21]. De plus, il a été observé que les amines primaires apportent une passivation efficace des états de surface, plus efficace que les amines secondaires et tertiaires ^[22]. Elles conduisent à des intensités de PL plus importantes pour une large variété de NCs de semi-conducteurs ^[13, 20, 23-26]. L'oléylamine a été choisie car c'est une amine primaire à longue chaîne qui est liquide à température ambiante, par conséquent facile à manipuler, et relativement peu chère (60 €/L).

Comme stabilisants, nous avons opté pour l'acide stéarique (AS, cf glossaire) et l'acide oléique (AO, cf glossaire). La seule différence entre ces deux acides carboxyliques est la présence d'une double liaison dans le deuxième, qui le rend liquide à température ambiante. Cependant, comme cela a été observé dans le cas de la formation de nanocristaux de FePt ^[27], la double liaison peut également être impliquée dans la réaction : une transformation cis/trans de l'oléylamine a en effet été observée.

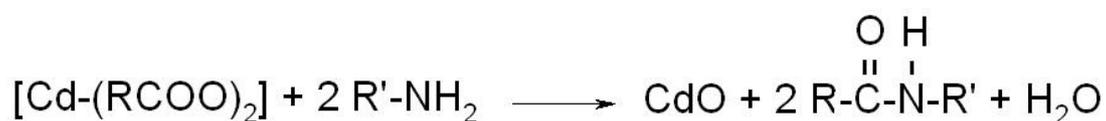
Pour le précurseur de sélénium, la trioctylphosphine (TOP) et la tributylphosphine (TBP) ont toutes deux été utilisées dans la littérature dans des méthodes de synthèse similaires. On peut s'attendre à une influence de la nature de la phosphine à cause de la différence d'encombrement stérique entre les deux molécules. Ces précurseurs sont assez chers (215 €/L pour la TBP et 540 €/L pour la TOP) et représentent le principal budget dans la synthèse, c'est pourquoi nous avons essayé de les remplacer par un précurseur moins cher. Dans ce but, nous avons tenté de dissoudre du sélénium élémentaire dans l'oléylamine, la dioctylamine et la trioctylamine qui sont respectivement des amines primaires, secondaires et tertiaires, mais sans succès. Notre tentative de dissolution de sélénium dans l'octadécène n'a pas été plus fructueuse car nous l'avons faite à température ambiante. Des travaux de Jasienak et al. décrivent en effet la dissolution de Se dans l'ODE mais cela nécessite un chauffage à 200°C pendant 2 heures et la concentration est faible (0,09 M) ^[28].

Le précurseur de cadmium est le CdO afin d'avoir le même précurseur pour toutes les synthèses. Ainsi, avant la réaction de croissance des nanocristaux, une

première étape de complexation du cadmium par le ligand a lieu, au cours de laquelle la couleur de la solution passe du rouge foncé (CdO) à l'incolore (Cd-ligand) (Équation II-3). Lorsqu'il y a de l'oléylamine dans le milieu, si on laisse le mélange complexé à chaud pendant un certain temps, une décomplexation survient, ce qui se manifeste par un changement de couleur du milieu réactionnel qui n'est plus incolore. La réaction proposée pour expliquer ces observations (Équation II-4) a une énergie d'activation plus importante que l'Équation II-3, ce qui est cohérent avec le fait qu'elle se produise après quelques minutes de chauffage. Pour pallier ce problème et assurer la reproductibilité de nos synthèses, nous procédons à l'injection du précurseur de sélénium assez peu de temps (moins de 5 minutes) après que la complexation du cadmium soit terminée.



Équation II-3 : Réaction de complexation du cadmium par l'acide carboxylique



Équation II-4: Réaction de décomplexation du cadmium par l'ajout d'amine

Pour les quantités mises en jeu, la concentration en cadmium (facteur B) est calculée en prenant en compte le volume réactionnel total, c'est-à-dire que l'on considère dans le calcul à la fois le volume initialement présent dans le ballon et le volume injecté. Quand la concentration en cadmium est 10 mmol/l (respectivement 50 mmol/l), nous nous basons sur une quantité de CdO de 0,1 mmol (respectivement 0,4 mmol) et, en fonction du niveau des facteurs donnés par le PEX pour la réaction, nous déterminons les autres quantités. La quantité de 0,1 mmol a été fixée afin de limiter les quantités de précurseurs utilisées. Cependant, dans le cas où la concentration est 50 mmol/l, cette quantité nous conduirait à un volume final de 2 ml, qui est trop faible pour que l'on puisse faire plonger la sonde de température dans le milieu réactionnel. Nous avons donc, dans ce cas, fixé la quantité de Cd à 0,4 mmol, ce qui conduit à un volume réactionnel de 8 ml. Le volume injecté correspond toujours à la moitié du volume présent initialement dans le milieu, afin d'avoir pour chaque expérience le même profil de température dans le ballon, c'est-à-dire une baisse d'environ 40°C à l'injection puis une remontée en température de 2 minutes. La nucléation étant un des moments clés de la synthèse, le fait de bien contrôler la température pendant cette étape nous permet d'avoir des résultats comparables. Si le volume de TOP-Se ou de TBP-Se (sélénure de tributylphosphine) à introduire correspond à moins de la moitié du volume présent initialement, sachant que la concentration de ces solutions est 0,4 M, on ajoute de l'ODE afin d'avoir le volume désiré. Un autre point pour le calcul des quantités est que l'on a choisi de considérer comme un ligand et non comme un solvant l'oléylamine. Dans le cas où l'oléylamine est présente, on met un quart d'oléylamine et trois quarts de l'autre ligand (AS ou AO). Ainsi, par exemple, si on a 0,1 mmol de CdO et un rapport ligand:Cd de 8:1

avec de l'oléylamine, on met 0,6 mmol d'acide carboxylique et 0,2 mmol d'oléylamine dans le milieu.

II.2.3.2 Choix du plan : table L₁₆ de Taguchi

Si l'on voulait quantifier l'effet de chaque facteur ainsi que chaque interaction avec les paramètres que l'on a choisis, il nous faudrait utiliser un plan dit complet (cf glossaire) et effectuer $2^7 = 128$ expériences (7 facteurs à 2 niveaux chacun). Ce nombre peut être réduit de manière importante si on limite notre étude aux effets de chaque facteur et aux interactions les plus significatives, en utilisant un plan dit fractionnaire (cf glossaire). A la lumière de la littérature ^[4, 13, 20, 29, 30], les interactions BE, DE, DF, DG, EF, EG et FG dans le Tableau II-1 apparaissent comme un choix raisonnable. Le nombre minimal d'expériences est au moins égal au nombre de degrés de liberté (DDL) du modèle étudié, c'est-à-dire au nombre de valeurs à calculer. Nous avons 7 effets et 7 interactions d'ordre 2 (entre 2 facteurs) à quantifier pour déterminer le modèle. Chaque facteur représente un DDL, et chaque interaction d'ordre 2 a comme DDL le produit des DDL des facteurs qui la constitue, dans notre cas 1. Il faut ajouter 1 DDL pour la moyenne des réponses, ce qui nous fait un total de 15 DDL.

Les plans de Taguchi sont des plans fractionnaires qui considèrent que les interactions d'ordre 2 sont négligeables sauf quelques-unes parfaitement identifiées. Les autres interactions d'ordre 2 sont supposées nulles et les interactions d'ordre supérieur à 2 sont toujours jugées négligeables. L'avantage de ces plans est qu'ils sont représentés sous forme de tables standard avec des tableaux indiquant le PEX à utiliser selon le nombre de DDL du système et la précision du plan souhaitée. Leur utilisation est assez aisée ^[5].

essai	A	B	C	D	E	F	G
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	2	2	2
3	1	1	2	2	1	1	2
4	1	1	2	2	2	2	1
5	1	2	1	2	1	2	2
6	1	2	1	2	2	1	1
7	1	2	2	1	1	2	1
8	1	2	2	1	2	1	2
9	2	1	1	2	1	2	1
10	2	1	1	2	2	1	2
11	2	1	2	1	1	2	2
12	2	1	2	1	2	1	1
13	2	2	1	1	1	1	2
14	2	2	1	1	2	2	1
15	2	2	2	2	1	1	1
16	2	2	2	2	2	2	2

Tableau II-2 : Table de Taguchi utilisée pour l'optimisation de 7 paramètres

Selon ces considérations, nous avons décidé d'utiliser la table L₁₆ de Taguchi car elle nous permet de déterminer l'effet de tous les facteurs et les interactions

choisies avec seulement 16 expériences, comme le montre le Tableau II-2. Cette table définit les niveaux de chaque facteur pour chaque expérience. Les lettres de A à G désignent les différents facteurs. Le chiffre 1 est pour le niveau bas et 2 pour le niveau haut. La résolution (cf glossaire) du plan est alors de IV, ce qui signifie que ce plan va permettre la détermination de l'effet de chaque facteur indépendamment des autres, mais que les interactions d'ordre 2 seront aliasées 2 par 2 (c'est-à-dire qu'elles sont liées 2 par 2 et qu'il est impossible de déterminer 2 interactions liées séparément, cf glossaire). Dans notre cas, les interactions souhaitées sont liées à des interactions d'ordre 2 jugées non influentes ou à des interactions d'ordre 3 (entre 3 facteurs) considérées comme négligeables comme mentionné plus haut. Elles pourront donc être considérées comme seules, à l'exception de DE et FG qui sont aliasées et seront déterminées ensemble.

II.2.3.3 Résultats

Le montage utilisé pour les synthèses est représenté Figure II-2. L'oxyde de cadmium, le ligand et le solvant sont introduits dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant. Le mélange est dégazé sous vide primaire (10^{-1} mbar, 15 minutes) puis mis sous argon et chauffé à la température fixée par le plan d'expériences afin que la complexation du cadmium par le ligand, décrite dans le § II.2.3.1, ait lieu. Une fois le milieu incolore, le précurseur de sélénium est injecté rapidement à l'aide d'une pipette dans le milieu réactionnel. La température diminue alors de 250°C à 210°C (ou de 300°C à 260°C si la température de réaction est 300°C) puis revient à sa valeur initiale en deux minutes environ. Le milieu est laissé à cette température pendant le temps de croissance qui est typiquement 18 minutes puis la source de chaleur est enlevée afin d'arrêter la réaction. Des prélèvements de 200 µl sont effectués au cours de la réaction pour suivre l'évolution des propriétés optiques et de la taille des nanocristaux. Ils sont immédiatement refroidis et dilués avec 400 µl de chloroforme afin d'arrêter la croissance des particules et d'avoir des concentrations appropriées pour les mesures de spectroscopie de PL.

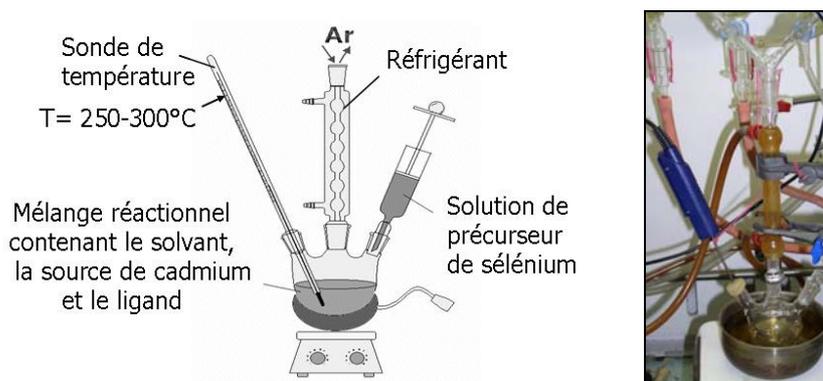


Figure II-2 : Schéma et photo du montage réactionnel utilisé pour la synthèse des nanocristaux cœur de CdSe.

Le Tableau II-3 indique les quantités de réactifs utilisées pour les expériences du plan ainsi que les propriétés optiques des nanocristaux obtenus.

N° Essai	CdO (mmol)	ligand (mmol)	ODE (ml)	oléylamine (mmol)	T (°C)	Se (mmol)	λ_{abs} (nm)	Taille (nm)	λ_{PL} (nm)	FWHM (nm)
1	0,1	0,8	6,7	-	250	0,05	610	5,1	628	36
2	0,1	2,5	5,9	-	250	0,05	596	4,4	611	34,2
3	0,1	0,8	6,7	-	300	0,5	618	5,5	620	44,9
4	0,1	2,5	5,9	-	300	0,5	618	5,5	635	48,8
5	0,4	3,2	4,3	-	250	2	590	4,2	584	55,6
6	0,4	10	5,3	-	250	2	638	6,8	642	40
7	0,4	3,2	4,3	-	300	0,2	620	5,6	632	37,9
8	0,4	10	5,3	-	300	0,2	618	5,5	651	30,1
9	0,1	0,6	6,4	0,2	250	0,5	584	4,0	593	62,2
10	0,1	1,875	6,5	0,625	250	0,5	612	5,2	614	46,3
11	0,1	0,6	6,4	0,2	300	0,05	582	3,9	599	43,3
12	0,1	1,875	6,5	0,625	300	0,05	618	5,5	621	34,2
13	0,4	2,4	5,1	0,8	250	0,2	596	4,4	637	61
14	0,4	7,5	2,1	2,5	250	0,2	630	6,2	652	33,9
15	0,4	2,4	5,1	0,8	300	2	600	5,3	613	43
16	0,4	7,5	2,1	2,5	300	2	596	4,4	598	62,8

Tableau II-3: Quantités utilisées pour les synthèses du plan d'expérience et propriétés optiques des NCs obtenus

II.2.4 Exploitation du plan d'expériences

Une fois les 16 expériences indiquées par le plan achevées, nous pouvons remarquer que chaque essai a permis la formation de NCs de CdSe, même si, quand les paramètres de synthèse ne sont pas pertinents, les NCs obtenus ont bien entendu des propriétés optiques faibles dues à une dispersion importante en taille.

Après avoir effectué les expériences, plusieurs calculs doivent être faits pour exploiter le PEX [11, 31]. Ces calculs sont menés indépendamment pour chaque réponse étudiée.

Calcul de l'effet moyen de chaque facteur à chaque niveau

L'effet du facteur A au niveau i se calcule d'après la formule suivante [5]:

$$E_{Ai} = (\text{moyenne des réponses quand A a le niveau } i) - \text{moyenne générale} = ((\sum y_{Ai})/8) - y_0$$

où y_{Ai} est la moyenne des réponses quand A a le niveau i et y_0 est la moyenne générale des réponses. On peut noter que l'effet du facteur A au niveau 1 est l'opposé de l'effet du facteur A au niveau 2.

Calcul des interactions

L'interaction du facteur A au niveau i avec le facteur B au niveau j est déterminée par le calcul suivant :

$$I_{AiBj} = \text{moyenne des réponses quand A a le niveau } i \text{ et B le niveau } j - E_{Ai} - E_{Bj} - \text{moyenne générale} = ((\sum y_{AiBj})/4) - E_{Ai} - E_{Bj} - y_0$$

Construction des modèles

Une fois les effets et les interactions déterminés, les modèles pour les réponses s'expriment sous la forme :

$$Y = y_0 + \sum [E_{X1} \ E_{X2}] X + \sum^t W \begin{bmatrix} I_{W1Z1} & I_{W2Z1} \\ I_{W1Z2} & I_{W2Z2} \end{bmatrix} Z$$

Un calcul appelé « analyse de la variance » doit normalement être fait afin de déterminer les facteurs influents par rapport à l'erreur moyenne et de ne conserver que ces facteurs dans le modèle. Nous avons fait le choix de construire le modèle en prenant en compte les effets de tous les facteurs et toutes les interactions définies. En plus du modèle en lui-même pour la prédiction de la taille de NCS de CdSe, nous souhaitons pouvoir extrapoler les influences observées à d'autres types de NCS. Même si un facteur a un effet faible, cette information pourra être utile par la suite.

II.2.4.1 FWHM

Après calcul des effets et interactions avec les valeurs obtenues pour nos expériences (Tableau II-3) dans les 2 équations précédentes, le modèle obtenu pour la prévision de la largeur à mi-hauteur du pic d'émission en fonction des paramètres de synthèse est :

$$Y = 44,44 + [-3,70 \ 3,70]A + [-0,90 \ 0,90]B + [1,51 \ -1,51]C + [-5,81 \ 5,81]D + [3,35 \ -3,35]E \\ + [-2,70 \ 2,70]F + [-2,64 \ 2,64]G + {}^tB \begin{bmatrix} -0,69 & 0,69 \\ 0,69 & -0,69 \end{bmatrix} F + {}^tD \begin{bmatrix} 2,37 & -2,37 \\ -2,37 & 2,37 \end{bmatrix} E + {}^tD \begin{bmatrix} 4,20 & -4,20 \\ -4,20 & 4,20 \end{bmatrix} F \\ + {}^tD \begin{bmatrix} -0,69 & 0,69 \\ 0,69 & -0,69 \end{bmatrix} G + {}^tE \begin{bmatrix} 0,94 & -0,94 \\ -0,94 & 0,94 \end{bmatrix} F + {}^tE \begin{bmatrix} -0,57 & 0,57 \\ 0,57 & -0,57 \end{bmatrix} G + {}^tF \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} G$$

		niveau 1	niveau 2
A	solvant	-	+
B	[Cd]	-	+
C	T	+	-
D	Se:Cd	-	+
E	ligand:Cd	+	-
F	ligand	-	+
G	précurseur de Se	-	+

Tableau II-4 : Influence de chaque facteur sur la largeur à mi-hauteur du pic d'émission sans considération des interactions (- indique que si on place le facteur concerné au niveau auquel il y a le -, la réponse aura alors tendance à diminuer. De même, + indique que si on place le facteur concerné au niveau pour lequel il y a le +, la réponse aura tendance à augmenter)

Le Tableau II-4 résume l'influence de chaque facteur sur la FWHM des NCS. Les valeurs les plus importantes des effets sont observées pour les facteurs D, A et E. Les facteurs les plus influents sur la largeur à mi-hauteur du pic d'émission et

donc sur la dispersion en taille des nanocristaux sont alors dans l'ordre le ratio Se: Cd, le type de solvant et le ratio ligand: Cd.

Un ratio Se: Cd de 1:2 conduit à des nanocristaux moins polydispersés qu'un ratio de 5:1. Ceci n'est pas en accord avec ce qui a été observé dans la littérature lors de la synthèse de NCs de CdSe à partir de CdO et d'AS dans le solvant TOPO/HDA^[13], à savoir que la dispersion en taille des NCs augmente graduellement quand le ratio Se: Cd passe de 10:1 à 1:2. Comme mentionné dans le Chapitre I, § I.2.1.2.b, l'amélioration de la dispersion en taille a lieu quand la réaction de croissance est contrôlée par la diffusion des espèces vers les germes, avec une concentration en précurseurs importante. Quand le solvant est coordonnant, les molécules de TOPO entourent le précurseur de Cd qui est donc gêné stériquement et moins accessible. Un excès de sélénium dans ce cas conduit à une meilleure distribution en taille des NCs^[32]. En solvant non-coordonnant, le précurseur de Cd est plus réactif car moins encombré. Ainsi, une réaction limitée par la quantité de sélénium conduit à un meilleur contrôle de la vitesse de croissance des nanocristaux, car la réaction a alors de grandes chances d'être contrôlée par la diffusion du sélénium vers les germes. Ce comportement est en accord avec ce qui a été observé pour la synthèse de nanocristaux de CdS : pour des synthèses dans l'ODE, le ratio S: Cd qui conduit à des NCs monodispersés se situe entre 1:1,5 et 1:10^[4, 33-35] alors que pour la synthèse en solvant coordonnant, ce ratio se situe entre 4:1^[36] et 1:1,3^[2].

Peng et al. ont déjà montré que le ratio ligand: Cd est un facteur clé pour la préparation d'échantillons monodispersés en solvant non-coordonnant. En effet, ce ratio influence directement l'équilibre entre nucléation et croissance en changeant la réactivité du précurseur de cadmium. Pour avoir une bonne dispersion en taille lors d'une synthèse, la nucléation doit être très rapide et la croissance relativement lente (cf Chapitre I § I.2.1.2.a). Quand le ratio ligand: Cd est important, la croissance est plus lente car les précurseurs sont plus encombrés stériquement, ce qui conduit à des nanocristaux plus monodispersés. Cependant, le fait d'augmenter le ratio ligand: Cd entraîne aussi une augmentation de la taille des nanocristaux (cf § II.2.4.2). On ne peut donc pas jouer uniquement sur ce facteur pour obtenir 3 tailles de NCs de bonne qualité.

Le fait d'introduire de l'oléylamine dans le milieu entraîne une augmentation de la FWHM. Ce n'est pas ce que l'on attendait, car dans la littérature l'ajout d'hexadécylamine au système TOPO/TOP conduit à une distribution en taille plus étroite^[20]. La cause de l'augmentation de la dispersion en taille est peut-être le fait que les carboxylates de Cd se décomposent facilement dans les amines à haute température^[37]. Par conséquent, la réaction est un peu plus rapide en présence d'amine et le contrôle de la dispersion en taille un peu moins facile. Cependant l'ajout d'oléylamine entraîne, en accord avec la littérature^[20, 21, 38, 39], une augmentation importante de l'intensité de photoluminescence.

La seule interaction importante est l'interaction DF entre le ratio Se: Cd et le ligand. Ceci semble cohérent car la réaction dépend à la fois de la réactivité du complexe de cadmium qui dépend de la force de la liaison Cd-ligand et donc du type de ligand, et du rapport Se: Cd.

II.2.4.2 Taille

Le modèle obtenu pour notre système pour la prévision de la taille en fonction des paramètres de synthèse est :

$$\begin{aligned}
 Y = & 5,08 + [0,23 \quad -0,23]A + [-0,22 \quad 0,22]B + [-0,06 \quad 0,06]C + [-0,01 \quad 0,01]D + [-0,35 \quad 0,35]E \\
 & + [0,31 \quad -0,31]F + [0,40 \quad -0,40]G + {}^tB \begin{bmatrix} 0,12 & -0,12 \\ -0,12 & 0,12 \end{bmatrix} F + {}^tD \begin{bmatrix} 0,02 & -0,02 \\ -0,02 & 0,02 \end{bmatrix} E + {}^tD \begin{bmatrix} -0,27 & 0,27 \\ 0,27 & -0,27 \end{bmatrix} F \\
 & + {}^tD \begin{bmatrix} 0,12 & -0,12 \\ -0,12 & 0,12 \end{bmatrix} G + {}^tE \begin{bmatrix} 0,01 & -0,01 \\ -0,01 & 0,01 \end{bmatrix} F + {}^tE \begin{bmatrix} -0,16 & 0,16 \\ 0,16 & -0,16 \end{bmatrix} G + {}^tF \begin{bmatrix} -0,15 & 0,15 \\ 0,15 & -0,15 \end{bmatrix} G
 \end{aligned}$$

		niveau 1	niveau 2
A	solvant	+	-
B	[Cd]	-	+
C	T	-	+
D	Se:Cd	-	+
E	ligand:Cd	-	+
F	ligand	+	-
G	précurseur de Se	+	-

Tableau II-5 : Influence de chaque facteur sur la taille des nanocristaux sans considération des interactions (De même que pour le Tableau II-4, - indique que si on place le facteur concerné au niveau auquel il y a le -, la réponse aura tendance à diminuer. De même, + indique que si on place le facteur concerné au niveau pour lequel il y a le +, la réponse aura tendance à augmenter)

Les effets les plus importants sont observés pour les facteurs G, E et F. Les facteurs les plus influents sur la taille des NCs sont dans l'ordre le précurseur de sélénium, le ratio ligand:Cd et le type de ligand.

L'utilisation de TBP-Se comme source de sélénium conduit à des nanocristaux plus grands que l'utilisation de TOP-Se, ce qui est éventuellement dû au fait que, la TBP ayant des chaînes plus courtes que la TOP (4 atomes de carbone contre 8 pour chaque chaîne alkyle), le sélénium est moins encombré stériquement et la cinétique de croissance est plus rapide.

Avec les réactifs et le domaine expérimental exploré, nous n'avons pas réussi à obtenir des nanocristaux plus petits que 3,9 nm. Ceci est en accord avec l'observation de Peng selon laquelle l'utilisation d'acides gras en tant que ligands conduit à une croissance rapide et donc à des nanocristaux relativement grands ^[29].

L'utilisation de l'acide oléique donne des nanocristaux plus petits que l'utilisation d'acide stéarique. La double liaison présente dans l'AO étant la seule différence entre les 2 ligands, son interaction avec les précurseurs ou les nanocristaux doit être à l'origine de la variation de taille observée. Yordanov et ses collègues ont également constaté lors de la synthèse dans un autre solvant non-coordinant, la paraffine, que l'AS conduit à des NCs plus grands que l'AO. Ils imputent ces observations comme nous le suggérons à la double liaison de l'AO qui réduit l'efficacité de l'attaque du complexe de Cd sur la surface des NCs. La double liaison de l'AO étant en conformation *cis*, il y a plus de gênes stériques entre l'oléate

de Cd et la surface des NCs pendant l'attaque du complexe de Cd ^[40] (Figure II-3), ce qui ralentit la croissance cristalline.

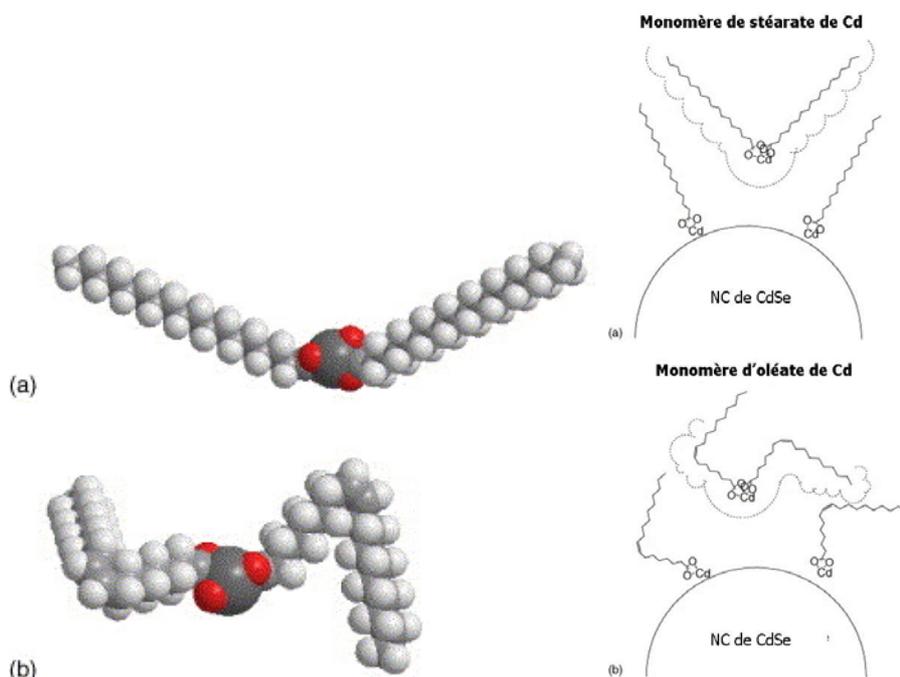


Figure II-3 : A gauche : modèles 3D pour le stéarate de cadmium (a) et l'oléate de cadmium (b) ; **à droite :** modèles hypothétiques de l'attaque du complexe de Cd à travers la couche de surface dans le cas du stéarate de cadmium (a) et de l'oléate de cadmium (b) ^[40].

L'influence du ratio ligand:Cd sur la cinétique de croissance est très importante, à cause du fait qu'en solvant non-coordinant, la réactivité des monomères cationiques (espèces contenant du cadmium qui ne sont pas sous la forme de nanocristaux) dépend fortement de la concentration en ligand ^[4]. Plus le ratio ligand:Cd est grand, plus les nanocristaux obtenus sont grands. Ceci est conforme à ce qui a été observé par Mulvaney et coll., c'est-à-dire une diminution linéaire du nombre de nucléi avec l'augmentation de la quantité de ligand ^[41]. En effet, quand on augmente le ratio ligand:Cd, la nucléation devient plus difficile à cause de la complexation du Cd par l'acide carboxylique. Vu qu'il y a moins de nucléi formés, ils grandissent plus par la suite, ce qui conduit à des NCs plus grands.

Il doit également être noté que l'utilisation d'oléylamine entraîne une diminution de la taille des cristallites. Ce comportement est similaire à ce que Talapin et al. ont observé lors de l'ajout d'HDA dans le système TOPO/TOP ^[20].

L'interaction la plus importante est, comme pour la FWHM, l'interaction DF entre le ratio Se:Cd et le type de ligand.

Une comparaison de la taille et de la FWHM calculées avec nos modèles et celles obtenues expérimentalement montre que les modèles sont en accord avec l'expérience pour nos 16 essais. L'erreur maximale obtenue est 12% pour la FWHM et 6% pour la taille (Tableau II-6).

N° essai	taille exp	taille calc	erreur (%)	N° essai	fwhm exp	fwhm calc	erreur (%)
1	5.058	5.08	0.43	1	36	38.31	6.03
2	4.411	4.39	-0.48	2	34.2	31.89	-7.24
3	5.49	5.54	0.90	3	44.9	42.19	-6.42
4	5.49	5.44	-0.92	4	48.8	51.51	5.26
5	4.172	4.36	4.31	5	55.6	56.94	2.35
6	6.798	6.61	-2.84	6	40	38.66	-3.47
7	5.606	5.82	3.68	7	37.9	34.21	-10.79
8	5.49	5.28	-3.98	8	30.1	33.79	10.92
9	3.954	3.76	-5.16	9	62.2	60.86	-2.20
10	5.162	5.35	3.51	10	46.3	47.64	2.81
11	3.886	3.67	-5.89	11	43.3	46.99	7.85
12	5.49	5.7	3.68	12	34.2	30.51	-12.09
13	4.411	4.39	-0.48	13	61	58.69	-3.94
14	6.233	6.26	0.43	14	33.9	36.21	6.38
15	5.268	5.22	-0.92	15	43	45.71	5.93
16	4.411	4.46	1.10	16	62.8	60.09	-4.51

Tableau II-6 : Comparatif des réponses expérimentales et calculées

II.2.5 Réalisation d'essais complémentaires

Afin de s'assurer que le modèle n'est pas valide seulement pour nos expériences mais sur tout le domaine expérimental, des essais complémentaires sont réalisés. Ces essais, présentés dans le Tableau II-7, sont choisis de telle sorte que le niveau de chaque facteur est 1 ou 2 mais la combinaison des niveaux est différente des 16 essais du plan.

N° essai	A	B	C	D	E	F	G	taille exp	taille calc	% erreur	fwhm exp	fwhm calc	% erreur
17	2	1	1	2	2	2	2	3.308	3.67	9.8	57.7	62.7	8.8
18	1	2	2	1	1	1	2	4.172	4.96	15.9	48.3	48.26	0
19	2	1	1	1	1	1	2	3.308	4.19	21.1	43.1	55.51	22.4
20	2	1	1	1	1	1	1	5.725	4.62	23.9	32.2	45.71	29.6

Tableau II-7 : Essais complémentaires

Ces expériences montrent que les modèles sont assez fiables sur le domaine expérimental, même si l'erreur moyenne est relativement importante (environ 18% pour la taille et 15% pour la FWHM) et peut aller jusqu'à 30%. A priori ces erreurs sont dues au fait que certaines réponses ne seraient pas vraiment linéaires sur le domaine expérimental étudié et/ou à l'oubli d'une ou plusieurs interactions importantes.

L'expérience 19 a les mêmes paramètres que l'expérience 13 sauf le niveau du facteur B. Le modèle donnait des erreurs très faibles pour l'essai 13 (respectivement 0,5 et 4% pour la taille et la FWHM) alors que pour l'essai 19 les erreurs sont de 21 et 22% pour la taille et la FWHM. On peut donc en déduire que le facteur B n'a probablement pas une influence linéaire sur les réponses. De même, l'essai 17 a les mêmes niveaux de facteurs que l'essai 10 sauf le facteur F et les

erreurs pour l'essai 10 sont faibles (3,5 et 2,8% pour la taille et la FWHM) alors que pour l'essai 17 elles sont plus importantes : 9,8 et 8,8% respectivement pour la taille et la FWHM. Le facteur F présenterait aussi une influence non linéaire sur les réponses sur le domaine expérimental, mais avec une moins forte non linéarité que le facteur B. Enfin, l'essai 18 a les mêmes paramètres que l'expérience 8 excepté le niveau du facteur E et les erreurs du modèle sont très différentes pour ces 2 essais. Le facteur E a peut-être aussi une influence non linéaire sur la taille et la FWHM des NCs obtenus.

L'expérience 19 a les mêmes niveaux de facteurs que l'expérience 11 sauf pour C et F. La modèle donne des résultats beaucoup plus proches de la réalité pour l'essai 11 que pour l'essai 19 (erreurs de 21 et 22% pour la taille et la FWHM pour l'essai 19 et 6 et 8% pour l'essai 11). L'interaction des facteurs C et F pourrait être une interaction importante que nous avons négligée. De même, les seules différences entre les essais 20 et 12 sont les niveaux des facteurs C et E, alors que les erreurs sont beaucoup plus importantes pour l'essai 20 (24 et 30% pour taille et FWHM l'essai 20 contre 4 et 12% pour l'essai 12). L'interaction CE est peut-être aussi une interaction non négligeable que nous n'avons pas prise en compte.

Notre modèle reflète bien les résultats pour les 16 expériences du plan, cependant il est moins précis pour les essais complémentaires. Certains facteurs tels que la concentration en Cd, le ratio ligand:Cd et le ligand ont probablement des influences non linéaires sur les réponses que le modèle ne prend pas en compte. De plus, nous n'avons sans doute pas tenu compte de certaines interactions non négligeables entre différents paramètres, telles que les interactions CF et CE. Ce plan d'expériences nous a permis de déterminer l'influence de chaque facteur. Pour des résultats plus précis, il devrait être complété par un deuxième plan prenant en compte les interactions que nous avons négligées et peut-être avec 3 niveaux par facteur au lieu de 2 afin de mieux repérer les facteurs ayant une influence non linéaire sur les réponses.

II.2.6 Choix des paramètres pour l'obtention de 3 tailles de nanocristaux monodisperses

Un des buts de cette étude était d'obtenir 3 tailles de nanocristaux avec le plus faible recouvrement des raies de PL possible et une faible dispersion en taille. Le plan d'expériences nous a conduits au choix des paramètres présentés dans le Tableau II-8 pour atteindre cet objectif.

Pour le précurseur de sélénium et le ligand, le choix a été fait de garder les mêmes pour les 3 synthèses, respectivement le TOP-Se et l'acide stéarique. En effet, le TBP-Se est pyrophorique et donc dangereux et difficile à manipuler. Son utilisation entraînerait de grosses contraintes pour la synthèse grande échelle. L'acide stéarique est beaucoup moins cher que l'acide oléique (pour une pureté de 95%, respectivement 21 et 5500 €/kg), ce qui est un critère important en vue de l'augmentation de l'échelle de synthèse. Ces choix ne nuisent pas à la qualité des NCs obtenus.

facteur	taille des nanocristaux		
	<i>petit</i>	<i>moyen</i>	<i>grand</i>
<i>solvant</i>	>2	>>2	1
<i>[Cd]</i>	1	1	>2
<i>T</i>	1	1	2
<i>Se:Cd</i>	2	2	1
<i>ligand:Cd</i>	>2	>2	>2
<i>ligand</i>	1	1	1
<i>précurseur de Se</i>	2	2	2

Tableau II-8: Choix des paramètres expérimentaux pour la synthèse de 3 tailles de nanocristaux de CdSe

Les résultats du plan d'expériences indiquent de prendre la configuration A2, B1, C1, D1, E1, F2 et G2 pour obtenir la plus petite taille de nanocristaux. Comme on a choisi de garder l'acide stéarique, F est au niveau 1. Cependant l'expérience avec A2, B1, C1, D1, E1, F1 et G2 a déjà été faite (expérience n° 19) et elle a bien mené à des petits nanocristaux (3,3 nm) mais avec une FWHM assez importante (43 nm). L'interaction DF pour la FWHM, qui est la plus importante, nous incite à mettre D au niveau 2, et l'effet du facteur E sur la FWHM nous conduit à mettre E au niveau 2. Cependant l'expérience avec A2, B1, C1, D2, E2, F1 et G2 a déjà été faite (essai n°10) et avait mené à des nanocristaux de 5,2 nm avec une dispersion en taille moyenne (FWHM 46 nm). Nous avons donc décidé de sortir du domaine expérimental en plaçant E et A à un niveau supérieur à 2. Le fait d'augmenter le ratio ligand:Cd devrait conduire à un accroissement de la taille des cristaux et à une amélioration de la dispersion en taille due au ralentissement de la croissance. L'ajout d'oléylamine devrait, comme mentionné précédemment, entraîner une diminution de la taille des NCs et accroître l'intensité de PL. Ce choix de paramètres conduit à des nanocristaux de 4,5 nm de diamètre avec une bonne distribution en taille (FWHM 29 nm) et très luminescents. Ceci constituera notre taille moyenne.

Pour l'obtention de nanocristaux plus petits, seule la quantité d'oléylamine a été changée. En effet, en diminuant la quantité d'oléylamine, des nanocristaux de 3,6 nm de diamètre avec une FWHM de 28-29 nm ont pu être synthétisés. La grande quantité d'oléylamine utilisée pour la synthèse de nanocristaux de 4,5 nm (60% d'OA et 40% d'ODE pour le solvant) influence fortement la réactivité du précurseur de cadmium. A l'heure actuelle nous ne sommes pas capables de nous prononcer avec exactitude sur les types d'interactions qui existent entre l'amine et le précurseur de cadmium, mais il est bien connu que les molécules d'amine peuvent complexer des ions métalliques avec la paire d'électrons libres de leur atome d'azote. Ces interactions peuvent alors diminuer la disponibilité du précurseur de cadmium, ce qui réduirait le nombre de germes formés au cours de la nucléation et conduirait *in fine* à des NCs plus grands. De même, la plus grande réactivité du précurseur de cadmium dans la synthèse de NCs de 3,6 nm résulterait en un plus grand nombre de germes et une taille moyenne plus petite au final.

Pour la synthèse de nanocristaux plus gros, les niveaux des facteurs ont été placés au même niveau que lors de l'essai n° 8 qui avait donné des nanocristaux de

5,5 nm de diamètre avec une FWHM de 30 nm, exceptés le ratio ligand:Cd et la concentration en cadmium. En effet, le solvant, la température et le ligand étant déjà à leur niveau le plus favorable pour obtenir des grosses particules, le choix d'augmenter le ratio ligand:Cd et la concentration en cadmium a été fait. On a ainsi obtenu des particules de CdSe de 6,1 nm de diamètre avec une FWHM de 30 nm.

II.2.7 Caractérisations des nanocristaux obtenus

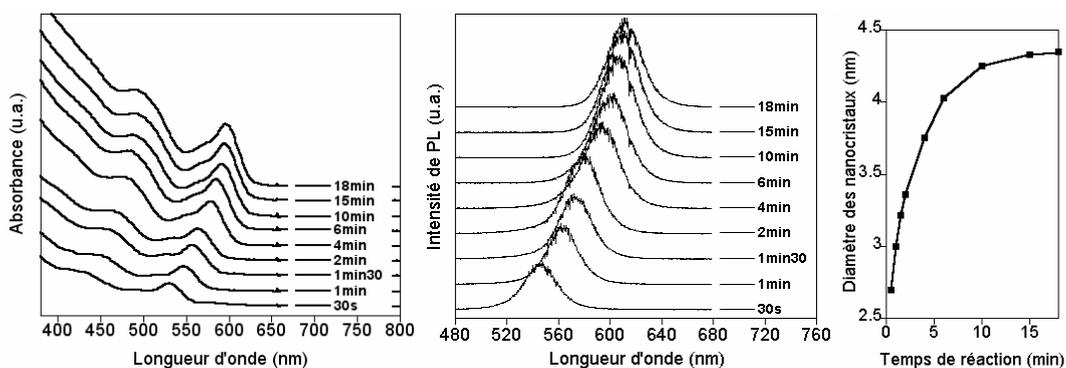


Figure II-4 : Evolution des spectres d'absorption, de PL ($\lambda_{ex}=400$ nm) et de la taille des nanocristaux au cours de la croissance de la taille moyenne

L'évolution des spectres d'absorption et de PL ainsi que du diamètre des NCs au cours de la croissance de la taille moyenne de nanocristaux de CdSe est présentée sur la Figure II-4. Elle est semblable pour les autres tailles. La cinétique de croissance des nanocristaux est suivie par prélèvement d'échantillons du milieu réactionnel à différents temps de réaction. On observe que l'émission correspondant au gap des nanoparticules de CdSe est très fortement dépendante de la taille des particules comme on s'y attendait. Si on laisse la croissance des nanocristaux durer longtemps, la taille reste stable mais au bout d'une heure environ la dispersion en taille se dégrade à cause du phénomène de maturation d'Ostwald (cf Chapitre I, § I.2.1.2.a). De plus, nous avons observé que les longueurs d'onde des pics excitonique et de PL restent stables à partir de 15 minutes de croissance, c'est pourquoi nous arrêtons la réaction PL après 18 minutes dans ce cas.

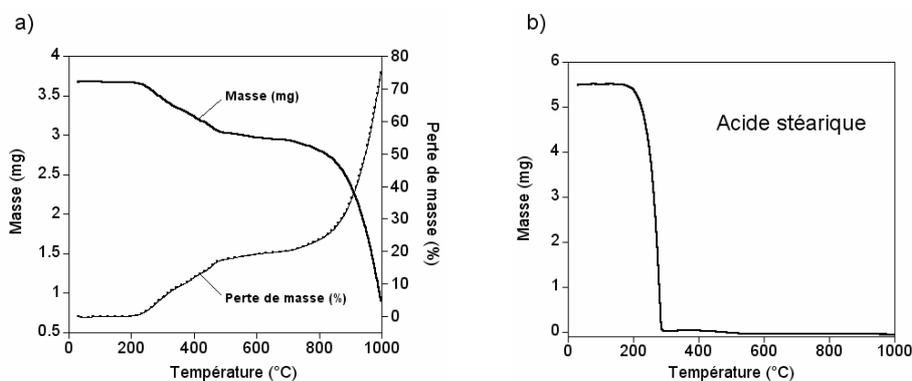


Figure II-5 : a) ATG des NCs de CdSe de 4,5 nm de diamètre ; b) ATG de l'acide stéarique.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) des NCs de 4,5 nm de diamètre (Figure II-5 a) témoigne d'une perte de 20% de la masse entre 220 et 480°C, correspondant à la dégradation des ligands stéarate. En effet, l'ATG de l'acide stéarique révèle sa décomposition à 248°C (Figure II-5 b). La perte de masse qui débute vers 800°C et se poursuit au-delà de 1000°C est liée à la dégradation de CdSe. Cette analyse indique que les ligands comptent pour environ 20% de la masse des NCs.

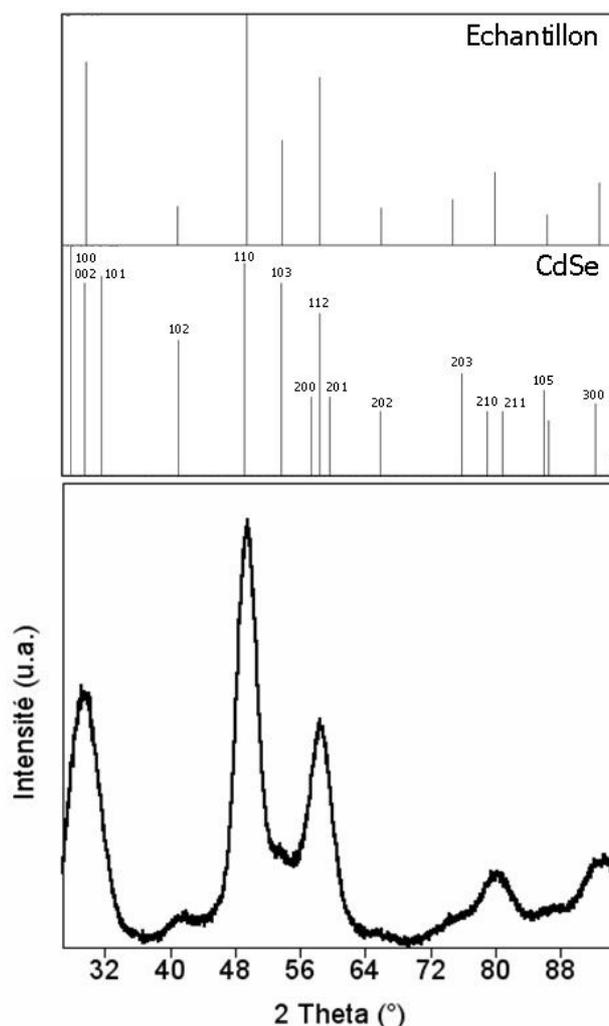


Figure II-6 : Diffractogramme rayons X (RX) des NCs de CdSe de 4,5 nm de diamètre ($\lambda=1,789 \text{ \AA}$). Le spectre de diffraction de l'échantillon est comparé avec les positions des pics de la structure wurtzite de CdSe (fichier JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) : 8-0459).

Les NCs obtenus sont cristallisés selon la structure wurtzite, comme cela est décrit dans la littérature pour ce type de synthèse. Le spectre d'analyse par diffraction des rayons X (DRX) des NCs de 4,5 nm est montré Figure II-6. Il est comparé à la structure wurtzite de CdSe (fichier du Comité sur les standards de la diffraction des poudres, en anglais *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS)) et possède la plupart des pics correspondant à cette structure, notamment les raies (002), (110) et (112). Les rapports entre les intensités des raies sont en adéquation avec le spectre de référence. L'atténuation des raies (102) et (103) peut

provenir de la présence de défauts de structure blende le long de l'axe [001] [2, 42]. La structure cristalline est la même pour les autres tailles.

Les rendements de synthèses sont évalués comme décrit dans le Cadre II-1. Les valeurs obtenues pour les nanocristaux de 3,6, 4,5 et 6,1 nm sont respectivement 95, 80 et 60%. On constate que le rendement de réaction diminue quand la taille des NCs augmente. Nous attribuons cette observation au fait que le rapport ligand:Cd est plus important lors de la synthèse des NCs de grande taille. Les valeurs de rendement obtenues sont comparables avec celles obtenues dans la littérature. En effet, Alivisatos et al. ont déterminé pour une synthèse de CdSe à partir de Cd-AO et de TOP-Se ou TBP-Se dans le nonane et le décane des rendements de l'ordre de 70% [43]. Mekis et ses collègues ont mesuré des rendements d'environ 90% pour la synthèse dans le système TOPO/TOP/HDA à partir d'acétate de cadmium et de TOP-Se [44].

Evaluation du rendement de réaction

Le diamètre des nanocristaux d est évalué à partir de la longueur d'onde du pic excitonique sur le spectre d'absorption UV-visible selon l'équation II-1.

Le coefficient d'extinction molaire ε (l.mol⁻¹.cm⁻¹) est ensuite calculé avec la corrélation empirique établie par Peng et al. [12] :

$$\text{pour CdSe, } \varepsilon = 5857.d^{2,65}$$

La concentration C (mol/l) de la solution contenant les nanocristaux est déduite par la loi de Beer-Lambert où A est la valeur de l'absorbance à λ_{abs} (u.a.) et L la longueur de la cuve en cm :

$$C = A/(\varepsilon L)$$

La quantité n_{NC} (mmol) de nanocristaux formés est alors calculée selon la relation suivante où V est le volume de la solution contenant les NCs en ml :

$$n_{\text{NC}} = C.V$$

Pour avoir la quantité de CdSe n_{CdSe} en mmol, on multiplie la quantité de NCs par le nombre d'unités monomères NUM_{CdSe} de chaque nanocristal. Ce nombre est déterminé selon la formule suivante où R est le rayon des NCs en m, ρ_{CdSe} la densité de CdSe (matériau massif, structure wurtzite) en kg.m³, M_{CdSe} la masse molaire de CdSe en g/mol et u l'unité de masse atomique égale à $1,66.10^{-27}$ kg :

$$\text{NUM}_{\text{CdSe}} = \rho_{\text{CdSe}} \cdot V_{\text{NC}}/m_{\text{CdSe}} = \rho_{\text{CdSe}} \cdot (4/3) \cdot \pi \cdot R^3 / (M_{\text{CdSe}} \cdot u)$$

puis $n_{\text{CdSe}} = n_{\text{NC}} \cdot \text{NUM}_{\text{CdSe}}$

Le rendement r (%) est ensuite évalué avec l'équation suivante où $n_{\text{réactif en défaut}}$ est le nombre de moles (mol) initialement introduites du précurseur en défaut (CdO ou TOP-Se selon le cas) :

$$r = n_{\text{CdSe}}/n_{\text{réactif en défaut}}$$

Cadre II-1 : Méthode de calcul du rendement de réaction

Les Figure II-8 et Figure II-7 représentent respectivement les spectres d'absorption, d'émission et les photos prises au Microscope Electronique à Transmission Haute Résolution (MET-HR) des trois tailles de nanocristaux de CdSe obtenues. Les pics excitoniques sont bien définis avec apparition des niveaux de plus haute énergie, ce qui reflète une bonne dispersion en taille. Les pics d'émission sont étroits et assez bien séparés, ce qui était un des objectifs de cette étude. Nous avons donc obtenu 3 tailles de nanocristaux cœurs de CdSe avec une faible dispersion en taille. Le prix du gramme de NCs a été divisé par 3 par rapport à la synthèse en solvant coordinant. Les protocoles utilisés sont compatibles avec la synthèse grande échelle que nous voulons développer par la suite.

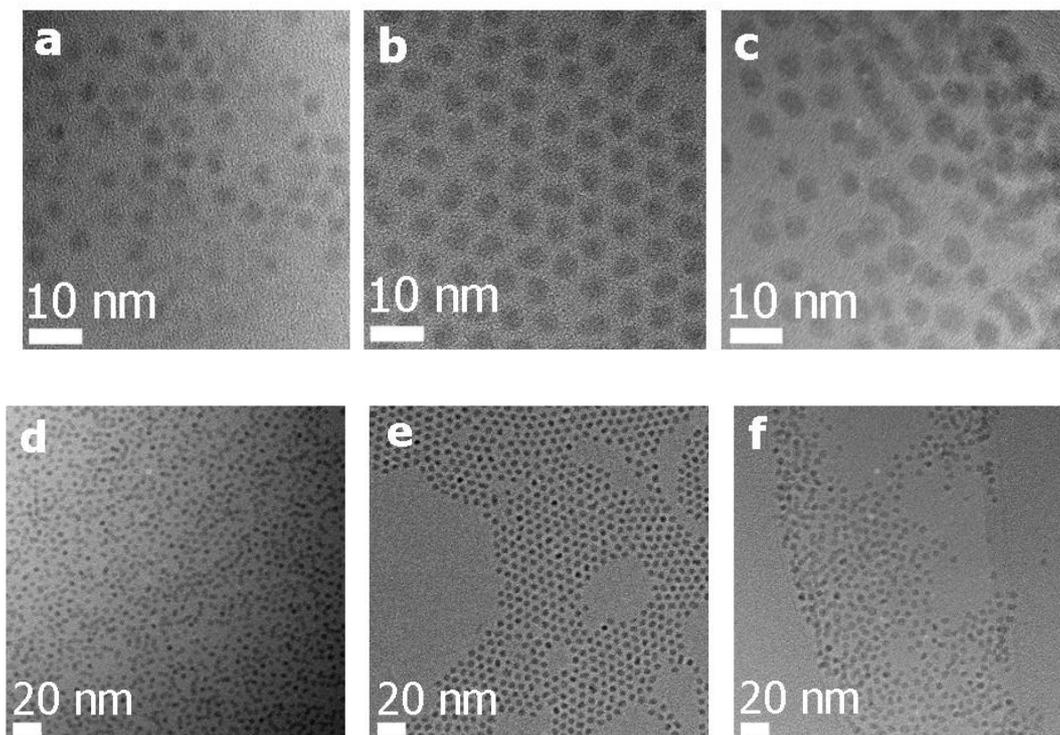


Figure II-7 : Photos MET-HR à différents grossissements des 3 tailles de nanocristaux obtenues. **a) et d) :** NCs de 3,6 nm ; **b) et e) :** NCs de 4,5 nm ; **c) et f) :** NCs de 6,1 nm.

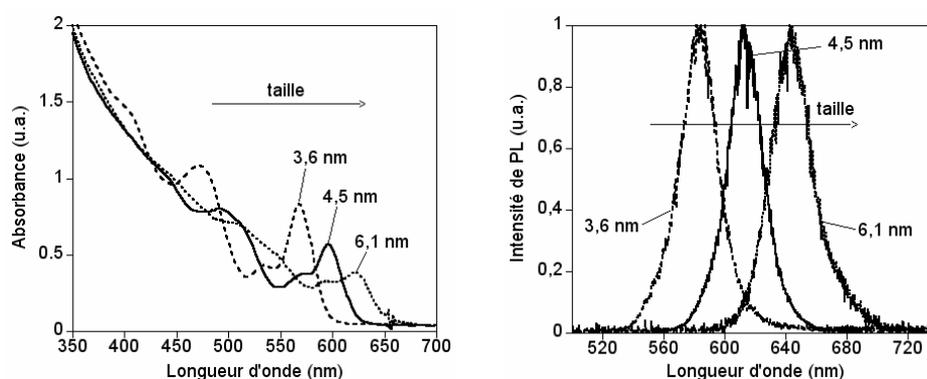


Figure II-8 : Spectres d'absorption et de PL normalisés ($\lambda_{ex}=400$ nm) des 3 tailles de nanocristaux de CdSe obtenues

II.2.8 Interprétation de nos résultats à la lumière des avancées récentes sur la compréhension du mécanisme de réaction

Récemment, Alivisatos et al. ont fait une étude RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) du mécanisme réactionnel menant à la formation des particules de CdSe en solvant coordinant (TOPO) et non-coordinant (ODE) ^[43]. Dans le cas d'une synthèse avec l'acide oléique comme surfactant et le TBP-Se comme précurseur de Se, ils ont observé la formation d'oxyde de tributylphosphine (TBPO) et d'anhydride d'acide oléique ((AO)₂O). La concentration totale de [TBP-Se + TBPO] est stable au cours de la réaction, indiquant que le TBPO est le produit majoritaire de la

décomposition du TBP-Se. L'(AO)₂O se forme progressivement au fur et à mesure de la réaction. Le mécanisme suggéré pour la conversion des précurseurs est présenté Figure II-9 dans le cas de l'AO et du TOP-Se.

Ils ont ainsi démontré que l'acide carboxylique joue un rôle majeur dans la rupture de la double liaison P=Se et donc dans la formation de la liaison Cd-Se. Une conséquence de ces observations est que le changement de la concentration de surfactant entraîne une modification de la vitesse de rupture de la liaison P=Se en plus du fait que les molécules se lient à la surface des NCs. Vu que la réaction de clivage de la liaison P=Se est la réaction conduisant à la formation des monomères de semi-conducteurs, sa cinétique influence fortement la nucléation et la croissance de particules. Plus le complexe Cd-ligand a une forte coordination avec le TOP-Se, plus la réaction est rapide.

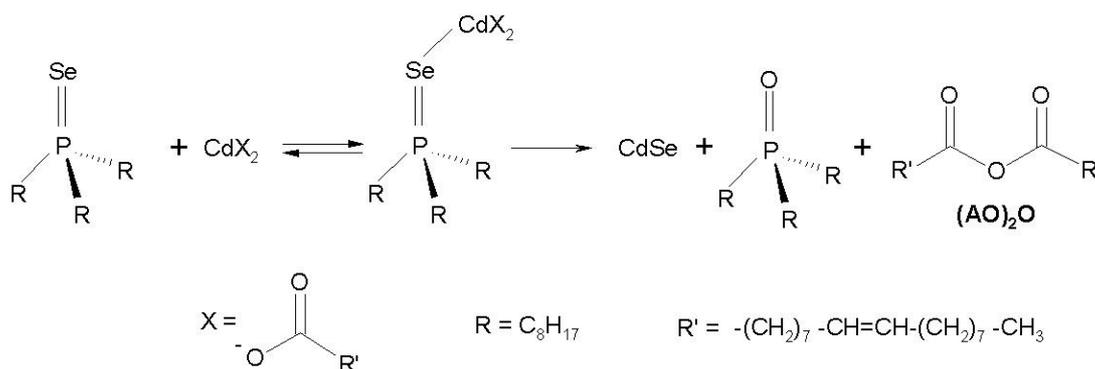


Figure II-9 : Mécanisme réactionnel proposé par Alivisatos et al. ^[43] pour la formation de NCs de CdSe à partir de TOP-Se et d'AO

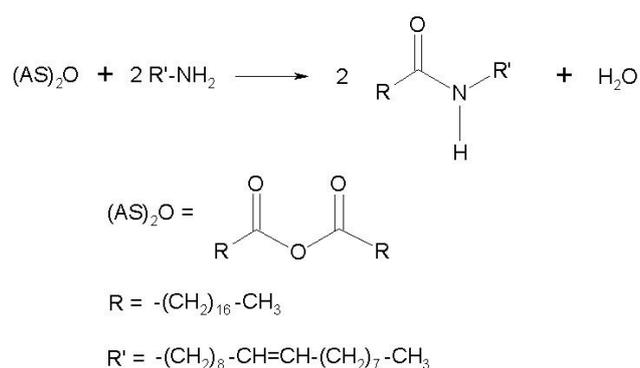
Au cours du PEX, nous avons remarqué que l'utilisation de l'acide oléique comme ligand conduit à des particules plus petites avec une dispersion en taille plus grande que l'utilisation d'acide stéarique. A la lumière des travaux d'Alivisatos et al., ceci pourrait venir, en plus de la différence d'encombrement stérique mentionnée § II.2.4.2, du fait que l'AS aurait une plus forte constante de complexation avec le TOP-Se que l'AO, la différence étant probablement due à la double liaison de l'AO. L'AS entraînerait donc une nucléation et une croissance plus rapides que l'AO. Ainsi, la nucléation plus rapide aurait pour conséquence une dispersion en taille plus faible et la croissance plus rapide serait responsable de la taille plus élevée des particules. De même, la présence d'oléylamine entraîne une augmentation de la dispersion en taille et une diminution de la taille des NCs. Ceci pourrait venir d'une faible coordination du complexe hypothétique Cd-oléylamine au TOP-Se, donnant lieu à une nucléation et une croissance plus lentes.

Lors du PEX, nous avons observé qu'une augmentation du ratio ligand:Cd menait à des NCs plus grands avec une dispersion en taille plus faible. L'augmentation du ratio ligand:Cd conduirait à la formation de plus de molécules de complexe Cd-ligand, ce qui aurait pour conséquence la coordination d'un plus grand nombre de molécules de TOP-Se et une réaction plus rapide.

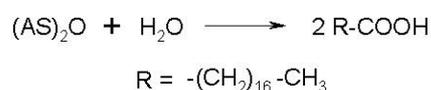
Alivisatos et al. ont observé que le TBP-Se et le TOP-Se sont plus réactifs que le séléniure de triphénylphosphine qui est plus encombré stériquement. Ils ne comparent pas la réactivité du TBP-Se et du TOP-Se. Dans nos expériences, nous avons noté que le TOP-Se conduit à des NCs plus petits et plus polydisperses que le

TBP-Se. Ceci pourrait s'expliquer par la différence d'encombrement stérique des 2 molécules. Ainsi, le TBP-Se, moins encombré, serait plus réactif que le TOP-Se. La nucléation et la croissance moins rapide dans le cas du TOP-Se conduirait à des NCs plus petits et moins monodisperses, ce qui est en accord avec nos observations.

Une autre constatation faite par Alivisatos et al. est que le rendement de réaction est augmenté par la présence d'eau dans le milieu. Ceci pourrait expliquer l'accroissement du rendement en présence d'oléylamine que nous avons observée (cf § II.2.7). En effet, dans le cas où il y a présence d'oléylamine dans le milieu, l'anhydride d'acide stéarique ((AS)₂O) formé peut réagir avec l'oléylamine selon la réaction décrite Équation II-5 pour former un amide et de l'eau. Cette eau peut hydrolyser (AS)₂O selon l'Équation II-6, ce qui entraîne la régénération du surfactant initial et l'augmentation du rendement de réaction.



Équation II-5 : Réaction de condensation entre l'anhydride d'acide stéarique et l'oléylamine entraînant la formation d'amide et d'eau



Équation II-6 : Hydrolyse de l'anhydride d'acide stéarique conduisant à la régénération de l'acide stéarique

II.3 Croissance de coquilles

II.3.1 Choix du matériau pour la coquille : ZnSe/ZnS et CdS/ZnS

Les échantillons décrits dans le paragraphe précédent ont un rendement quantique inférieur à 10% (sauf les NCs de 4,5 nm représentant notre taille moyenne) et une stabilité faible, c'est pourquoi nous allons maintenant nous intéresser à la croissance d'une coquille passivante sur ces cœurs. Comme décrit dans le Chapitre I § I.3, le meilleur moyen d'augmenter de manière significative le rendement de luminescence des nanocristaux cœurs est de faire croître à leur surface une coquille d'un semi-conducteur à gap plus grand. Pour CdSe, plusieurs matériaux sont utilisés pour la coquille : ZnSe^[45-48], ZnS^[42, 47, 49] et CdS^[24, 44, 50, 51]. Plus récemment, des systèmes à double ou multiples coquilles ont été proposés : ZnSe/ZnS^[52, 53], CdS/ZnS^[52, 54] ou encore CdS/Zn_{0,5}Cd_{0,5}S/ZnS^[55].

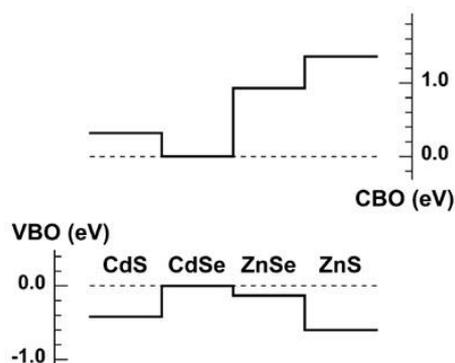


Figure II-10 : Positions relatives calculées ^[56-58] des niveaux d'énergie de bandes de valence et de conduction pour les matériaux massifs CdS, CdSe, ZnSe et ZnS

Matériau de coquille	Largeur de bande interdite E_g / eV	Désaccord de maille par rapport à CdSe cœur (structure wurtzite) / %
ZnS	3,72	10,6
CdS	2,50	3,8
ZnSe	2,82	6,3

Tableau II-9 : Désaccord de maille et largeur de bande interdite des principaux matériaux utilisés pour la croissance de coquilles sur CdSe par rapport à des nanocristaux cœurs de CdSe

ZnS

Le sulfure de zinc a été très utilisé car il possède un alignement de bandes favorable avec le CdSe (Figure II-10) et permet un bon confinement des électrons et des trous, grâce à son décalage de bande de 0,6 eV pour la bande de valence et 1,44 eV pour la bande de conduction. Cependant, le désaccord de maille par rapport au CdSe est assez important (10,6%). Ainsi, il a été observé que les contraintes à l'interface sont de plus en plus fortes avec l'accroissement de l'épaisseur de la coquille, ce qui se traduit par une augmentation du rendement quantique de luminescence pendant la croissance des 2 premières monocouches, puis une diminution progressive au fur et à mesure que la croissance se poursuit ^[42].

ZnSe

Le séléniure de zinc permet une augmentation importante de la luminescence. Il a un faible désaccord de maille avec le CdSe (6,3%), ce qui diminue la formation de défauts structuraux à la surface du cœur lors de la croissance, principale cause de l'existence de centres de recombinaison non radiatifs. Cependant, la passivation est moins bonne qu'avec le sulfure de zinc car le décalage des bandes est moins important et il est moins résistant au photoblanchiment que ce dernier. Vu les faibles désaccords de maille entre CdSe et ZnSe (6,3%) et entre ZnSe et ZnS (4,6%) ainsi que l'alignement des bandes de CdSe, ZnSe et ZnS (Figure II-10), il est intéressant de combiner les avantages de ces deux matériaux (faible désaccord de maille avec CdSe pour ZnSe et bon confinement des électrons et des trous pour ZnS)

par la croissance d'une double coquille de ZnSe/ZnS sur les cœurs de CdSe [52, 53, 59]. On peut ainsi obtenir des NCs présentant des rendements quantiques de PL élevés.

CdS

De même que ZnSe, CdS a un faible désaccord de paramètre de maille avec CdSe (3,8%). Si l'on calcule la longueur de pénétration des électrons L_e et des trous L_t qui est proportionnelle à $(mV_0)^{-1/2}$ (où m est la masse effective de l'électron ou du trou dans la barrière et V_0 la différence entre les niveaux d'énergie du bas de la bande de conduction ou du haut de la bande de valence des matériaux cœur et coquille), on voit que le confinement est plus équilibré pour CdSe/ZnSe, $L_e \approx 0,55$ nm et $L_t \approx 0,50$ nm, que pour CdSe/CdS, $L_e \approx 0,80$ nm et $L_t \approx 0,35$ nm. Si l'on combine les avantages des coquilles de CdS (faible différence de paramètre de maille avec CdSe) et de ZnS (bon confinement des électrons et des trous), on peut, dans les systèmes à double coquille, obtenir également des rendements quantiques de PL élevés [52, 54].

Dans cette thèse, nous nous sommes donc intéressés à la croissance de **double coquilles de CdS/ZnS et ZnSe/ZnS**.

II.3.2 Précurseurs utilisés pour les coquilles

Les précurseurs utilisés pour la croissance de coquilles doivent satisfaire plusieurs critères. Premièrement, ils doivent être solubles dans un solvant organique afin de permettre une injection lente dans le milieu réactionnel, qui facilite la croissance d'une coquille homogène et évite la nucléation du matériau de coquille. Deuxièmement, ils doivent se décomposer à des températures relativement basses, typiquement inférieures à 230°C, de telle sorte que le risque de reprise de croissance des nanocristaux cœurs par maturation d'Ostwald entraînant un élargissement spectral soit minimisé. Enfin, les précurseurs destinés à être utilisés pour la préparation des NCs à grande échelle doivent être non toxiques, stables à l'air, faciles à manipuler et, si possible, disponibles commercialement et peu chers.

Suivant ces critères, le diéthylzinc, pyrophorique, utilisé dans la littérature pour la synthèse de coquilles de ZnSe et ZnS par voie colloïdale, a été remplacé pour la préparation de nanocristaux de ZnSe et de CdSe/ZnSe [21, 39, 60] par le stéarate de zinc ($ZnSt_2$) qui est disponible commercialement, peu cher (20 €/kg contre 2810 €/kg pour $ZnEt_2$), non toxique et non pyrophorique.

Le principal précurseur de cadmium dans la littérature est le diméthylcadmium, organométallique et pyrophorique. De même que le diéthylzinc l'a été par le stéarate de zinc, le diméthylcadmium peut probablement être remplacé par le stéarate de cadmium ($CdSt_2$), mais, pour ce qu'on en sait, cela n'a pas encore été fait pour la croissance de coquilles. En revanche, le $CdSt_2$ est utilisé pour la synthèse de nanocristaux cœurs de CdSe [61] et de CdS par voie solvothermale [62].

Les précurseurs organométalliques, tels que le diméthylcadmium, le diéthylzinc, ou encore le sulfure de bis(triméthylsilyl), sont très réactifs. Les deux premiers réagissent violemment au contact de l'air et les trois se décomposent thermiquement à des températures comprises entre 150 et 230°C [63, 64]. L'analyse

thermogravimétrie des stéarates de zinc et de cadmium (Figure II-11) révèle pour le premier une perte de masse de 85% à 387°C et, pour le second, une perte de masse de 79% à 347°C. Cette perte de masse correspond dans les deux cas à la masse des parties organiques des molécules, les ligands stéarate. Il est intéressant de remarquer que les stéarates se dégradent à plus haute température quand ils sont liés au Zn ou au Cd que dans le cas de l'acide stéarique seul (Figure II-5 b, dégradation à 248°C). La réactivité des stéarates de Zn et de Cd est moindre par rapport aux précurseurs précédemment utilisés, permettant un meilleur contrôle de la réaction. Leurs températures de décomposition peuvent paraître élevées, cependant elles sont abaissées par la réaction.

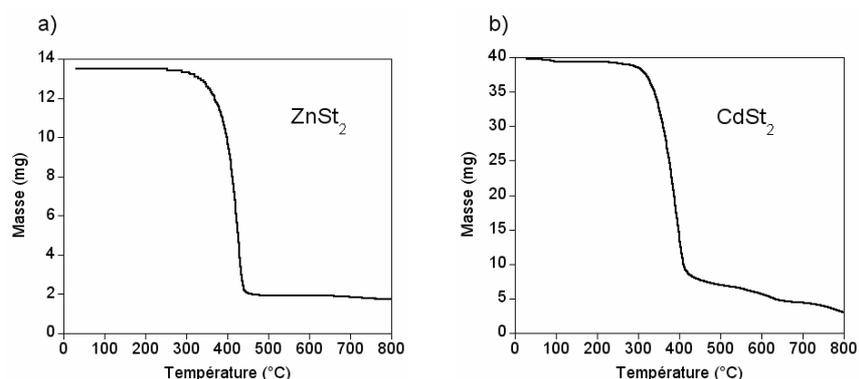


Figure II-11: a) ATG du stéarate de zinc ; b) ATG du stéarate de cadmium

En ce qui concerne le précurseur de sélénium, les plus courants sont le sélénure de trioctylphosphine et le sélénure de tributylphosphine. Compte tenu du fait que le TBP-Se est pyrophorique et en vue de l'augmentation de l'échelle de synthèse, nous avons, comme pour la synthèse des nanocristaux cœurs, décidé d'utiliser le TOP-Se pour la croissance de coquilles.

Pour le précurseur de soufre, le remplacement du (TMS)₂S, précurseur le plus utilisé, toxique, cher (11000 €/kg) et très malodorant, a posé quelques problèmes. Contrairement au cas du sélénium élémentaire, le soufre élémentaire dissout dans la TOP, n'est pas assez réactif à cause des fortes interactions phosphore-soufre. L'énergie de liaison P-S est en effet de 346 kJ/mol alors que l'énergie de liaison P-Se est 303 kJ/mol [65]. Plusieurs méthodes pour la préparation de nanocristaux de sulfure de métal, y compris ZnS, utilisant le soufre dissout dans l'octadécène, ont été décrites dans la littérature [39, 66]. Cependant, des températures de réaction entre 320 et 340°C sont alors nécessaires, incompatibles avec la croissance d'une coquille sur des nanocristaux cœurs. Une exception est l'utilisation par Peng & al. de soufre dissout à chaud dans l'octadécène pour la croissance de coquille de CdS sur des cœurs de CdSe à 240°C [51], néanmoins la concentration de la solution est alors très faible (0,04 M). Afin de pallier ces difficultés, nous avons développé des précurseurs non pyrophoriques et simples à utiliser, l'éthylxanthate de zinc pour ZnS et l'éthylxanthate de cadmium pour CdS. Ce choix et les propriétés de ces précurseurs sont détaillés dans le paragraphe suivant.

II.3.3 De nouveaux précurseurs pour la synthèse des coquilles de CdS et ZnS : les xanthates

II.3.3.1 Motivations du choix des xanthates

Nous avons choisi d'utiliser les xanthates (éthylxanthates de zinc et de cadmium, notés respectivement $\text{Zn}(\text{EX})_2$ et $\text{Cd}(\text{EX})_2$) comme précurseurs pour la synthèse de coquilles car ces molécules contiennent à la fois le cation et l'anion du matériau de coquille (Figure II-13). On peut ainsi n'utiliser qu'un seul précurseur pour la synthèse (précurseur monomoléculaire). Comme ce précurseur contient 4 atomes de S pour 1 de Zn ou de Cd, on peut équilibrer le rapport cation/anion en ajoutant du stéarate de zinc ou de cadmium respectivement. Ces précurseurs ont déjà démontré leur potentiel pour la formation d'une part de nanocristaux de CdS [36, 67-69], ZnS [70] et $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ [71] par différentes méthodes et d'autre part pour la croissance de coquilles de ZnS par voie sonochimique [72]. Enfin, ils sont stables à l'air et se décomposent à des températures appropriées pour la synthèse de coquilles (168°C pour $\text{Cd}(\text{EX})_2$ et 149°C pour $\text{Zn}(\text{EX})_2$). L'analyse thermogravimétrique de l'éthylxanthate de zinc (Figure II-12 a) révèle en effet une perte de masse à 149°C représentant 61% de la masse initiale. La masse restante correspond à un produit de formule hypothétique ZnS_2 . De même, l'ATG de $\text{Cd}(\text{EX})_2$ (Figure II-12 b) témoigne d'une perte de 58% de la masse initiale à 158°C, la masse restante correspondant hypothétiquement à un produit de formule CdS_2 .

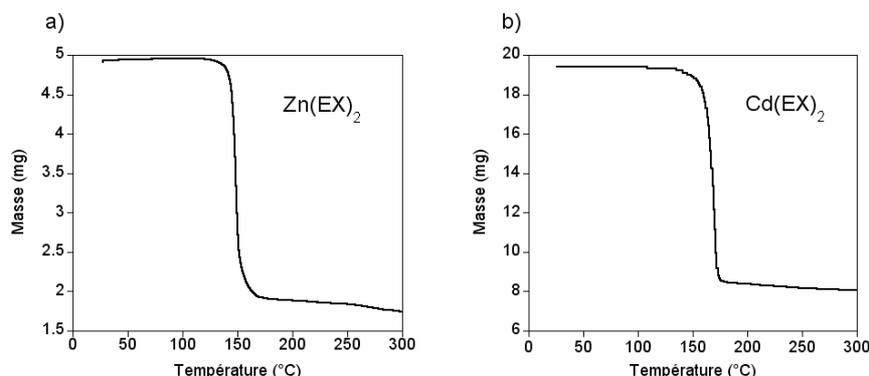


Figure II-12 : a) ATG de l'éthylxanthate de zinc ; b) ATG de l'éthylxanthate de cadmium

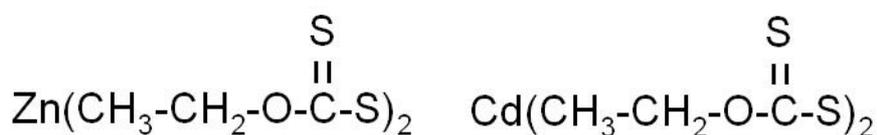


Figure II-13 : Formules de l'éthylxanthate de zinc et de l'éthylxanthate de cadmium

II.3.3.2 Synthèse des xanthates

L'éthylxanthate de zinc et l'éthylxanthate de cadmium ne sont pas des produits commerciaux. Nous les avons donc synthétisés selon la méthode décrite respectivement par Ikeda & al. [73] et par Iimura & al [74]. Le détail de la synthèse se

trouve dans la partie expérimentale et la réaction est notée ci-dessous pour l'éthylxanthate de zinc (Équation II-7). Cela se passe de la même façon pour la synthèse de l'éthylxanthate de cadmium. Cette synthèse est simple à réaliser. Le produit est obtenu avec un bon rendement par une réaction en une étape dans l'eau entre le chlorure de zinc ou de cadmium et l'éthylxanthogénate de potassium. Il précipite, puis est récupéré par filtration et lavé avec de l'eau avant d'être séché sous vide. Ce protocole est facile à mettre en œuvre même à grande échelle, c'est pourquoi nous avons décidé d'utiliser ces réactifs même s'ils ne sont pas commerciaux. De plus, les produits de départ sont peu chers (159 €/kg pour l'éthylxanthogénate de potassium, 72 €/kg pour ZnCl_2 et 500 €/kg pour CdCl_2), ce qui donne un prix de 264 €/kg pour Zn(EX)_2 et 486 €/kg pour Cd(EX)_2 en tenant compte des rendements de réaction. Le Zn(EX)_2 et le Cd(EX)_2 sont solubles dans des bases de Lewis comme les phosphines tertiaires.



Équation II-7 : Réaction mise en jeu pour la synthèse de l'éthylxanthate de zinc

II.3.3.3 Choix du solvant

Le choix du solvant est très important. En effet, il est le composé majoritaire dans le milieu réactionnel et représente la plus grosse part du budget des réactifs. Des questions environnementales se posent également car il est éliminé lors de la purification des NCs et doit ensuite être traité.

Dans la littérature, les solvants utilisés pour la croissance de coquilles sont le plus souvent des solvants coordinants comme le TOPO [21, 24, 42, 44, 46, 47, 49, 52, 53, 55]. De même, les solvants utilisés pour dissoudre les précurseurs de cadmium, zinc et soufre sont en général la TOP ou la TBP [24, 44, 49, 52, 55], sensibles à l'air. Une exception est la synthèse de CdSe/CdS par Li et al qui utilisent comme précurseurs de cadmium et de soufre respectivement l'oxyde de cadmium dissout dans l'acide oléique et l'ODE et le soufre dissout dans l'ODE [51] et comme solvant un mélange d'ODE et d'octadécylamine (solide à température ambiante).

Nous avons choisi de faire la synthèse uniquement dans l'ODE ou un mélange d'ODE et d'oléylamine : comme cela a déjà été remarqué ce sont des solvants stables à l'air, liquides à température ambiante, peu chers et non nocifs. En ce qui concerne les solvants pour les précurseurs, sauf pour le sélénium pour lequel nous utilisons le TOP-Se, nous pouvons nous servir de dioctylamine ou d'ODE. La dioctylamine solubilise l'éthylxanthate de zinc, l'éthylxanthate de cadmium et le stéarate de cadmium. Le stéarate de zinc reste sous forme de suspension dans tous les solvants testés, ce qui ne nuit pas à sa réactivité.

II.3.4 Synthèse des coquilles

Le dispositif expérimental pour la croissance de coquilles est similaire à celui utilisé pour la synthèse des nanocristaux cœurs. Les principales différences sont d'une part la température de synthèse qui se situe généralement entre 210 et 230°C, et d'autre part la vitesse d'injection qui est beaucoup plus lente. Ces dispositions sont nécessaires pour favoriser un dépôt épitaxial des composants de la coquille sur les cristaux et pour éviter la nucléation de germes en parallèle, comme expliqué Chapitre I § I.3. L'injection est effectuée à l'aide d'un pousse-seringue en 1 heure environ. Pour la croissance de doubles coquilles, on fait croître successivement une coquille puis l'autre.

La quantité injectée pour les coquilles est déterminée à partir de la taille du nanocristal cœur et du nombre de monocouches (MCs) de coquille qu'on veut faire croître à la surface du cœur. Le calcul est détaillé dans le Cadre II-2 ^[75] et les propriétés des matériaux de coquille nécessaires au calcul sont reportées dans le Tableau II-10. En général, on choisit de faire croître 1 ou 2 monocouches de la couche intermédiaire ZnSe ou CdS puis 3 ou 4 monocouches de ZnS afin de bien passiver la surface et d'obtenir une coquille assez épaisse pour éviter d'être transpercée par les porteurs de charge mais pas trop épaisse afin de ne pas diminuer l'efficacité de luminescence. En effet, dans la littérature, pour la croissance de doubles coquilles, il a été remarqué que le maximum d'efficacité de PL est obtenu pour des épaisseurs de 1 à 2 monocouches de coquille intermédiaire ^[52, 53]. Il a également été observé que l'efficacité de PL du système CdSe/ZnS est extrêmement dépendante de l'épaisseur de la coquille de ZnS ^[42] et qu'une augmentation de 2-3 monocouches de l'épaisseur de la coquille de ZnS peut être accompagnée d'une diminution du rendement quantique de luminescence ^[52], due à des défauts dans la coquille de ZnS qui sont source de recombinaisons non radiatives ^[42].

Calcul des quantités à injecter pour la croissance de la coquille

La quantité n_{NC} (mmol) de nanocristaux est calculée comme décrit dans le cadre II-1:

$$n_{NC} = C.V$$

Le volume d'une monocouche $V(1MC)$ ajoutée sur le cœur en m^3 est déterminé par l'équation suivante où R est le rayon du nanocristal cœur en nm et $1MC$ est l'épaisseur d'une monocouche du matériau de coquille en nm:

$$V(1MC) = (4/3.\pi.(R+1MC)^3 - 4/3.\pi.R^3).10^{-27}$$

Le nombre d'unités monomères de la monocouche (NUM_{1MC}) est alors calculé selon la formule suivante où ρ et M sont respectivement la masse volumique en kg/m^3 et la masse molaire en g/mol du matériau de coquille, et u est l'unité de masse atomique égale à $1,66.10^{-27}$ kg:

$$NUM_{1MC} = \rho . V(1MC) / (M.u)$$

La quantité de précurseurs du matériau de coquille à ajouter pour la monocouche n_{coq} en mmol est alors déduite par l'équation:

$$n_{coq} = NUM_{1MC} . n_{NC}$$

Ce calcul est ensuite répété pour chaque monocouche que l'on veut ajouter en prenant en compte l'augmentation du rayon au fur et à mesure de l'ajout et les paramètres ρ et M du nouveau matériau de coquille dans le cas de doubles ou multiples coquilles.

Cadre II-2 : Calcul des quantités à injecter pour la croissance de coquilles

Matériau	Masse molaire M (g/mol)	Masse volumique ρ (W) (kg/m ³)	Epaisseur d'une MC (nm)
CdSe	191,37	5810	0,35
ZnSe	144,37	5650	0,325
CdS	144,48	4820	0,35
ZnS	97,47	3980	0,31

Tableau II-10 : Propriétés des matériaux utilisés [76]

Nous avons utilisé deux modes opératoires pour la croissance de coquilles : l'introduction des précurseurs avant croissance combinée à un chauffage lent et l'introduction lente des précurseurs à haute température. Ces deux modes de croissance sont exposés dans les 2 paragraphes suivants.

II.3.4.1 Croissance d'une double coquille de ZnSe/ZnS par injection lente des précurseurs à chaud pour ZnSe et par introduction des précurseurs puis chauffage lent pour ZnS

Dans ce paragraphe, nous décrivons la croissance d'une double coquille de ZnSe/ZnS sur des NCs de 3,6 nm de diamètre. La coquille de ZnSe est faite par injection en 10 minutes à 225°C de 1,29 ml TOP-Se 0,08 M et 1,29 ml de ZnSt₂ dans l'ODE 0,08 M, ce qui correspond à 1 MC de ZnSe. Après croissance de la coquille de ZnSe, les quantités de précurseurs pour 4 MCs de ZnS (0,2 mmol de Zn(EX)₂ et 0,59 mmol de ZnSt₂) sont introduites dans le ballon et le milieu est maintenu à 225°C pendant 1h. L'évolution des spectres d'absorption et de photoluminescence au cours de cette croissance est montrée Figure II-14.

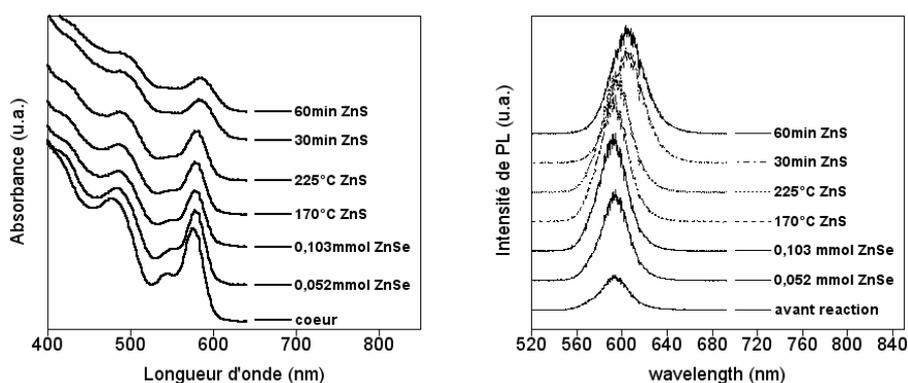


Figure II-14 : Evolution des spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{ex}=400$ nm) au cours de la croissance d'une double coquille de ZnSe (1MC) /ZnS (4MCs)

Comme attendu, la croissance de la coquille entraîne un déplacement vers le rouge des pics d'absorption et d'émission dû à la délocalisation partielle de l'exciton dans la coquille (cf Chapitre I § I.3). On observe aussi une augmentation de la largeur à mi-hauteur du pic d'émission, de 29,7 nm initialement à 34,7 nm à la fin de la croissance, ce qui indique une légère détérioration de la dispersion en taille au cours de la croissance de la coquille. Cette dégradation se reflète également dans la

moins bonne définition du pic excitonique à la fin de la réaction. Enfin, la croissance de la coquille a pour conséquence une forte amélioration de la luminescence qui est due à la passivation des états de surface par la coquille. Le rendement quantique passe ainsi d'une valeur comprise entre 5 et 10% pour le cœur à 47% pour ce système cœur/coquille.

Les photos MET des nanocristaux cœurs de CdSe de 3,6 nm et des mêmes cristaux après croissance d'une double coquille de ZnSe/ZnS au même grandissement sont présentées Figure II-15. Ces photos montrent bien que les NCs synthétisés sont sphériques et monodisperses. On voit aussi très nettement la différence de taille entre les cœurs et les cœurs/coquilles, qui mesurent 6,5 nm de diamètre en moyenne, soit une augmentation de diamètre de 2,9 nm, ce qui correspond à environ 1,5 nm en surface. Comme une monocouche a une épaisseur d'approximativement 0,3 nm, on peut en déduire que nous avons déposé 5 monocouches, 1 de ZnSe et 4 de ZnS, ce qui correspond à la quantité injectée (cf partie expérimentale).

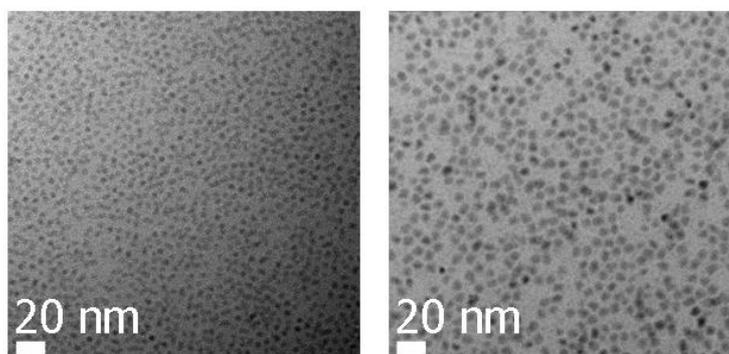


Figure II-15 : Photos MET-HR des cristaux cœurs CdSe de 3,6 nm de diamètre avant (à gauche) et après (à droite) croissance d'une coquille de ZnSe/ZnS au même grandissement

Sur le diffractogramme RX du cœur/coquille (Figure II-16), on retrouve les principaux pics correspondant à la structure wurtzite du cœur de CdSe (Figure II-6), cependant ils sont décalés vers les plus grands angles, ce qui reflète la compression de la maille de CdSe (le paramètre de maille a de CdSe wurtzite est en effet 4,30 Å alors que celui de ZnSe est 3,98 Å et celui de ZnS 3,81 Å). De plus, les réflexions (002), (110) et (112) de la coquille de ZnS sont décalées vers les plus faibles angles, ce qui indique une dilatation de la maille. Par rapport au diffractogramme RX des NCs cœur, le pic correspondant à la réflexion (002) s'est décalé et élargi vers les grands angles. Son intensité relative a augmenté, en effet cette raie est la plus intense pour le système cœur/coquille alors que ce n'était pas le cas pour le cœur. Ces différences sont probablement dues à la contribution des réflexions (002) de ZnSe et ZnS. Les raies (110) et (112) sont fortement décalées vers les grands angles, correspondant presque aux angles de la structure ZnS. Le déplacement à la fois des pics correspondant à CdSe et à ZnS corrobore ainsi ce que Talapin et al. décrivent sur les systèmes à double coquille, à savoir que la présence de la coquille intermédiaire ne réduit pas les contraintes interfaciales en introduisant des

dislocations dans la coquille extérieure de ZnS, mais apporte une transition progressive entre les paramètres de maille de CdSe et ZnS [52].

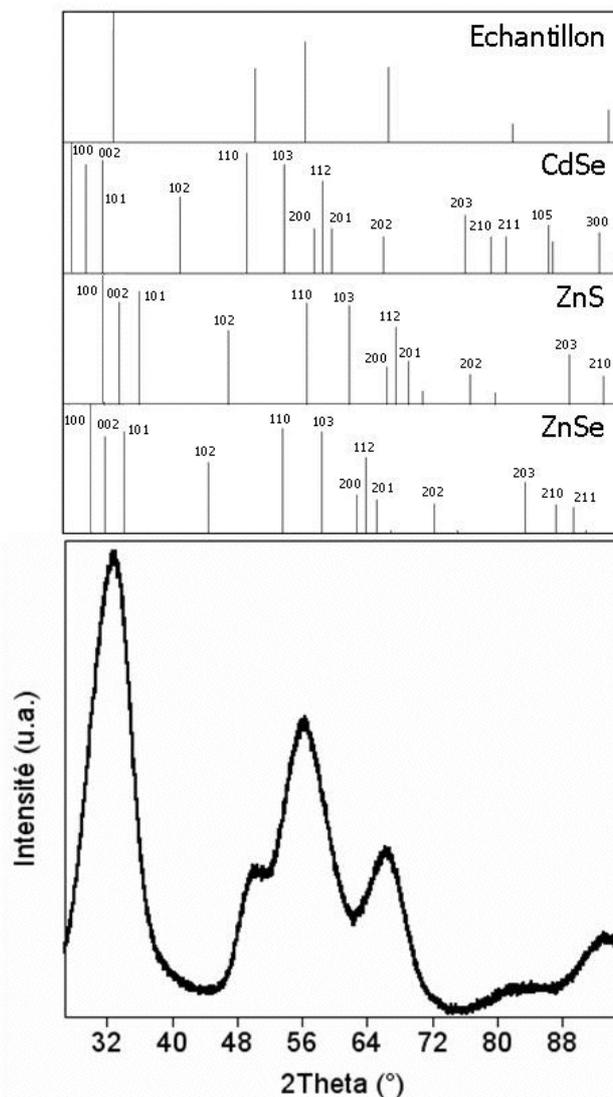


Figure II-16 : Diffractogramme RX des NCs cœur/coquille de CdSe/ZnSe/ZnS ($\lambda=1,789 \text{ \AA}$). Le spectre de diffraction de l'échantillon est comparé avec les positions des pics des structures wurtzite de CdSe (fichier JCPDS : 8-0459), ZnSe (fichier JCPDS : 80-0008) et ZnS (fichier JCPDS : 80-0007).

Toutes ces caractérisations tendent à prouver que l'on a bien fait croître une double coquille sur nos cœurs de CdSe par cette méthode.

II.3.4.2 Croissance d'une double coquille de CdS/ZnS par introduction lente des précurseurs à chaud pour les deux coquilles

Dans ce paragraphe nous exposons les résultats obtenus lors de la croissance d'une double coquille de CdS/ZnS sur des NCs de CdSe de 4,6 nm de diamètre. Cette fois les précurseurs sont injectés lentement à 220°C pour les 2 types de coquilles. Pour la coquille de CdS, 1 MC, 0,01 mmol de Cd(EX)₂ dans de la TOP (0,08 M) et

0,03 mmol de CdSt₂ dans de l'ODE (0,08 M également) sont introduits dans le milieu contenant les NCs en 20 minutes. La coquille de ZnS (3 MCs) est faite par injection en 1h d'un mélange de concentration 0,08 M de 0,06 mmol de Zn(EX)₂ dans la TOP et 0,17 mmol de ZnSt₂ dans l'ODE.

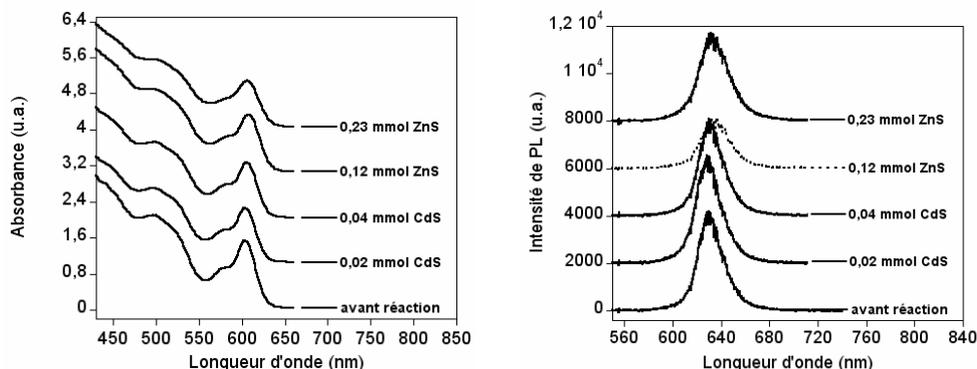


Figure II-17 : Evolution des spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{\text{ex}}=400$ nm) au cours de la croissance d'une double coquille de CdS (1MC)/ZnS (3MCs)

L'évolution des spectres d'absorption et de PL lors de la croissance de la double coquille de CdS/ZnS (Figure II-17) est similaire à ce qui est décrit pour la double coquille de ZnSe/ZnS dans le paragraphe précédent. Cependant, la FWHM du pic de PL passe de 25 à 27 nm au cours de la croissance de la double coquille, ce qui constitue une dispersion en taille plus faible et une dégradation de cette dispersion moins importante.

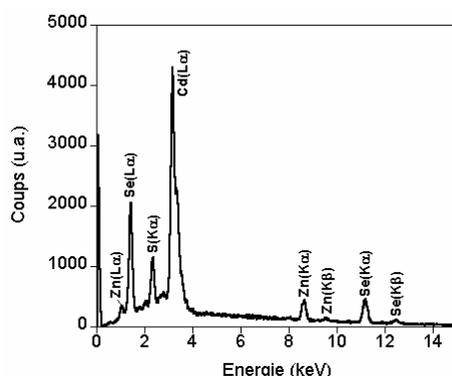


Figure II-18 : Spectre EDX des nanocristaux de CdSe/CdS/ZnS obtenus

Le spectre d'analyse dispersive en énergie (en anglais Energy Dispersive X-Ray Spectrometry, noté par la suite EDX) du cœur/double coquille obtenu est présenté Figure II-18. La composition théorique est calculée en déterminant le Nombre d'Unités Monomères (NUM) (comme décrit dans le Cadre II-2) du cœur puis de chaque coquille et en normalisant les valeurs obtenues. Par exemple, pour cet échantillon :

- le cœur de CdSe a un rayon de 4,6 nm et donc un NUM de 932
- la coquille de CdS (1MC) a une épaisseur de 0,3 nm et un NUM de 455
- la coquille de ZnS a une épaisseur de 0,9 nm (3MCs) et un NUM de 2420.

Les pourcentages théoriques des éléments sont donc : 31,8% de Zn, 12,2% de Se, 18,2% de Cd et 37,8% de S. La composition de l'échantillon déterminée par EDX est 22,5% de Zn, 23,9% de Se, 29,4% de Cd et 24,2% de S. L'analyse EDX confirme la présence des coquilles de CdS et ZnS, par l'augmentation de la quantité de Cd par rapport au Se et par la présence de Zn et de S.

De même que pour l'échantillon de CdSe/ZnSe/ZnS, le diffractogramme rayons X des NCs de CdSe/CdS/ZnS (Figure II-19) possède les pics principaux de la structure wurtzite de CdSe. Par rapport au spectre de CdSe cœur, les pics sont décalés vers les plus grands angles, et ils sont déplacés vers les plus petits angles par rapport à la structure ZnS wurtzite. Le pic correspondant à la réflexion (002) est légèrement asymétrique vers les grands angles et son intensité relative par rapport aux autres raies a augmenté, probablement à cause de la contribution des structures CdS et ZnS.

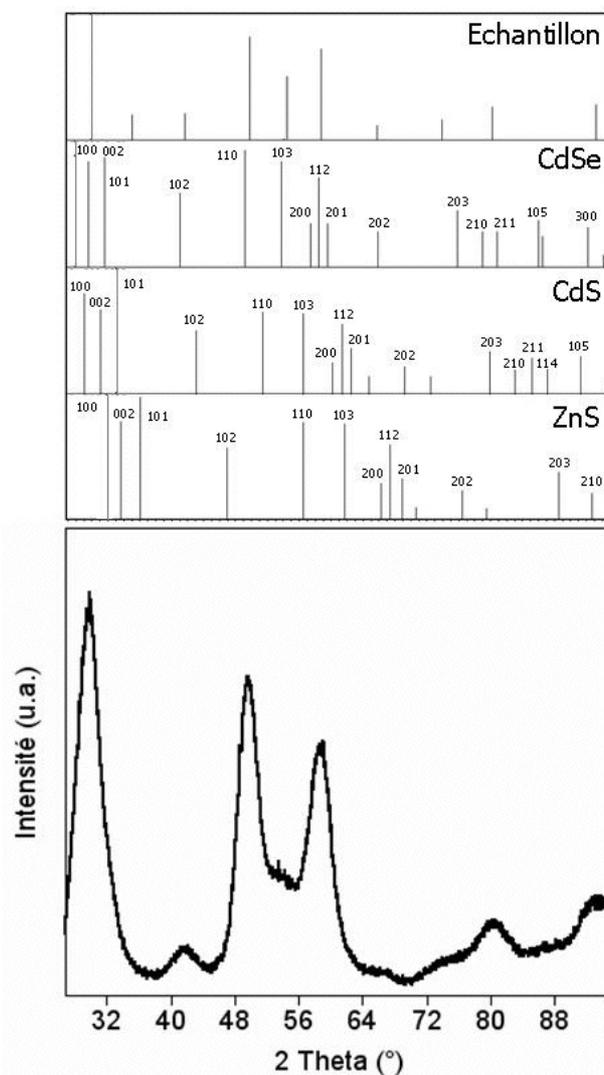


Figure II-19: Diffractogramme RX des NCs de CdSe/CdS/ZnS ($\lambda=1,789 \text{ \AA}$). Le spectre de diffraction de l'échantillon est comparé avec les positions des pics des structures wurtzite de CdSe (fichier JCPDS : 8-0459), CdS (fichier JCPDS : 80-0006) et ZnS (fichier JCPDS : 80-0007).

La Figure II-20 a, b et c montre des photos MET de cœurs de CdSe de 4,6 nm de diamètre et du cœur/coquille CdSe/CdS(1MC)/ZnS(3MCs) correspondant. La Figure II-20 d, e et f présente l'évolution de la taille des NCs au cours de la croissance. On observe bien une différence de taille entre les NCs cœur, cœur/simple coquille et cœur/double coquille. La taille mesurée pour le cœur/coquille est 6,9 nm, soit une augmentation de diamètre de 2,3 nm entre le cœur et le cœur/double coquille, ce qui correspond à environ 1,2 nm en surface. On peut en déduire que nous avons déposé 4 monocouches, 1 de CdS et 3 de ZnS, ce qui est équivalent à la quantité injectée (cf partie expérimentale).

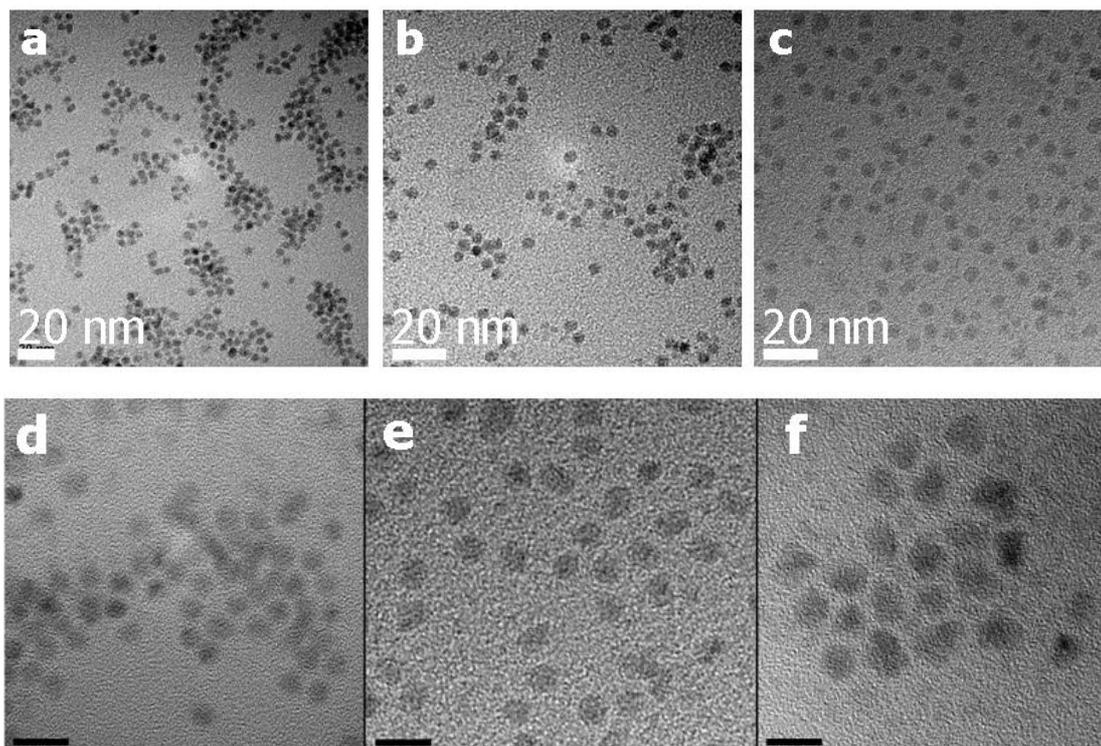


Figure II-20 : Photos MET-HR. **a) et b)** cristaux cœurs CdSe de 4,6 nm de diamètre à différents grossissements ; **c)** cristaux CdSe/CdS/ZnS au même grossissement que **b)** ; **d)** cœur de CdSe ; **e)** CdSe/CdS ; **f)** CdSe/CdS/ZnS. La barre d'échelle représente 10 nm pour d, e et f.

Ces caractérisations démontrent que, par injection à chaud des précurseurs pour les 2 coquilles, nous avons fait croître une double coquille de CdS/ZnS sur des NCs de CdSe. L'avantage de la double coquille de CdS/ZnS par rapport à la double coquille de ZnSe/ZnS est que les précurseurs sont tous stables à l'air. Ainsi, l'emploi de la TOP peut être évité. Nous avons constaté que les deux modes utilisés pour la croissance de la coquille fonctionnent, cependant l'ajout des précurseurs de coquille suivi d'un chauffage lent conduit à un élargissement de la dispersion en taille plus important, c'est pourquoi pour les autres types de nanocristaux, nous n'utiliserons que l'injection lente à chaud.

II.3.4.3 Obtention de 3 tailles de nanocristaux cœur/double coquille

Nous avons fait croître par la méthode exposée dans le paragraphe précédent une double coquille de CdS/ZnS sur les 3 tailles de nanocristaux obtenues dans la partie II.2. Les spectres d'absorption et de PL des 3 tailles de NCs cœur/double coquille produites sont présentés Figure II-21. Les pics excitoniques sont bien définis et les raies d'émission sont fines et assez bien séparées pour permettre la détection de chaque raie. Les 3 tailles de nanocristaux cœur/ double coquille monodisperses obtenues ont des rendements quantiques de respectivement 53, 61 et 40% de la plus petite à la plus grande taille. Le prix du gramme de Cd(EX)₂ et Zn(EX)₂ est respectivement 23 et 46 fois inférieur à celui du (TMS)₂S.

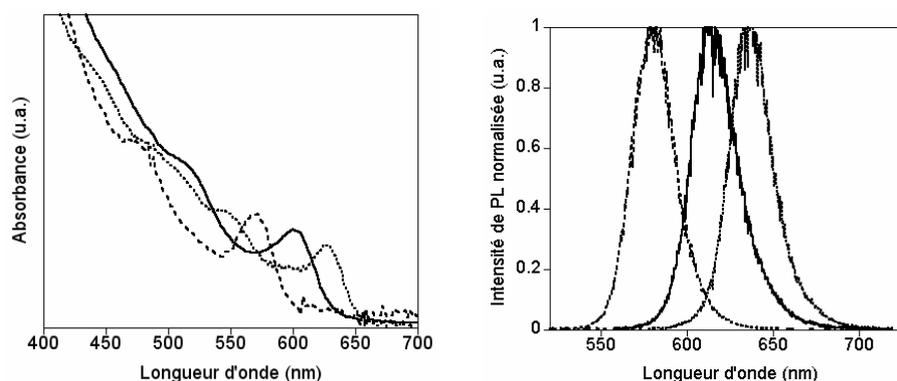


Figure II-21 : Spectres absorption et PL ($\lambda_{\text{ex}}=400$ nm) des 3 tailles de cœur/coquille obtenues

Pour l'exposition Art Science qui a eu lieu à Grenoble du 14 au 26 novembre 2006, les NCs synthétisés émettant dans le rouge ont été incorporés dans du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et déposés dans les pièces d'un jeu d'échec faites spécialement en verre, de même que des NCs de CdSe/CdS/ZnS émettant dans le vert produits en solvant coordinant. Le jeu d'échecs résultant est présenté Figure II-22. Le fait que les NCs gardent leur fluorescence après incorporation dans le PMMA est une preuve de leur stabilité.



Figure II-22 : Jeu d'échecs où 2 tailles de NCs de CdSe/CdS/ZnS ont été incorporées dans du PMMA puis déposées à l'intérieur de pièces d'échec en verre. La photo présente l'échiquier obtenu éclairé par une lampe UV ($\lambda_{\text{ex}}=380$ nm).

II.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit l'étude de la synthèse de nanocristaux cœurs de CdSe et de la croissance sur ces cœurs de coquilles de ZnSe/ZnS et CdS/ZnS. Dans le but d'augmenter l'échelle de synthèse, nous avons pris un soin particulier dans le choix des précurseurs, stabilisants et solvants utilisés. Ils étaient en effet sélectionnés afin de répondre aux critères de faible coût, de non toxicité et de stabilité indispensables pour le transfert à plus grande échelle. Pour les cœurs, une adaptation de la synthèse en solvant non-coordinant développée par Peng & al. nous a permis d'obtenir 3 tailles de nanocristaux sphériques avec une bonne dispersion en taille ($\sigma < 10\%$) et un faible recouvrement des raies de PL. Le prix du gramme de NCs a ainsi été divisé par 3 par rapport à la synthèse à partir d'acides phosphoniques dans le système TOPO/HDA. En plus d'être plus économique, cette nouvelle synthèse est plus pratique que les méthodes utilisées auparavant. Cependant, il s'avère difficile de produire des nanocristaux ayant un diamètre inférieur à 3,4 nm tout en gardant un bon rendement de réaction.

En ce qui concerne les coquilles, nous avons choisi d'utiliser de nouveaux précurseurs monomoléculaires: l'éthylxanthate de zinc et l'éthylxanthate de cadmium. Leur coût au gramme est jusqu'à 46 fois inférieur à celui du $(\text{TMS})_2\text{S}$. La croissance de coquilles peut se faire en introduisant les précurseurs dans le milieu et en chauffant ou en procédant à une injection lente à température modérée. La deuxième méthode donne généralement des pics de PL plus étroits. On a ainsi pu obtenir des nanocristaux avec des rendements quantiques de luminescence allant jusqu'à 60% par une méthode transposable à plus grande échelle.

Partie expérimentale

Informations générales à tous les types de NCs

Réactifs

De manière générale, les réactifs qui ont été utilisés ont été achetés chez Aldrich ou Acros. Aucune purification intermédiaire n'a été faite. Les prix donnés dans ce manuscrit sont les tarifs en mai 2007 chez Sigma-Aldrich.

Caractérisations

La spectroscopie d'absorption UV-Visible est effectuée en solution dans des cuvettes en quartz d'épaisseur 0,4 cm sur un spectromètre HP 8452A (domaine spectral en longueur d'onde : 190–820 nm, résolution 2 nm). Les spectres de PL ont été mesurés en solution soit avec un spectrofluorimètre AvaSpec-2048-2 en utilisant une LED bleue à 400 nm pour l'excitation, soit avec un spectrofluorimètre Hitachi F-4500. Les mesures EDX ont été faites avec un SEM (Scanning Electron Microscope) JEOL JSM-840A équipé d'une sonde d'analyse dispersive en énergie Oxford Instruments. Les diffractogrammes RX ont été obtenus sur un appareil Philips X'Pert, utilisant une source de Co, à 50 kV et 35 mA. Les photos MET ont été prises sur un appareil de marque JEOL 4000EX opérant à 300 kV. L'analyse élémentaire a été effectuée par le Service Central d'Analyse du CNRS Vernaison. L'ATG a été réalisée sur un appareil de type SETARAM TG 92-12, dans un creuset en platine avec une rampe de température de 10 K/min sous azote.

Le RQ des NCs est déterminé selon la méthode décrite par Qu et Peng ^[13]. La mesure se fait par comparaison entre les NCs et un fluorophore organique, choisi de telle manière que son émission ait un recouvrement significatif avec celui des NCs. Les solutions de NCs et de fluorophore sont diluées de telle manière que leur densité optique à la longueur d'onde d'excitation ait la même valeur. De plus, l'absorbance au pic excitonique des NCs et au principal pic d'absorption du colorant organique doit avoir une valeur inférieure à 0,1 afin d'éviter une réabsorption significative. Le RQ de PL de l'échantillon de NCs est finalement obtenu par comparaison de l'aire de son pic d'émission avec celle du fluorophore organique, et multiplication de ce rapport par le RQ connu du colorant organique. L'erreur de la mesure est évaluée à environ 5%. Les fluorophores organiques utilisés dans cette thèse sont la Rhodamine 6G, la coumarine et la fluoescéine, qui ont respectivement un RQ de 95, 73 et 90%.

Synthèse des NCs

Le dispositif de synthèse est le même pour tous les types de NCs synthétisés et pour la croissance de coquille sur ces NCs (Figure II-23). Il est constitué d'un ballon tricol, équipé d'un réfrigérant et d'une sonde de température qui plonge dans le milieu. Le troisième col est utilisé pour l'injection des réactifs et les prélèvements.

Dans le cas de la croissance de coquilles, l'injection se fait à l'aide d'un pousse-seringue relié au ballon par un tube en téflon de 1 mm de diamètre traversant un septum de la taille du col. Le montage est connecté à une rampe à vide/argon par un Y au-dessus du réfrigérant, ce qui permet de travailler sous atmosphère contrôlée. Le chauffage se fait à l'aide d'un bain de sels fondus qui est un mélange de $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3/\text{NaNO}_2$ (respectivement 50/43/7% en poids).

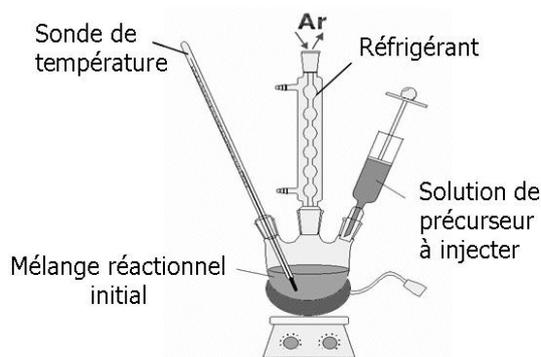


Figure II-23: Montage réactionnel utilisé pour la synthèse de tous les types de NCS présentés dans les Chapitres II à VI

Les propriétés optiques (taille, dispersion en taille) des NCs étant fonction du temps de réaction, l'évolution de la réaction est contrôlée par des prélèvements successifs de 200 μl du milieu réactionnel. Ces prélèvements sont dilués avec 400 μl de chloroforme afin d'arrêter la croissance des particules et d'avoir des concentrations appropriées pour les mesures de spectroscopie de PL. Pour chaque échantillon, les spectres d'absorption UV-visible et de PL sont réalisés. La réaction est arrêtée lorsque les spectres ne changent plus significativement ou lorsque le pic excitonique se dégrade, ou encore lorsque les pics d'émission deviennent plus larges. Cet arrêt se fait par le retrait du ballon du bain de sels fondus. Le mélange réactionnel refroidi est ensuite purifié par ajout de quelques ml d'un mélange $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3$ (1:1) puis d'un volume plus important d'acétone. Les quantités exactes pour chaque type de NCs seront données dans chaque chapitre. Les NCs sont ensuite redispersés dans l'hexane puis reprécipités par le même protocole que décrit précédemment. Pour les pesées, les NCs précipités sont séchés sous un flux d'argon.

Synthèse des cœurs de CdSe

Synthèse de nanocristaux de CdSe de 3,6 nm de diamètre

0,4 mmol de CdO, 10 mmol d'acide stéarique, 10 mmol d'oléylamine et 20 ml d'octadécène sont placés et mélangés à l'aide d'un barreau aimanté dans un ballon tricol de 100 ml équipé d'un condenseur. Le milieu est dégazé pendant 15 minutes sous vide primaire (10^{-1} mbar) à l'aide d'une rampe à vide, après quoi le montage est rempli d'argon et chauffé à 250°C. Le mélange est laissé à cette température jusqu'à ce qu'il devienne incolore, ce qui prend environ 3 minutes. Une solution contenant 5 ml de TOP-Se 0,4 M dilué avec 8,3 ml d'octadécène est injectée rapidement dans la

solution à haute température. On laisse le milieu à 250°C pendant 18 minutes puis la croissance est arrêtée par le retrait de la source de chaleur.

La purification est faite par ajout de 5 ml d'un mélange méthanol/chloroforme (1:1) puis de 50 ml d'acétone, le tout centrifugé 10 minutes à la vitesse de 4000 tours/min. Il ne faut pas attendre que le mélange soit revenu à température ambiante pour faire la purification car si c'est le cas l'acide stéarique qui n'a pas réagi précipite (son point de fusion est d'environ 70°C). Il est donc conseillé de procéder à la purification quand la température du mélange est d'environ 80°C. Si de l'acide stéarique précipite au cours de la purification, on peut le séparer des nanocristaux purifiés par ajout d'hexane et centrifugation. En effet, les nanocristaux sont solubles dans l'hexane alors que l'acide stéarique ne l'est pas. Après centrifugation, le surnageant est enlevé et les nanocristaux sont précipités au fond du flacon. On redisperse les cristaux dans l'hexane et on procède à un deuxième lavage par le même protocole que le premier, avec les mêmes volumes de solvants.

UV-Vis : 562 nm. PL : 584 nm (FWHM : 28,3 nm). Rendement: 95%. RQ : 7%.

Synthèse de nanocristaux de CdSe de 4,5 nm de diamètre

La synthèse se fait de la même façon que pour les nanocristaux de 3,6 nm de diamètre, sauf que les quantités sont 0,4 mmol de CdO, 10 mmol d'acide stéarique, 14 ml d'oléylamine et 9 ml d'octadécène. Le mélange à injecter est composé de 5 ml de TOP-Se 0,4 M, dilué avec 3,3 ml d'octadécène et 5 ml d'oléylamine.

UV-Vis : 594 nm. PL : 614 nm (FWHM : 27,5 nm). Rendement: 80%. RQ : 30%.

Synthèse de nanocristaux de CdSe de 6,1 nm de diamètre

La synthèse se fait selon le même protocole que pour les deux synthèses précédentes sauf que les quantités sont 0,8 mmol de CdO, 40 mmol d'acide stéarique et 5,3 ml d'octadécène. Le mélange à injecter est composé de 1 ml de TOP-Se 0,4 M dilué avec 1,7 ml d'octadécène. La température pour cette synthèse est de 300°C.

UV-Vis : 630 nm. PL : 643 nm (FWHM : 30 nm). Rendement: 60%. RQ: 2%.

Dans ces synthèses, l'oxyde de cadmium peut être remplacé par du stéarate de cadmium, en enlevant la quantité correspondante d'acide stéarique. Ceci évite l'étape de complexation du cadmium par l'acide stéarique et conduit à des NCs ayant des propriétés optiques similaires.

Synthèse des xanthates

Protocole de synthèse pour l'éthylxanthate de cadmium $Cd(C_2H_5OCS_2)_2$

1 g (0,005 mol) de chlorure de cadmium est dissout dans 20 ml d'eau distillée. On lui ajoute une solution de 1,6 g (0,01 mol) d'éthylxanthogénate de potassium dissout dans 20 ml d'eau distillée. Un précipité jaune pâle est ainsi formé, qu'on filtre, puis lave 3 fois avec 50 ml d'eau distillée et sèche sous vide.

Rendement 1,55 g (88%). Analyse élémentaire (%), expérimental (théorique): Cd, 32,45 (31,69); S, 37,25 (36,16); C, 20,31 (20,30); H, 2,75 (2,82); O, 7,24 (9,03). ATG : décomposition à 158°C.

Protocole de synthèse pour l'éthylxanthate de zinc $Zn(C_2H_5OCS_2)_2$

La synthèse se fait de la même façon que pour l'éthylxanthate de cadmium, sauf que le chlorure de cadmium est remplacé par du chlorure de zinc. Le précipité obtenu est blanc.

Rendement 1,15g (75%). Analyse élémentaire (%), expérimental (théorique): Zn, 22,89 (21,11); S, 43,04 (41,40); C, 23,15 (23,26); H, 3,10 (3,90); O, 7,82 (10,33). ATG : décomposition à 149°C.

Croissance des coquilles de ZnSe/ZnS et CdS/ZnS sur les cœurs de CdSe

Croissance de coquilles de ZnSe(1MC)/ZnS(4MCs) sur des cœurs de diamètre 3,6 nm

0,25 μ mol de nanocristaux de CdSe dans 1 ml d'hexane sont mises dans un ballon tricol avec 5 ml d'ODE et 5 ml d'oléylamine. Le milieu est dégazé pendant 15 à 30 minutes, entraînant l'évaporation de l'hexane. Pour la coquille de ZnSe, un mélange de 0,103 mmol de ZnSt₂ dans 1,29 ml d'ODE et 1,29 ml TOP-Se 0,08 M est injecté à l'aide d'un pousse-seringue en 10 minutes. Pour la coquille de ZnS, 0,2 mmol de Zn(EX)₂ et 0,59 mmol de ZnSt₂ sont introduites dans le ballon puis le milieu est mis à chauffer lentement jusqu'à 225°C et maintenu à cette température pendant 1h.

UV-Vis : 582 nm. PL : 605 nm (FWHM : 34,7 nm). RQ: 47%.

L'évolution des propriétés optiques des nanocristaux au cours de la croissance de la coquille est résumée dans le Tableau II-11.

	Ajout (mmol)	UV-Vis	PL	FWHM (nm)
<i>Cœur CdSe</i>	-	576	593	29,7
<i>ZnSe</i>	0,052	578	594	28,7
<i>ZnSe</i>	0,103	578	594	29,7
<i>ZnS</i>	0,79, chauffage 225 °C	580	596	31,7
<i>ZnS</i>	0,79, 1h à 225 °C	582	605	34,7

Tableau II-11 : Evolution des propriétés optiques des nanocristaux au cours de la croissance d'une coquille de ZnSe/ZnS

Croissance de coquilles de CdS(1MC)/ZnS(3MCs) sur des cœurs de diamètre 4,5 nm

0,06 μ mol de nanocristaux de CdSe dissoutes dans 1 ml d'hexane sont introduites dans un ballon tricol avec 5 ml d'ODE et 5 ml l'oléylamine. Le milieu est dégazé pendant 15 à 30 minutes. Pour la coquille de CdS, 0,01 mmol de Cd(EX)₂ dans 0,125 ml TOP + 0,03 mmol CdSt₂ dans 0,375 ml ODE sont injectées à l'aide d'un pousse-seringue en 20 minutes dans le milieu. Pour la coquille de ZnS, 0,04 mmol de Zn(EX)₂ dans 0,75 ml TOP + 0,13 mmol ZnSt₂ dans 2,125 ml ODE sont introduites en 1h avec un pousse-seringue dans le milieu. La température pour la synthèse est 220°C.

UV-Vis : 608 nm. PL : 634 nm (FWHM : 27 nm). RQ: 58%.

L'évolution des propriétés optiques des nanocristaux au cours de la croissance de la coquille est résumée dans le Tableau II-12.

	Ajout (mmol)	UV-Vis	PL	FWHM (nm)
<i>Coeur CdSe</i>	-	603	625	25
<i>CdS</i>	0,02	605	630	25
<i>CdS</i>	0,04	605,5	631	25
<i>ZnS</i>	0,17	608	634	27

Tableau II-12 : Evolution des propriétés optiques des nanocristaux au cours de la croissance d'une coquille de CdS/ZnS

Bibliographie

- [1] Rossetti, R.; Nakahara, S.; Brus, L. E. **Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution** *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*(2), 1086-1088.
- [2] Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. **Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites** *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706-8715.
- [3] Peng, Z. A.; Peng, X. **Formation of High-Quality CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals Using CdO as Precursor** *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 183-184.
- [4] Yu, W.; Peng, X. **Formation of High Quality CdS and Other II-VI Semiconductor Nanocrystals in Noncoordinating Solvents: Tunable Reactivity of Monomers** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2368-2371.
- [5] Pillet, M. **Les Plans d'Expériences par la Méthode Taguchi**. Les Editions d'Organisation.
- [6] Synoradzki, L.; Janczewski, D.; Wlostowski, M. **Optimisation of Ethyl(2-phthalimidoethoxy)acetate Synthesis with the Aid of DOE** *Org. Process Res. Dev.* **2005**, *9*(1), 18-22.
- [7] Alimardanov, A. R.; Barrila, M. T.; Busch, F. R.; Carey, J. J.; Couturier, M. A.; Cui, C. **Use of DOE for Rapid Development of a Red-Al Reduction Process for the Synthesis of 3,4-Isopropylidenedioxypyrrolidine Hydrotosylate** *Org. Process Res. Dev.* **2004**, *8*(6), 834-837.
- [8] Kukovecz, A.; Méhn, D.; Nemes-Nagy, E.; Szabó, R.; Kiricsi, I. **Optimization of CCVD synthesis conditions for single-wall carbon nanotubes by statistical design of experiments (DoE)** *Carbon* **2005**, *43*(14), 2842-2849.
- [9] Kim, K. D.; Kim, S. H.; Kim, H. T. **Applying the Taguchi method to the optimization for the synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis of TEOT in micelles** *Colloids Surf. A* **2005**, *254*, 99-105.
- [10] Kim, K. D.; Han, D. N.; Dim, H. T. **Optimization of experimental conditions based on the Taguchi robust design for the formation of nano-sized silver particles by chemical reduction method** *Chem. Eng. J.* **2004**, *104*, 55-61.
- [11] Goupy, J. **Plans d'Expériences** *Techniques de l'Ingénieur*, PE 230-1; PE230-26.
- [12] Yu, W. W.; Qu, L.; Guo, W.; Peng, X. **Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals** *Chem. Mater.* **2003**, *15*(14), 2854-2860.
- [13] Qu, L.; Peng, X. **Control of Photoluminescence Properties of CdSe Nanocrystals in Growth** *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2049-2055.
- [14] Empedocles, S. A.; Bawendi, M. G. **Influence of Spectral Diffusion on the Line Shapes of Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots** *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*(11), 1826-1830.
- [15] Empedocles, S.A.; Norris, D.J.; Bawendi, M.G. **Photoluminescence Spectroscopy of Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots** *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*(18), 3873-3876.
- [16] Norris, D.J.; Efros, A.L.; Rosen, M.; Bawendi, M.G. **Size Dependence of Exciton Fine Structure in CdSe Quantum Dots** *Phys. Rev. B* **1996**, *53*(24), 16347-16354.

- [17] Hess, H.F.; Betzig, E.; Harris, T.D.; Pfeiffer, L.N.; West, K.W. **Near-Field Spectroscopy of the Quantum Constituents of a Luminescent System** *Science* **1994**, *264*, 1740-1745.
- [18] Gammon, D.; Snow, E.; Katzer, D. **Excited-State Spectroscopy of Excitons in Single Quantum Dots** *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67(16)*, 2391-2393.
- [19] Yang, Y. A.; Wu, H.; Williams, K. R.; Cao, Y. C. **Synthesis of CdSe and CdTe Nanocrystals without Precursor Injection** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44(41)*, 6712-6715.
- [20] Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. **Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine-Trioctylphosphine Oxide-Trioctylphosphine Mixture** *Nano Lett.* **2001**, *1(4)*, 207-211.
- [21] Reiss, P.; Bleuse, J.; Pron, A. **Highly Luminescent CdSe/ZnSe Core/Shell Nanocrystals of Low Size Dispersion** *Nano Lett.* **2002**, *2(7)*, 781-784.
- [22] Nose, K.; Fujita, H.; Omata, T.; Otsuka-Yao-Matsuo, S.; Nakamura, H.; Maeda, H. **Chemical Role of Amines in the Colloidal Synthesis of CdSe Quantum Dots and their Luminescence Properties** *J. Lumin.* **2007**, *126(1)*, 21-26.
- [23] Talapin, D. V.; Haubold, S.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. **A Novel Organometallic Synthesis of Highly Luminescent CdTe Nanocrystals** *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105(12)*, 2260-2263.
- [24] Peng, X.; Schlamp, M. C.; Kadavanich, A. V.; Alivisatos, A. P. **Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility** *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119(30)*, 7019-7029.
- [25] Norris, D. J.; Yao, N.; Charnock, F. T.; Kennedy, T. A. **High-Quality Manganese-Doped ZnSe Nanocrystals** *Nano Lett.* **2001**, *1(1)*, 3-7.
- [26] Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. **Bright UV-Blue Luminescent Colloidal ZnSe Nanocrystals** *J. Phys. Chem. B.* **1998**, *102(19)*, 3655-3657.
- [27] Shukla, N.; Liu, C.; Jones, P. M.; Weller, D. **FTIR Study of Surfactant Bonding to FePt Nanoparticles** *J. Magn. Magn. Mater.* **2003**, *266(1-2)*, 178-184.
- [28] Jasieniak, J.; Bullen, C.; van Embden, J.; Mulvaney, P. **Phosphine-Free Synthesis of CdSe Nanocrystals** *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109(44)*, 20665 - 20668.
- [29] Qu, L.; Peng, Z. A.; Peng, X. **Alternative Routes toward High Quality CdSe Nanocrystals** *Nano Lett.* **2001**, *1(6)*, 333-337.
- [30] Battaglia, D.; Peng, X. **Formation of High Quality InP and InAs Nanocrystals in a Noncoordinating Solvent** *Nano Lett.* **2002**, *2(9)*, 1027-1030.
- [31] Goupy, J. **Modélisation par les Plans d'Expériences** *Techniques de l'Ingénieur*, R275-1 - R275-23.
- [32] de Mello Donega, C.; Hickey, S. G.; Wuister, S. F.; Vanmaekelbergh, D.; Meijerink, A. **Single-Step Synthesis to Control the Photoluminescence Quantum Yield and Size Dispersion of CdSe Nanocrystals** *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107(2)*, 489-496.
- [33] Zezza, F.; Comparelli, R.; Striccoli, M.; Curri, M.L.; Tommasi, R.; Agostiano, A.; Della Monica M. **High Quality CdS Nanocrystals: Surface Effects** *Synth. Met.* **2003**, *139*, 597-600.
- [34] Tamborra, M.; Striccoli, M.; Comparelli, R., Curri, M. L.; Petrella, A.; Agostiano, A. **Optical Properties of Hybrid Composites Based on Highly Luminescent CdS Nanocrystals in Polymer** *Nanotechnology* **2004**, *15*, S240-S244.

- [35] Protière, M.; Reiss, P. **Facile Synthesis of Monodisperse ZnS Capped CdS Nanocrystals Exhibiting Efficient Blue Emission** *Nanoscale Res. Lett.* **2006**, *1*, 62-67.
- [36] Nair, P. S.; Radhakrishnan, T.; Revaprasadu, N.; Kolawole, G.; O'Brien, P. **Cadmium ethylxanthate: A novel single-source precursor for the preparation of CdS nanoparticles** *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2722-2725.
- [37] Zhong, X.; Feng, Y.; Zhang, Y. **Facile and Reproducible Synthesis of Red-Emitting CdSe Nanocrystals in Amine with Long-Term Fixation of Particle Size and Size Distribution** *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111(2)*, 526-531.
- [38] Munro, A. M.; Jen-La Plante, I.; Ng, M. S.; Ginger, D. S. **Quantitative Study of the Effects of Surface Ligand Concentration on CdSe Nanocrystal Photoluminescence** *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111(17)*, 6220-6227.
- [39] Li, L. S.; Pradhan, N.; Wang, Y.; Peng, X. **High Quality ZnSe and ZnS Nanocrystals Formed by Activating Zinc Carboxylate Precursors** *Nano Lett.* **2004**, *4(11)*, 2261-2264.
- [40] Yordanov, G. G.; Gicheva, G. D.; Bochev, B. H.; Dushkin, C. D.; Adachi, E. **The Effects of Temperature and Carboxylic Acid Ligand on the Growth of Nanocrystalline CdSe in a Hot Paraffin Matrix** *Colloids Surf., A* **2006**, *273(1-3)*, 10-15.
- [41] Bullen, C. R.; Mulvaney, P. **Nucleation and Growth Kinetics of CdSe Nanocrystals in Octadecene** *Nano Lett.* **2004**, *4(12)*, 2303-2307.
- [42] 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(46)*, 9463-9475.
- [43] Liu, H.; Owen, J. S.; Alivisatos, A. P. **Mechanistic Study of Precursor Evolution in Colloidal Group II-VI Semiconductor Nanocrystal Synthesis** *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129(2)*, 305-312.
- [44] Mekis, I.; Talapin, D. V.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. **One-Pot Synthesis of Highly Luminescent CdSe/CdS Core-Shell Nanocrystals via Organometallic and "Greener" Chemical Approaches** *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107(30)*, 7454-7462.
- [45] Reiss, P.; Carayon, S.; Bleuse, J. **Large Fluorescence Quantum Yield and Low Size Dispersion from CdSe/ZnSe Core/Shell Nanocrystals** *Physica E* **2003**, *17*, 95-96.
- [46] Lee, Y. J.; Kim, T. G.; Sung, Y. M. **Lattice Distortion and Luminescence of CdSe/ZnSe Nanocrystals** *Nanotechnology* **2006**, *17*, 3539-3542.
- [47] Huang, G. W.; Chen, C. Y.; Wu, K. C.; Ahmed, M. O.; Chou, P. T. **One-pot Synthesis and Characterization of High-Quality CdSe/ZnX (X=S, Se) Nanocrystals via the CdO Precursor** *J. Cryst. Growth* **2004**, *265*, 250-259.
- [48] Danek, M.; Jensen, K. F.; Murray, C. B.; Bawendi, M. G. **Synthesis of Luminescent Thin-Film CdSe/ZnSe Quantum Dot Composites Using CdSe Quantum Dots Passivated with an Overlayer of ZnSe** *Chem. Mater.* **1996**, *8(1)*, 173-180.
- [49] Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. **Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals** *J. Phys. Chem.* **1996**, *100(2)*, 468-471.
- [50] Revaprasadu, N.; Malik, M. A.; O'Brien, P.; Wakefield, G. **A Simple Route to Synthesise Nanodimensional CdSe-CdS Core-Shell Structures from Single Molecule Precursors** *Chem. Commun.* **1999**, *16*, 1573-1574.
- [51] Li, J. J.; Wang, Y. A.; Guo, W.; Keay, J. C.; Mishima, T. D.; Johnson, M. B.; Peng, X. **Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse CdSe/CdS**

- Core/Shell Nanocrystals Using Air-Stable Reagents via Successive Ion Layer Adsorption and Reaction** *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125(41)*, 12567-12575.
- [52] Talapin, D. V.; Mekis, I.; Gotzinger, S.; Kornowski, A.; Benson, O.; Weller, H. **CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS Core-Shell-Shell Nanocrystals** *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108(49)*, 18826-18831.
- [53] Reiss, P.; Carayon, S.; Bleuse, J.; Pron, A. **Low Polydispersity Core/Shell Nanocrystals of CdSe/ZnSe and CdSe/ZnSe/ZnS Type: Preparation and Optical Studies** *Synth. Met.* **2003**, *139*, 649-652.
- [54] Jun, S.; Jang, E.; Lim, J.E. **Synthesis of Multi-Shell Nanocrystals by a Single Step Coating Process** *Nanotechnology* **2006**, *17*, 3892-3896.
- [55] Xie, R.; Kolb, U.; Li, J.; Basche, T.; Mews, A. **Synthesis and Characterization of Highly Luminescent CdSe-Core CdS/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/ZnS Multishell Nanocrystals** *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127(20)*, 7480-7488.
- [56] Wei, S.H.; Zhang, S.B.; Zunger, A. **First-Principles Calculation of Band Offsets, Optical Bowings, and Defects in CdS, CdSe, CdTe, and Their Alloys** *J. Appl. Phys.* **2000**, *87(3)*, 1304-1311.
- [57] Wei, S.H.; Zunger, A. **Calculated Natural Band Offsets of all II–VI and III–V Semiconductors: Chemical Trends and the Role of Cation d Orbitals** *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72(16)*, 2011-2013.
- [58] Kozlovsky, V.I.; Sadofyev, Y.G.; Litvinov, V.G. **Band Alignment in ZnCdTe/ZnTe and ZnCdSe/ZnSe SQW Structures Grown on GaAs(100) by MBE** *Nanotechnology* **2000**, *11*, 241-245.
- [59] Bleuse, J.; Carayon, S.; Reiss, P. **Optical Properties of Core/Multishell CdSe/Zn(S,Se) Nanocrystals** *Physica E* **2004**, *21*, 331-335.
- [60] Reiss, P.; Quemard, G.; Carayon, S.; Bleuse, J.; Chandezon, C.; Pron, A. **Luminescent ZnSe Nanocrystals of High Color Purity** *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *84*, 10-13.
- [61] Teranishi, T.; Nishida, M.; Kanehara, M. **Size-Tuning and Optical Properties of High-Quality CdSe Nanoparticles Synthesized from Cadmium Stearate** *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1004-1005.
- [62] Gautam, U. K.; Seshardi, R.; Rao, C. N. R. **A Solvothermal Route to CdS Nanocrystals** *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *375*, 560-564.
- [63] Voronkov, M. G.; Maletina, E. A.; Roman, V. K.; Albanov, A. I. **Thermolysis of Bis(trimethylsilyl) Sulfate** *Russ. Chem. B+* **1982**, *31(4)*, 827-829.
- [64] Bhat, I. B.; Taskar, N. R.; Ghandhi, S. K. **On the Mechanism of Growth of CdTe by Organometallic Vapor-Phase Epitaxy** *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134(1)*, 195-198.
- [65] Uy, O.M.; Drowart, J. *Trans. Faraday Soc.* **1969**, *65*, 3221.
- [66] Joo, J.; Na, H. B.; Yu, T.; Yu, J. H.; Kim, Y. W.; Wu, F.; Zhang, J. Z.; Hyeon, T. **Generalized and Facile Synthesis of Semiconducting Metal Sulfide Nanocrystals** *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125(36)*, 11100-11105.
- [67] Li, Y.; Li, X.; Yang, C.; Li, Y. **Controlled Synthesis of CdS Nanorods and Hexagonal Nanocrystals** *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2641-2648.
- [68] Pradhan, N.; Efrima, S. **Single-Precursor, One-Pot Versatile Synthesis under near Ambient Conditions of Tunable, Single and Dual Band Fluorescing Metal Sulfide Nanoparticles** *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125(8)*, 2050-2051.
- [69] Nair, P. S.; Radhakrishnan, T.; Revaprasadu, N.; O'Brien, P. **Some Effects of Single Molecules Precursors on the Synthesis of US Nanoparticles** *Mater. Sci. Tech.* **2005**, *21(2)*, 237-242.

- [70] Li, Y.; Li, X.; Yang, C.; Li, Y. **Ligand-Controlling Synthesis and Ordered Assembly of ZnS Nanorods and Nanodots** *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16002-16011.
- [71] Li, Y. C.; Ye, M. F.; Yang, C. H.; Li, X. H.; Li, Y. F. **Composition- and Shape-Controlled Synthesis and Optical Properties of Zn_xCd_{1-x}S Alloyed Nanocrystals** *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*(3), 433-441.
- [72] Murcia, M. J.; Shaw, D. L.; Woodruff, H.; Naumann, C. A.; Young, B. A.; Long, E. C. **Facile Sonochemical Synthesis of Highly Luminescent ZnS-Shelled CdSe Quantum Dots** *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2219-2225.
- [73] Ikeda, T.; Hagihara, H. **The Crystal Structure of Zinc Ethylxanthate** *Acta Cryst.* **1966**, *21*, 919-927.
- [74] Iimura, Y; Ito, T., Hagihara, H. **The Crystal Structure of Cadmium Ethylxanthate** *Acta Cryst. B* **1972**, *28*, 2271-2279.
- [75] Querner, C. **Synthèse et Caractérisation de Matériaux Hybrides Organiques-Inorganiques à Base d'Architectures Pi-Conjuguées et de Nanocristaux de Semi-Conducteurs II-VI** *Thèse de doctorat* **2005**, Université Joseph Fourier, 213 p.
- [76] <http://newton.ex.ac.uk/useful/scp.html>

Chapitre III

Nanocristaux de CdS

III.1 INTRODUCTION	113
III.2 SYNTHÈSE DES NANOCRISTAUX CŒURS	114
III.3 CROISSANCE DE COQUILLE DE ZNS	118
<i>III.3.1 Choix du matériau pour la coquille : ZnS.....</i>	<i>118</i>
<i>III.3.2 Croissance de la coquille.....</i>	<i>118</i>
III.4 CONCLUSION	122
PARTIE EXPERIMENTALE.....	123
BIBLIOGRAPHIE.....	124

III.1 Introduction

La synthèse de NCs de CdS est nettement moins développée que la synthèse de nanocristaux de CdSe. C'est un matériau qui présente l'intérêt, grâce à son gap de 2,50 eV, de permettre l'obtention de nanocristaux fluoresçant dans le bleu, potentiellement intéressants pour des applications d'affichage. En effet, jusqu'à maintenant, des LEDs rouges faites à partir de nanocristaux ont été réalisées avec le système CdSe/ZnS, mais les LEDs bleues à base de nanocristaux manquent encore, à cause d'un manque de NCs cœur/coquille appropriés à cette couleur. Le spectre d'émission bleu idéal d'une LED pour un écran plat doit avoir une raie d'émission très fine et une longueur d'onde telle que ses coordonnées sur le diagramme de chromaticité de la Commission Internationale d'Eclairage (CIE) (cf Chapitre V Figure V-5) se situent hors du triangle standard de couleurs du comité du système de télévision nationale (en anglais National Television System Committee (NTSC)). Pour un spectre d'émission en forme de gaussienne avec une largeur à mi-hauteur de 30 nm et une énergie maximale perçue, la longueur d'onde idéale de l'émission du bleu pour les applications d'affichage est environ 470 nm. Les longueurs d'onde inférieures à 470 nm sont en effet difficilement percevables par l'œil humain, alors que celles supérieures à 470 nm ont des coordonnées à l'intérieur du triangle standard de couleur NTSC.

Le bleu est une couleur très difficile à obtenir avec CdSe car il faut alors de très petits nanocristaux cœurs (diamètre < 2 nm) qui sont difficiles à synthétiser avec une bonne dispersion en taille et une bonne efficacité de luminescence. Ils sont de plus délicats à manipuler et à recouvrir avec une coquille d'un semi-conducteur à gap plus grand, ce qui est, comme exposé dans le Chapitre I, indispensable pour leur incorporation dans des matrices solides sans affecter leurs propriétés de fluorescence. En effet, une structure de type cœur/coquille est plus désirable pour l'application LED que des nanocristaux cœurs entourés de ligands organiques à cause de son efficacité de fluorescence plus importante et de ses meilleures stabilité et tolérance aux conditions nécessaires pour la fabrication de dispositifs ^[1-4]. Récemment, Jun et al. ont réussi à synthétiser des nanocristaux de CdSe/ZnS émettant dans le bleu en utilisant l'acide octadécylphosphonique dans la trioctylamine ^[5]. De même, Rizzo et al. sont parvenus à synthétiser de très petits nanocristaux de CdSe/ZnS à partir de CdO, de dodécylamine et d'acide nonanoïque à 80°C et à faire une LED bleue à partir de ces NCs et de molécules organiques ^[6, 7]. Cependant, comme on l'a souligné dans le chapitre précédent, la croissance de très petits nanocristaux de CdSe est très difficile à réaliser dans l'ODE.

Les NCs les plus grands de ZnSe de bonne qualité ont une longueur d'onde d'émission vers 440 nm. Cette longueur d'onde est trop faible, en effet ZnSe a un gap de 2,7 eV (460 nm) ^[8, 9]. ZnTe a un gap approprié pour la génération de bleu, 2,39 eV. La synthèse de particules de ZnTe plus grandes que 4,5 nm avec une bonne dispersion en taille est délicate, mais elle a été réalisée récemment par Xie et Basché ^[10]. Le problème qui se pose alors est quel matériau utiliser pour passiver ces NCs. En effet, les cœurs/coquilles avec un cœur de ZnTe sont en général des systèmes de

type II (cf Chapitre I § I.3) et leur fluorescence n'est pas dans le bleu, mais plutôt entre 550 et 900 nm.

Les NCs de CdS peuvent être synthétisés par un protocole similaire à celui utilisé pour CdSe. La synthèse des NCs de CdS, comme celle de CdSe, a d'abord été développée en solvant coordinant. Depuis le travail de Murray et al. ^[11], elle a été modifiée par Peng, dans un premier temps par l'utilisation de l'oxyde de cadmium au lieu du diméthylcadmium comme précurseur de Cd ^[12], puis dans un deuxième temps par le développement d'une synthèse en solvant non-coordinant qui peut même être faite à l'air ^[13]. En effet, cette synthèse a lieu dans l'octadécène et utilise comme précurseur de soufre le soufre élémentaire dissout dans l'ODE qui, contrairement au TOP-Se, n'est pas sensible à l'air.

La croissance de coquilles sur les nanocristaux de CdS n'est pas très développée dans la littérature. Steckel et coll. décrivent la croissance d'une coquille de ZnS sur des NCs de CdS avec le diéthylzinc et le (TMS)₂S comme précurseurs respectivement de zinc et de soufre ^[14].

Dans ce chapitre, nous allons décrire la synthèse de nanoparticules de CdS en milieu non-coordinant recouvertes par une coquille de ZnS sans l'utilisation d'aucun réactif pyrophorique. Les NCs obtenus ont une forte émission à 463 nm, très proche de la longueur d'onde idéale décrite précédemment.

III.2 Synthèse des nanocristaux cœurs

L'obtention de nanocristaux cœur/coquille de CdS/ZnS se fait en deux étapes : dans un premier temps la croissance des cœurs de CdS puis le dépôt de la coquille de ZnS après purification du mélange réactionnel.

Comme pour CdSe, nous avons choisi de synthétiser les particules de CdS en milieu non-coordinant, un mélange d'ODE et d'oléylamine. Les NCs ont donc été préparés selon la méthode de Yu et Peng ^[13] avec deux modifications. La première est l'ajout d'oléylamine que l'on a utilisée pour la synthèse de CdSe, avec le but d'influencer la cinétique de réaction afin de réduire la dispersion en taille des particules. La deuxième est l'utilisation d'acide stéarique à la place de l'acide oléique, ce qui diminue fortement le coût du procédé. La synthèse se déroule comme dans le cas de CdSe, sauf qu'elle peut être faite sous air comme mentionné précédemment. Le CdSt₂, l'AS, l'oléylamine et l'ODE sont placés dans un ballon tricol de 50 ml muni d'un réfrigérant. Le milieu est chauffé à 300°C et le précurseur de soufre est injecté à l'aide d'une pipette. Le mélange réactionnel est ensuite laissé à 250°C pendant la croissance des NCs puis le chauffage est retiré afin d'arrêter la réaction. Après la synthèse, la purification des NCs formés par des cycles standards de précipitation par ajout d'un mélange de CH₃OH/CHCl₃ (1:1) et ajout d'acétone puis redispersion dans l'hexane s'est révélée infructueuse. Il semblerait que, par cette méthode, l'acide stéarique non lié à la surface des cristaux et l'ODE soient difficiles à séparer des nanocristaux de CdS à cause de la similitude des paramètres de solubilité. La purification est considérablement facilitée par l'ajout d'une petite quantité de TOP au milieu réactionnel avant la purification. Après l'ajout de TOP, elle peut être faite par la méthode standard de précipitation par ajout d'un mélange

méthanol/chloroforme (1:1) et d'acétone puis centrifugation et redispersion dans l'hexane.

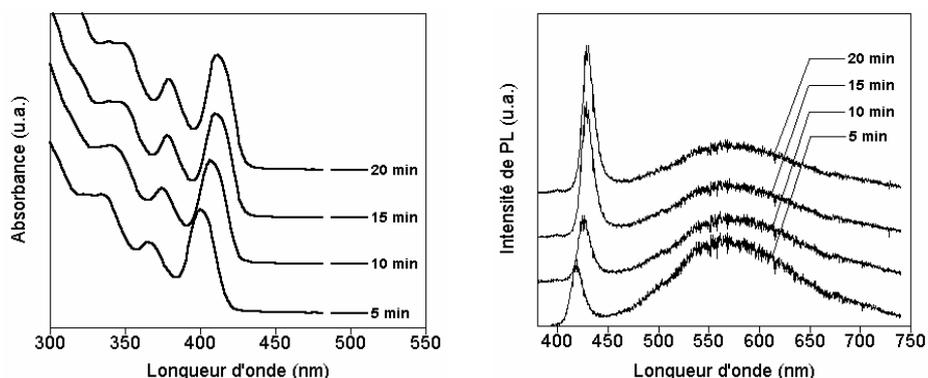


Figure III-1 : Evolution des spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{ex}=400$ nm) au cours de la croissance de nanocristaux de CdS (type CdS3)

L'évolution des spectres d'absorption et de PL au cours de la croissance de NCs de type CdS3 (cf Tableau III-1) est montrée Figure III-1. Elle est la même pour les différents échantillons. On observe, comme lors de la croissance des NCs de CdSe, un décalage des pics excitonique et d'émission vers le rouge au fur et à mesure de la réaction indiquant la croissance cristalline. Le pic excitonique est très bien défini avec apparition des niveaux de plus haute énergie et le pic d'émission est fin, ce qui reflète une dispersion étroite en taille. En plus du pic d'émission correspondant à la valeur du gap vers 440 nm, il y a une bande très large aux plus grandes longueurs d'onde correspondant à l'émission des défauts. Cette bande confère aux cristaux cœurs une luminescence violette si on les observe sous une lampe UV.

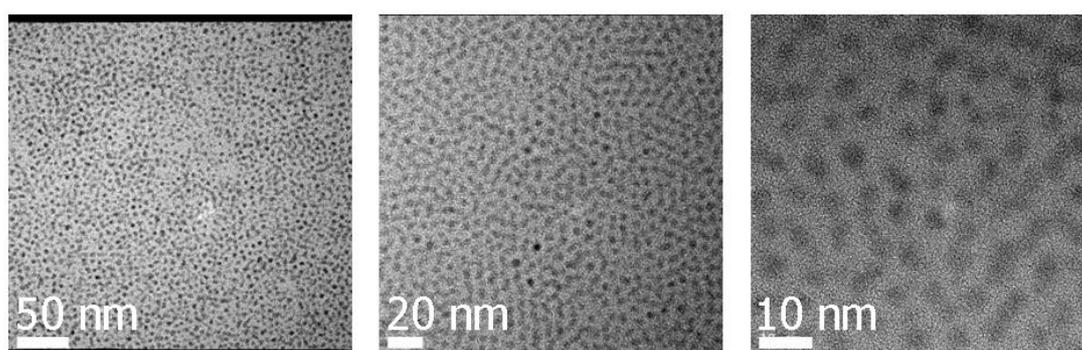


Figure III-2 : Photos MET-HR d'un échantillon cœur de CdS (type CdS1)

La Figure III-2 montre des photos MET à différents grossissements d'un échantillon cœur de CdS de type CdS1 (cf Tableau III-1). On voit que les cristaux formés sont sphériques et assez monodisperses. La dispersion en taille pour cet échantillon est de 7% autour d'une taille moyenne de 3,3 nm.

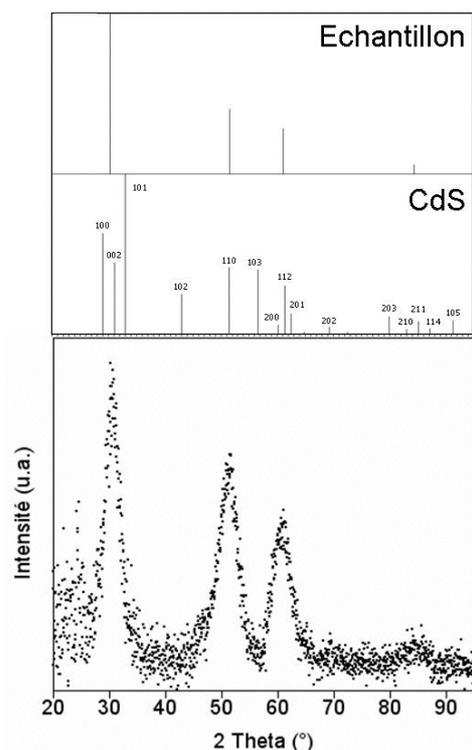


Figure III-3 : Diffractogramme rayons X d'un cœur de CdS (type CdS4) ($\lambda=1,789 \text{ \AA}$). Le spectre de diffraction de l'échantillon est comparé avec les positions des pics de la structure wurtzite de CdS (fichier JCPDS : 80-0006).

Le diffractogramme rayons X d'un échantillon de NCs de CdS type CdS4 (cf Tableau III-1) est présenté Figure III-3. Les pics sont comparés à ceux de la structure CdS wurtzite. On observe très nettement les réflexions (002) à 31° , (110) à 51° et (112) à 60° . Les réflexions (102) et (103) sont très atténuées comme cela a été observé pour les NCs de semi-conducteurs II-VI, probablement à cause de défauts d'empilement le long de l'axe [001]^[11]. Les NCs obtenus sont cristallisés selon la structure wurtzite, comme cela est observé dans la littérature^[11, 13].

Echantillon n°	ODE (g)	CdSt ₂ (mmol)	SA (mmol)	oléylamine (mmol)	soufre (mmol)	λ_{obs} (nm)	taille (nm)	λ_{PL} (nm)	FWHM (nm)	Rendement (%)
CdS1	7.8	0.2	1.6	-	0.1	398	3,3	419	15.8	-
CdS2	14	0.5	1	2	0.1	398	3,3	413	14	-
CdS3	14	1	2	4	0.1	412	3,8	429	14	90
CdS4	14	0.5	1	-	0.1	434	4,6	448	21	95

Tableau III-1 : Récapitulatif des caractéristiques des différents nanocristaux de CdS obtenus en fonction des conditions de synthèse

Le Tableau III-1 indique les quantités de réactifs utilisées pour 4 synthèses différentes de nanocristaux de CdS et les propriétés des NCs produits. Ces synthèses ont permis l'obtention de 3 tailles de cœurs distinctes et de la même taille avec deux protocoles de synthèse différents (CdS1 et CdS2). Plusieurs constatations peuvent être faites à partir de ces expériences.

Tout d'abord, on peut remarquer que l'addition d'une amine primaire au solvant entraîne une amélioration de la dispersion en taille (cf Tableau III-1,

échantillons CdS2 et CdS4), montrant que les molécules d'amine, en interagissant avec les ions de cadmium, peuvent influencer la cinétique de croissance. Un comportement similaire a été observé dans le cas de la synthèse de NCs de CdSe en solvant coordinant [15, 16].

En même temps, il peut être noté que le fait d'avoir remplacé l'acide oléique par de l'acide stéarique n'a pas de conséquence sur la dispersion en taille des nanocristaux.

La variation de la concentration en réactifs et du ratio S:Cd (échantillons CdS2 et CdS3) permet de faire varier les longueurs d'onde d'absorption et d'émission d'une quinzaine de nanomètres. L'expérience avec le plus grand rapport S:Cd (CdS2) conduit aux NCs plus petits, ce qui est contraire à la tendance observée pour CdSe dans le Chapitre II, § II.2.4.b. Le fait que la taille augmente avec la concentration malgré la différence de ratio S:Cd qui devrait entraîner une diminution de la taille montre bien que, comme on l'a observé pour CdSe, la concentration a une influence beaucoup plus importante sur la taille que le ratio S:Cd. Ainsi une concentration plus élevée conduit à des particules plus grandes. Ce comportement est à l'opposé de ce que l'on observe lors de synthèses en solvant coordinant (TOPO, HDA) à partir de CdMe₂. La théorie prédit qu'à une concentration en monomères donnée correspond une taille critique de NCs, qui est la taille pour laquelle la solubilité est égale à la concentration en monomères (cf Chapitre I). Une augmentation de la concentration en précurseurs entraîne en théorie une diminution de la taille critique et donc de la taille des NCs obtenus. C'est ce qui est observé lors de la synthèse dans le TOPO. Dans le cas de la réaction dans l'ODE, l'augmentation de la concentration en cadmium implique la formation de plus de molécules de complexe Cd-ligand. Il a été remarqué que la nucléation est plus difficile pour ce système. En effet, seuls 2 à 8% du Cd disponible sont consommés pendant la nucléation alors que, quand le précurseur de Cd est le CdMe₂ dans le système TOPO/HDA, ce sont 80% des précurseurs qui réagissent au cours de l'étape de nucléation [17, 18]. Ainsi, moins de nucléi sont générés et ils grandissent plus par la suite.

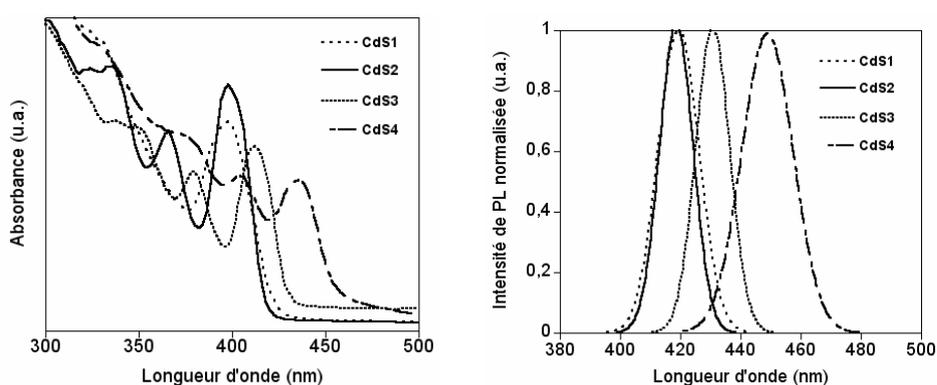


Figure III-4: Spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{\text{ex}}=400$ nm) des différents échantillons présentés dans le Tableau III-1. Pour les spectres d'émission, les approximations gaussiennes normalisées sont représentées.

En faisant varier les concentrations, le solvant et le ratio ligand:Cd, on a pu obtenir 3 tailles de nanocristaux cœurs de CdS dont les spectres d'absorption et d'émission sont présentés Figure III-4. Les pics excitoniques de ces échantillons sont

bien définis et les pics d'émission sont assez bien séparés et relativement étroits, ce qui reflète une bonne dispersion en taille. Sur les spectres d'émission, on ne le voit pas sur la figure mais on observe l'émission des défauts aux plus grandes longueurs d'onde, comme sur la Figure III-1, qui disparaît lors de la passivation par une coquille, comme nous allons le montrer dans la suite de ce chapitre.

III.3 Croissance de coquille de ZnS

Comme dans le cas de CdSe et comme exposé dans le Chapitre I § 1.3, le meilleur moyen d'augmenter l'efficacité de luminescence et la photostabilité des NCs de CdS est de faire croître à leur surface une coquille d'un semi-conducteur à gap plus grand.

III.3.1 Choix du matériau pour la coquille : ZnS

Le matériau choisi pour la coquille est **ZnS** et ceci pour plusieurs raisons. Premièrement c'est un matériau qui a un large gap (3,7 eV) avec une position des bandes qui permet un bon confinement de l'exciton dans le cœur de CdS (cf Chapitre II Figure II-10). Deuxièmement la différence de paramètre de maille est relativement faible entre CdS et ZnS (8%), ce qui permet une bonne croissance épitaxiale de ZnS sur CdS sans la formation de trop de défauts à l'interface. Enfin, nous avons développé pour CdSe une méthode de croissance de coquille de ZnS fiable n'utilisant aucun réactif pyrophorique (cf Chapitre II § II.3), que l'on peut transposer à CdS sans trop de difficultés.

III.3.2 Croissance de la coquille

Le précurseur de soufre utilisé pour la croissance de la coquille de ZnS est l'éthylxanthate de zinc. Après purification des NCs cœurs de CdS, ils sont redispersés dans un volume connu d'hexane. Leur concentration est déterminée au moyen de la corrélation empirique établie par Peng et coll. et de la spectroscopie d'absorption UV-Visible ^[19]. Les calculs sont les mêmes que dans le cas de CdSe (Chapitre II, Cadre II-1), hormis le fait que les corrélations empiriques permettant le calcul du diamètre des NCs en fonction de la longueur d'onde d'absorption et de leur coefficient d'extinction molaire en fonction du diamètre sont différentes. Les équations dans le cas de CdS se trouvent ci-dessous (Équation III-1 et Équation III-2).

$$d = (-6,6521 \cdot 10^{-8})\lambda_{\text{abs}}^3 + (1,9557 \cdot 10^{-4})\lambda_{\text{abs}}^2 - (9,2352 \cdot 10^{-2})\lambda_{\text{abs}} + 13,29$$

Équation III-1 : Corrélation empirique entre le diamètre d des nanocristaux en nm et la longueur d'onde du pic excitonique λ_{abs} en nm pour des NCs de CdS

$$\varepsilon = 21536 \cdot d^{2,3}$$

Équation III-2 : Corrélation empirique permettant le calcul du coefficient d'extinction molaire ε ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) à partir du diamètre d des NCs en nm dans le cas de NCs de CdS

Les NCs sont ensuite placés dans un ballon avec un mélange d'ODE et d'oléylamine. Le milieu est dégazé afin d'enlever l'hexane puis remis sous argon. La quantité de $Zn(EX)_2$ correspondant à 5 monocouches de ZnS est injectée lentement au milieu à l'aide d'un pousse-seringue. La détermination de cette quantité se fait comme décrit dans le Cadre II-2 du Chapitre II pour la croissance de coquilles sur CdSe. La température de croissance est assez basse ($225^\circ C$) afin de ne pas générer de nucléi de ZnS. Comme dans la molécule de $Zn(EX)_2$ le ratio Zn:S est 1:4, le calcul de la quantité nécessaire de précurseur ^[20] est basé sur la quantité de soufre et la quantité manquante de précurseur de zinc est compensée par l'ajout de $ZnSt_2$. Ce composé sert également de source de ligands stéarate stabilisant la surface des NCs. Des prélèvements sont effectués au cours de la réaction afin de suivre l'évolution des propriétés optiques des NCs.

Les précurseurs de ZnS sont, pour $Zn(EX)_2$, dissout dans la dioctylamine (DOA) et, pour $ZnSt_2$, mis en suspension dans l'ODE. La synthèse peut également se faire avec $Zn(EX)_2$ en suspension dans l'ODE. Ainsi, toute la synthèse a lieu en milieu non-coordinant, avec des solvants liquides et non sensibles à l'air, ce qui n'est pour l'instant pas le cas dans la littérature où les précurseurs pyrophoriques sont dissouts dans la TOP ^[14].

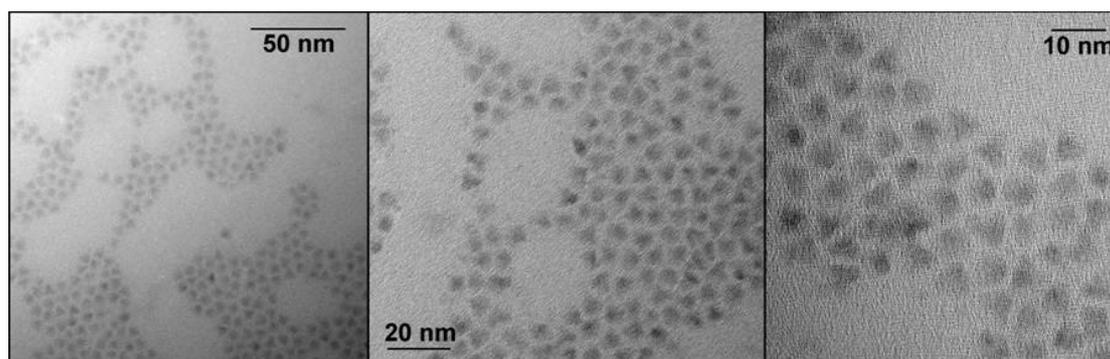


Figure III-5 : Photos MET-HR à différents grossissements des nanocristaux de CdS/ZnS obtenus

Des images MET à différents grossissements des nanocristaux de CdS/ZnS préparés se trouvent Figure III-5. Au contraire des nanocristaux cœurs de CdS qui étaient sphériques et mesuraient 4 nm de diamètre, les particules cœur/coquille montrent une forme principalement tétraédrique avec une longueur de côté de 6,8 nm. Ils sont quasi-monodisperses et forment des arrangements en réseau 2D. A cause du faible contraste de ZnS, il est difficile de déterminer exactement la taille des nanocristaux et en particulier l'épaisseur de la coquille déposée. Dans ce but, l'analyse EDX, présentée Figure III-6, est très utile.

Les ratios trouvés lors de l'analyse EDX du cœur/coquille obtenu sont 53,4% S, 28,6% Zn et 18% Cd. Le rapport Zn/Cd de 1,59:1 est en très bon accord avec le ratio nécessaire calculé pour la formation de 5 monocouches de ZnS sur des cœurs de CdS de 4 nm de diamètre. On peut donc en conclure que le processus de croissance de coquille est à peu près quantitatif.

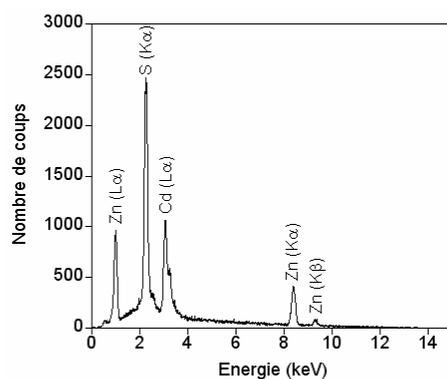


Figure III-6: Analyse EDX des nanocristaux de CdS/ZnS obtenus

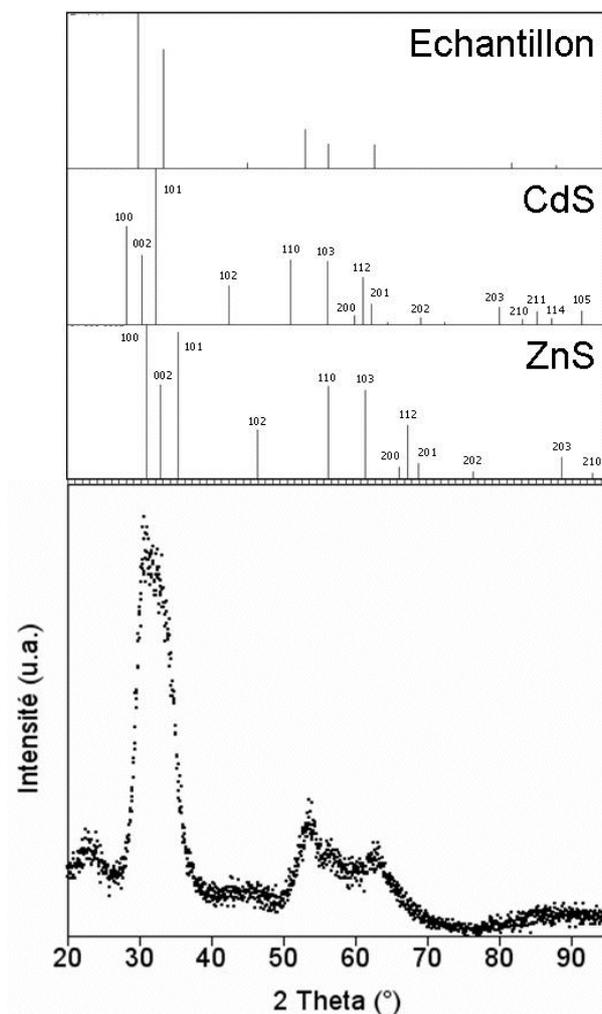


Figure III-7 : Diffractogramme RX d'un échantillon cœur/coquille de CdS/ZnS ($\lambda=1,789 \text{ \AA}$). Le spectre de diffraction de l'échantillon est comparé avec les positions des pics des structures wurtzite de CdS (fichier JCPDS : 80-0006) et ZnS (fichier JCPDS : 80-0007).

Le diffractogramme rayons X du même échantillon est montré Figure III-7. La comparaison entre les raies obtenues et les raies de référence pour le CdS wurtzite pur et le ZnS wurtzite pur montre que notre échantillon a des raies entre celles du CdS pur et du ZnS pur, ce qui est attendu pour le système CdS/ZnS. L'apparition d'un

faible pic à 45° confirme la structure hexagonale. Par rapport au spectre du cœur de CdS (Figure III-3), les réflexions (110) et (112) sont nettement décalées vers les plus grands angles, reflétant une compression de la maille cristalline de CdS (le paramètre de maille a de CdS est 4,14 Å alors que celui de ZnS est 3,81 Å). Le pic correspondant à la réflexion (002) s'élargit vers les grands angles, ce qui correspond à la contribution de la réflexion de la raie (002) de ZnS.

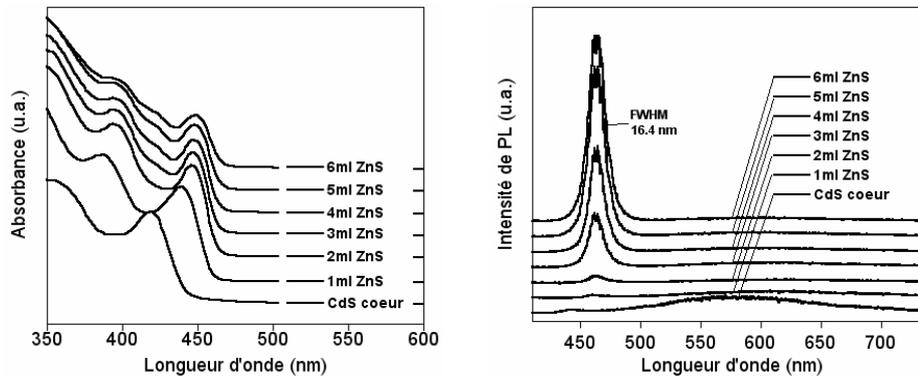


Figure III-8: Spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{\text{ex}}=400$ nm) obtenus lors de l'ajout de 6ml de solution de précurseur, ce qui correspond à une coquille d'environ 5 MCs d'épaisseur sur des NCs de CdS de 4 nm de diamètre

La Figure III-8 représente l'évolution des spectres d'absorption et de luminescence pendant la croissance de la coquille de ZnS. La spectroscopie d'absorption UV-visible nous montre un pic excitonique très prononcé ainsi que plusieurs niveaux de plus haute énergie, ce qui indique une distribution en taille très étroite qui reste stable tout au long de la réaction. Ceci est confirmé par les spectres de PL. La photoluminescence des NCs cœurs de CdS est dominée par l'émission des défauts profonds aux longueurs d'onde entre 500 et 700 nm. Cette émission est presque entièrement supprimée même pour des quantités injectées de précurseur de ZnS faibles, indiquant une bonne passivation des cristaux. Pendant le début de l'addition, le pic de PL se décale vers le rouge de 442 à 463 nm et après sa position se stabilise. Ce décalage, attribué à la délocalisation partielle des électrons dans la coquille, est similaire à celui reporté pour des nanocristaux de CdS/ZnS préparés par d'autres voies de synthèse ^[14].

Il doit être remarqué que la largeur du pic de PL n'augmente quasiment pas au cours de la croissance des 5 monocouches de ZnS et est de 16,4 nm (FWHM) à la fin de la synthèse. Ce comportement est très différent de celui observé pour d'autres méthodes de préparation où la largeur du pic de PL des cœurs de CdS, 17-19 nm, augmente généralement jusqu'à des valeurs de 24-26 nm pendant la croissance de 2-3 monocouches de ZnS ^[14]. Le rendement quantique de luminescence mesuré pour cet échantillon, dont la photo sous éclairage UV se trouve Figure III-9, est 41% (\pm 5%). Des valeurs similaires ont été mesurées pour d'autres échantillons étudiés émettant entre 440 et 480 nm. Ce RQ est supérieur aux valeurs reportées dans la littérature pour ce système, qui sont de l'ordre de 20-30% ^[14].



Figure III-9 : Photo des NCs de CdS/ZnS obtenus sous excitation UV ($\lambda_{\text{ex}}=365$ nm)

III.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse de NCs émettant dans le bleu : les NCs de CdS.

Nous avons synthétisé les cristaux cœurs par une méthode simple n'utilisant aucun réactif pyrophorique ou sensible à l'air, permettant ainsi de réaliser la synthèse sous atmosphère ambiante. Les cristaux obtenus ont de bonnes propriétés optiques, reflétées par un pic excitonique bien défini sur le spectre d'absorption UV-visible et une faible largeur à mi-hauteur du pic d'émission. Cependant, leur émission est dominée par l'émission des défauts aux plus grandes longueurs d'onde.

Une coquille de ZnS a été ajoutée sur ces NCs à partir d'éthylxanthate de zinc et de stéarate de zinc et a permis l'obtention de NCs ayant un rendement quantique supérieur à 40% et une émission des défauts quasi-nulle. Dans la synthèse de coquille présentée, le milieu est dégazé afin d'enlever l'hexane que l'on a introduit dans le milieu avec les nanocristaux. Sinon, la synthèse peut se faire totalement sous air. Les cristaux obtenus peuvent être utilisés par exemple pour la fabrication de LEDs bleues.

Partie expérimentale

Synthèse de nanocristaux de CdS de 4 nm de diamètre (CdS3)

1 mmol de CdSt₂, 2 mmol d'acide stéarique, 4 mmol d'oléylamine et 14 g d'ODE sont placés dans un ballon tricol de 50 ml équipé d'un condenseur. Le milieu est chauffé à 300°C, puis 1,25 ml d'une solution de soufre dans l'ODE 0,08M est injecté rapidement. La température est alors abaissée à 250°C et maintenue à cette valeur pendant 20 minutes. Après réaction, on laisse la température descendre jusqu'à la température ambiante, puis on ajoute 1 ml de TOP au milieu. Les nanocristaux sont ensuite précipités par ajout de 10 ml d'un mélange méthanol/chloroforme (1:1) et de 30 ml d'acétone puis centrifugation. Le surnageant est enlevé et les nanocristaux sont redispersés dans l'hexane. La purification se fait en répétant le cycle précipitation/centrifugation/redispersion.

UV-Vis: 412 nm. PL: 429 nm (FWHM: 14 nm).

Croissance de la coquille de ZnS

0,143 µmol de nanocristaux de CdS (quantité déterminée à l'aide de mesures d'absorption UV-Visible, cf Ref. [19]) sont dispersées dans 5 ml d'ODE et 5 ml d'oléylamine. Après dégazage, un mélange constitué de 0,1325 mmol de Zn(EX)₂ dissout dans 1,3 g de dioctylamine, et 0,4 mmol de ZnSt₂ dans 5 ml d'ODE est ajouté en 45 minutes à l'aide d'un pousse-seringue. La purification se fait de la même manière que pour le cœur.

UV-Vis: 448 nm. PL: 463 nm (FWHM : 16,4 nm). RQ: 41%.

L'évolution des propriétés optiques des nanocristaux au cours de la croissance de la coquille est résumée dans le Tableau III-2.

	Ajout (mmol)	UV-Vis	PL	FWHM (nm)
<i>Cœur CdS</i>	-	418	442	-
<i>ZnS</i>	0,08	438	461	-
<i>ZnS</i>	0,16	446	463	16.7
<i>ZnS</i>	0,24	448	463	14.8
<i>ZnS</i>	0,32	448	463	13.9
<i>ZnS</i>	0,40	448	463	15.6
<i>ZnS</i>	0,53	448	463	16.5

Tableau III-2 : Evolution des propriétés optiques des NCs au cours de la croissance de la coquille de ZnS

Le rendement quantique de fluorescence a été déterminé par comparaison de l'aire du pic d'émission avec une solution de coumarine dans l'éthanol (RQ = 73%) ayant la même absorbance à la longueur d'onde d'excitation (400 nm). Des valeurs moyennes de RQ ont été établies en répétant les mesures à différentes dilutions.

Bibliographie

- [1] Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. **Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals** *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*(2), 468-471.
- [2] 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*(46), 9463-9475.
- [3] Coe-Sullivan, S.; Woo, W. K.; Steckel, J. S.; Bawendi, M. G.; Bulovic, V. **Tuning the Performance of Hybrid Organic/Inorganic Quantum Dot Light-Emitting Devices** *Org. Electron.* **2003**, *4*, 123-130.
- [4] Dabbousi, B. O.; Onitsuka, O.; Bawendi, M. G.; Rubner, M. F. **Electroluminescence from CdSe Quantum-Dot/Polymer Composites** *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*(11), 1316-1318.
- [5] Jun, S.; Jang, E. **Interfused Semiconductor Nanocrystals: Brilliant Blue Photoluminescence and Electroluminescence** *Chem. Commun.* **2005**, *36*, 4616-4618.
- [6] Rizzo, A.; Li, Y.; Kudera, S.; Della Sala, F.; Zanella, M.; Parak, W.J.; Cingolani, R.; Manna, L.; Gigli, G. **Blue Light Emitting Diodes Based on Fluorescent CdSe/ZnS Nanocrystals** *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 051106.
- [7] Kudera, S.; Zanella, M.; Giannini, C.; Rizzo, A.; Li, Y.; Gigli, G.; Cingolani, R.; Ciccarella, G.; Spahl, W.; Parak, W. J.; Manna, L. **Sequential Growth of Magic-Size CdSe Nanocrystals** *Adv. Mater.* **2007**, *19*(4), 548-552.
- [8] Reiss, P.; Quemard, G.; Carayon, S.; Bleuse, J.; Chandezon, C.; Pron, A. **Luminescent ZnSe Nanocrystals of High Color Purity** *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *84*, 10-13.
- [9] Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. **Bright UV-Blue Luminescent Colloidal ZnSe Nanocrystals** *J. Phys. Chem. B.* **1998**, *102*(19), 3655-3657.
- [10] Xie, R.; Zhong, X.; Basche, T. **Synthesis, Characterization, and Spectroscopy of Type-II Core/Shell Semiconductor Nanocrystals with ZnTe Cores** *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2741-2745.
- [11] Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. **Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites** *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706-8715.
- [12] Peng, Z. A.; Peng, X. **Formation of High-Quality CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals Using CdO as Precursor** *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 183-184.
- [13] Yu, W.; Peng, X. **Formation of High Quality CdS and Other II-VI Semiconductor Nanocrystals in Noncoordinating Solvents: Tunable Reactivity of Monomers** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2368-2371.
- [14] Steckel, J. S.; Zimmer, J. P.; Coe-Sullivan, S.; Stott, N. E.; Bulovic, V.; Bawendi, M. G. **Blue Luminescence from (CdS)ZnS Core-Shell Nanocrystals** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*(16), 2154-2158.
- [15] Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. **Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine-Trioctylphosphine Oxide-Trioctylphosphine Mixture** *Nano Lett.* **2001**, *1*(4), 207-211.
- [16] Reiss, P.; Bleuse, J.; Pron, A. **Highly Luminescent CdSe/ZnSe Core/Shell Nanocrystals of Low Size Dispersion** *Nano Lett.* **2002**, *2*(7), 781-784.

- [17] Mekis, I.; Talapin, D. V.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. **One-Pot Synthesis of Highly Luminescent CdSe/CdS Core-Shell Nanocrystals via Organometallic and "Greener" Chemical Approaches** *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*(30), 7454-7462.
- [18] Bullen, C. R.; Mulvaney, P. **Nucleation and Growth Kinetics of CdSe Nanocrystals in Octadecene** *Nano Lett.* **2004**, *4*(12), 2303-2307.
- [19] Yu, W. W.; Qu, L.; Guo, W.; Peng, X. **Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals** *Chem. Mater.* **2003**, *15*(14), 2854-2860.
- [20] Li, J. J.; Wang, Y. A.; Guo, W.; Keay, J. C.; Mishima, T. D.; Johnson, M. B.; Peng, X. **Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals Using Air-Stable Reagents via Successive Ion Layer Adsorption and Reaction** *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(41), 12567-12575.

Chapitre IV

Nanocristaux de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$

IV.1 INTRODUCTION	129
IV.2 SYNTHÈSE DES NANOCRISTAUX CŒURS.....	130
<i>VI.2.1 Injection de sélénium dans un milieu contenant des précurseurs de zinc et de cadmium</i>	<i>130</i>
<i>VI.2.2 Croissance à partir de nucléi de CdSe.....</i>	<i>131</i>
<i>VI.2.3 Croissance à partir de nucléi de ZnSe.....</i>	<i>132</i>
VI.2.3.1 Mécanisme de formation : d'une structure cœur/coquille à une solution solide.....	132
VI.2.3.2 Influence du temps d'attente entre les deux injections	134
VI.2.3.3 Propriétés des nanocristaux formés.....	134
<i>IV.2.4 Injection simultanée des précurseurs de Zn et de Cd.....</i>	<i>138</i>
IV.3. COQUILLE DE ZNS	139
<i>IV.3.1 Choix du matériau pour la coquille</i>	<i>139</i>
<i>IV.3.2 Croissance de la coquille</i>	<i>140</i>
IV.4 CONCLUSION	144
PARTIE EXPERIMENTALE.....	145
BIBLIOGRAPHIE.....	147

IV.1 Introduction

Comme exposé dans les chapitres précédents, les développements récents dans le domaine de la synthèse des nanocristaux de semi-conducteurs ont pour but de rendre la synthèse plus sûre, plus facile à mettre en œuvre et à base de produits moins nocifs pour l'environnement. De telles méthodes « vertes » utilisant des réactifs non toxiques comme l'octadécène ont été décrites, par exemple, pour la préparation de nanocristaux de CdSe, CdS, CdTe, ZnSe et InP^[1-6] (cf Chapitres II et III). Ces systèmes binaires ne sont cependant pas appropriés pour émettre dans la région spectrale entre 480 et 550 nm. En effet, il faudrait alors de petits nanocristaux de CdSe ou d'InP ($d < 2$ nm) ou de très gros nanocristaux de CdS ($d > 6$ nm) pour lesquels la synthèse d'échantillons monodisperses n'est pas maîtrisée. En particulier la plage de longueurs d'onde 525–535 nm présente un intérêt technologique certain pour la préparation de LEDs vertes à base de nanocristaux et pour la génération de lumière blanche. Les solutions solides de $Cd_{1-x}Zn_xSe$ représentent une alternative intéressante aux composés binaires car leur longueur d'onde d'émission peut être variée de l'UV-bleu (ZnSe) au visible (CdSe) en changeant la composition, c'est-à-dire le ratio Cd:Zn, sans changer la taille des nanocristaux^[7, 8]. Leur synthèse a été étudiée et réalisée par trois voies différentes. La première voie est basée sur la synthèse de nanocristaux de ZnSe sur lesquels on fait croître une coquille de CdSe et qu'on laisse pendant 46h à 150°C afin de créer la solution solide^[9]. La deuxième voie est basée sur la synthèse de nanocristaux de CdSe auxquels on ajoute des précurseurs de Zn et de Se alternativement à haute température (environ 300°C) afin de générer la solution solide. Cette méthode est beaucoup plus rapide que la précédente puisque, une fois les ajouts de précurseurs terminés, la solution solide se forme en quelques minutes^[8]. La troisième voie consiste en une double injection de précurseurs qui peut se faire de deux manières^[7]. En effet, la nucléation de CdSe peut se produire en premier par injection de TOP-Se dans un mélange contenant de l'oxyde de cadmium et de l'acide stéarique puis injection du précurseur de zinc dans le milieu à haute température 5 secondes après la première injection. Ceci a pour résultat la formation de la solution solide qui se matérialise au cours de la réaction par un déplacement vers le bleu des pics excitonique et d'émission. La réaction peut également commencer par la nucléation de ZnSe, si on injecte un précurseur de zinc suivi 10 secondes après d'un précurseur de cadmium dans un milieu contenant le précurseur de sélénium. Dans ce cas, on observe au fur et à mesure de la réaction un décalage vers le rouge des pics excitonique et d'émission, indiquant l'incorporation progressive de cadmium dans des nucléi de ZnSe^[7]. Jusqu'à présent, toutes ces synthèses utilisent des précurseurs organométalliques et pyrophoriques, le diéthylzinc et le diméthylcadmium, ainsi que des solvants coordinants : TOPO, HDA, octadécylamine. Dans le but de diminuer le coût de la synthèse et de la rendre transposable à grande échelle, nous nous sommes attachés à la réaliser en solvant liquide à température ambiante : un mélange d'ODE, d'oléylamine et de TOP ; ainsi qu'à utiliser des précurseurs de cadmium et de zinc non pyrophoriques et peu chers : les stéarates de cadmium et de zinc.

Une fois les NCs cœurs de $Cd_{1-x}Zn_xSe$ obtenus, nous avons cherché un moyen de passiver leur surface afin d'augmenter leur rendement quantique de fluorescence et leur résistance au photoblanchiment. Il existe peu de littérature sur le sujet. Steckel et al. ont utilisé une coquille de $Cd_{1-y}Zn_yS$ et ainsi atteint des RQ de 50-60% [9]. Cependant, ils se servent de diméthylcadmium comme précurseur. Nous avons utilisé la méthode de croissance de coquille de ZnS que nous avons développée pour les NCs de CdSe (cf Chapitre II).

Dans ce chapitre, nous décrivons donc une méthode rapide de préparation de nanocristaux de $Cd_{1-x}Zn_xSe$ quasi-monodisperses ainsi que leur passivation par une coquille de ZnS sans utiliser de réactif pyrophorique.

IV.2 Synthèse des nanocristaux cœurs

Après avoir tenté sans succès de synthétiser des NCs de $Cd_{1-x}Zn_xSe$ en remplaçant une partie du précurseur de cadmium par du précurseur de zinc dans une synthèse type de CdSe (§ VI.2.1), nous avons choisi de faire la synthèse selon la troisième voie décrite en introduction commençant par la nucléation de ZnSe. Nous procéderons donc à une double injection des précurseurs de zinc et de cadmium dans un milieu contenant le précurseur de sélénium. Le diéthylzinc et le diméthylcadmium, utilisés dans la littérature [7], ont été remplacés respectivement par le stéarate de zinc et le stéarate de cadmium, stables à l'air, et le TOPO par un mélange de solvant ODE/oléylamine. Ce mélange de solvant s'avérait déjà un bon choix pour la synthèse de NCs de CdSe (voir Chapitre II). Une fois le précurseur de sélénium placé dans le solvant chaud, la réaction peut être conduite selon 3 voies :

- 1) injection du précurseur de cadmium suivie de l'injection du précurseur de zinc (croissance à partir de nucléi de CdSe) (§ VI.2.2)
- 2) injection dans l'ordre inverse (croissance à partir de nucléi de ZnSe) (§ VI.2.3)
- 3) injection simultanée des deux précurseurs (§ VI.2.4).

VI.2.1 Injection de sélénium dans un milieu contenant des précurseurs de zinc et de cadmium

Dans un premier temps, nous avons simplement remplacé un tiers du stéarate de cadmium par du stéarate de zinc dans une synthèse type de CdSe puis procédé à l'injection du précurseur de sélénium (cf Chapitre II). La synthèse se comporte alors comme une synthèse de nanocristaux de CdSe : les pics excitonique et d'émission se décalent vers les grandes longueurs d'onde au fur et à mesure de la croissance puis se stabilisent, comme le montre la Figure IV-1.

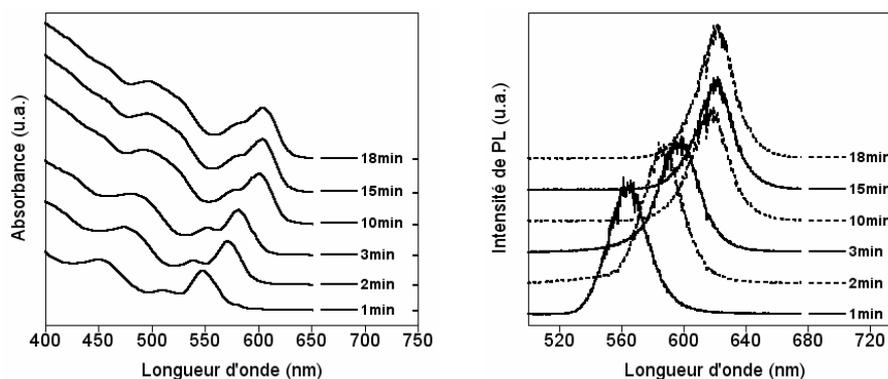


Figure IV-1: Evolution des spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{\text{ex}}=400$ nm) au cours de la croissance

L'analyse EDX, présentée Figure IV-2, révèle l'absence de zinc dans les cristaux.

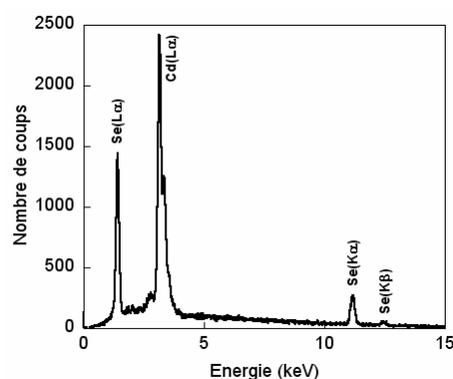


Figure IV-2 : Spectre EDX des nanocristaux synthétisés par ajout de stéarate de zinc à une synthèse de nanocristaux de CdSe

Les seuls éléments détectés sont le cadmium et le sélénium. On peut en déduire qu'il n'y a pas de zinc incorporé dans les cristaux. Le stéarate de zinc n'est probablement pas assez réactif par rapport au stéarate de cadmium pour que l'on puisse obtenir des NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ de cette façon en peu de temps. De plus, la température de réaction de 250°C est probablement trop basse pour que la solution solide puisse se former [7].

VI.2.2 Croissance à partir de nucléi de CdSe

Nous avons d'abord tenté de créer la solution solide à partir de nucléi de CdSe (méthode 1). Pour cela, on place le solvant et le précurseur de sélénium dans le ballon et on procède à l'injection du précurseur de cadmium suivie de l'injection du précurseur de zinc 10 secondes après. Dans ce cas, on observe un décalage vers le rouge des pics excitonique et de luminescence au cours de la croissance, ce qui est illustré par la Figure IV-3. Cette évolution est contraire à ce qui a été observé dans la littérature, c'est-à-dire un déplacement vers le bleu des pics au cours de la réaction dû à l'incorporation progressive de zinc dans les cristaux obtenus [7]. Nous en

déduisons que, comme dans le cas précédent, le stéarate de zinc n'est pas assez réactif par rapport au stéarate de cadmium pour former la solution solide dans ces conditions. En effet, le stéarate de cadmium réagit en premier et entraîne la formation de nanocristaux de CdSe et l'incorporation de zinc ne se fait pas.

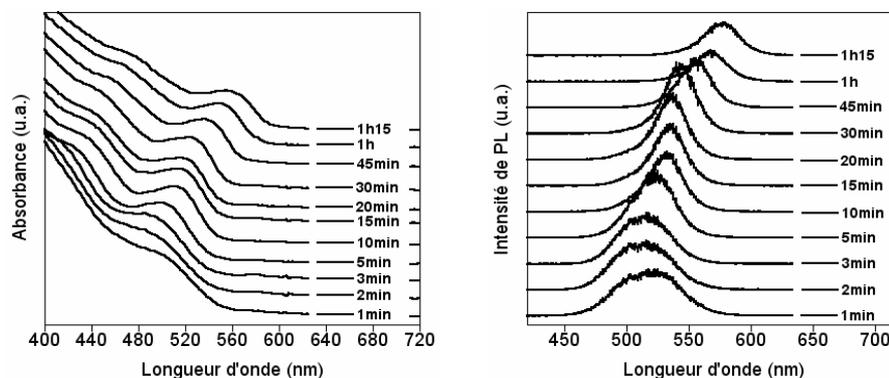


Figure IV-3 : Evolution des spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{ex}=400$ nm) au cours de la croissance à partir de nucléi de CdSe

Nous allons donc essayer de procéder à l'injection dans l'ordre inverse : le stéarate de zinc suivi du stéarate de cadmium.

VI.2.3 Croissance à partir de nucléi de ZnSe

VI.2.3.1 Mécanisme de formation : d'une structure cœur/coquille à une solution solide

Dans le cas de l'injection du précurseur de zinc en premier (méthode 2), un décalage vers le bleu de la longueur d'émission au fur et à mesure de la réaction et la formation de nanocristaux de $Cd_{1-x}Zn_xSe$ sont observés (Figure IV-4).

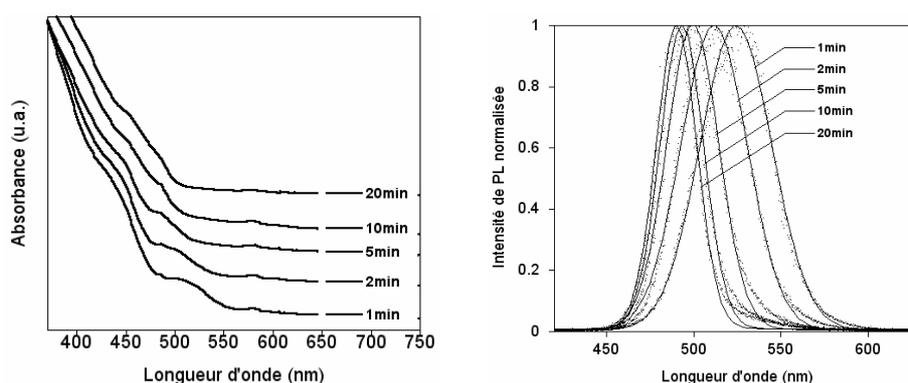


Figure IV-4 : Spectres d'absorption et de PL normalisés ($\lambda_{ex}=400$ nm) enregistrés aux temps indiqués pendant la croissance de nanocristaux de $Cd_{0,31}Zn_{0,69}Se$ (points : mesures ; lignes : fits gaussiens)

Le comportement de la présente réaction est contraire à ce qui a été reporté dans la littérature [7], c'est-à-dire un déplacement vers le rouge lors de la croissance à partir de nucléi de ZnSe. Nous pensons que cette différence est due au fait que,

dans notre système, le précurseur de zinc a une réactivité plus faible que le précurseur de cadmium. Ainsi, si on suit le principe de Pearson sur les acides/bases faibles/forts (hard/soft acid/base (H.S.A.B.)), l'acide plus fort Zn^{2+} est lié plus fortement aux ions stéarate (base forte) que les ions Cd^{2+} . Par conséquent, les NCs formés au début de la croissance ont une structure en gradient avec un cœur riche en Cd et une coquille riche en Zn. La diffusion ensuite activée par le chauffage conduit à une incorporation croissante de Zn dans le cœur du cristal, entraînant un décalage vers le bleu du pic d'émission. Après environ 15 minutes, la position de la longueur d'onde d'émission se stabilise, indiquant qu'une structure de solution solide homogène a été atteinte.

Ce mécanisme est corroboré par plusieurs observations expérimentales. Premièrement, des nanocristaux de $Cd_{0,31}Zn_{0,69}Se$ montrent un pic de PL à 535 nm après 1 minute de croissance (Figure IV-4), une valeur qui correspond à celle observée pour des nanocristaux de CdSe de 2,6 nm de diamètre. Deuxièmement, les images MET montrent que la taille finale des nanocristaux de 4,3 nm est atteinte très rapidement (< 2 minutes après injection, Figure IV-5). La longueur d'onde d'émission observée correspond donc à une structure cœur/coquille CdSe/ZnSe plutôt qu'à une structure de solution solide, pour laquelle le pic d'émission aurait été clairement décalé vers le bleu. Enfin, une comparaison des spectres EDX pour des prélèvements faits après 2 minutes et après 20 minutes montre que la composition globale reste stable au cours de la réaction, ce qui est en accord avec une transformation intraparticulaire de la structure cœur/coquille initiale vers une solution solide homogène. Il peut aussi être noté (Figure IV-4) que la largeur du pic d'émission décroît de 49 à 28 nm au cours de la réaction, ce qui indique l'homogénéisation de la composition des nanocristaux. Certaines fois, une déviation de la forme gaussienne du pic d'émission a été observée aux plus faibles énergies pour des temps de réaction plus longs. Ce phénomène peut être attribué à l'émission de défauts, comme cela a été reporté dans le cas de nanocristaux de ZnSe synthétisés par des méthodes similaires ^[5].

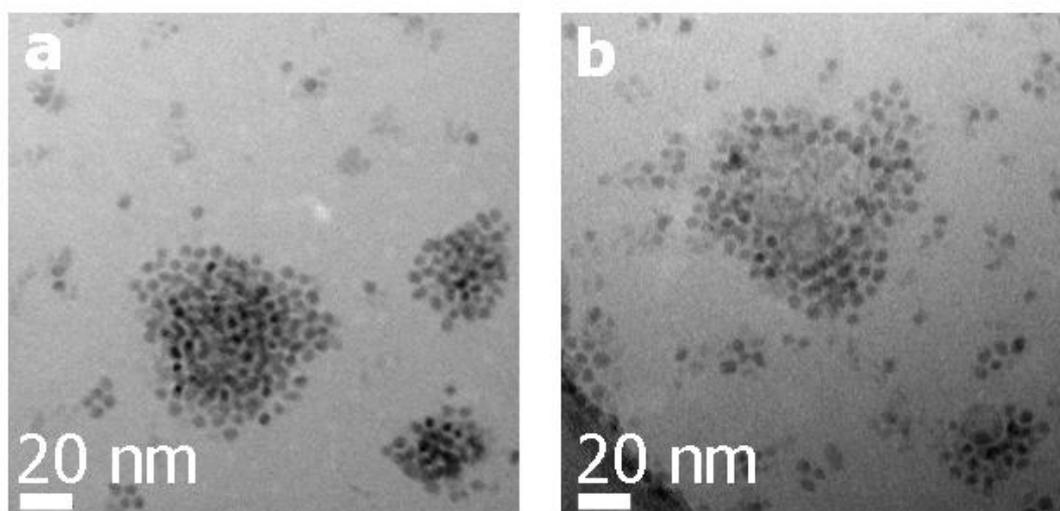


Figure IV-5 : Photos MET-HR des NCs obtenus. **a)** échantillon après 2 minutes de croissance ; **b)** échantillon après 20 minutes de croissance

VI.2.3.2 Influence du temps d'attente entre les deux injections

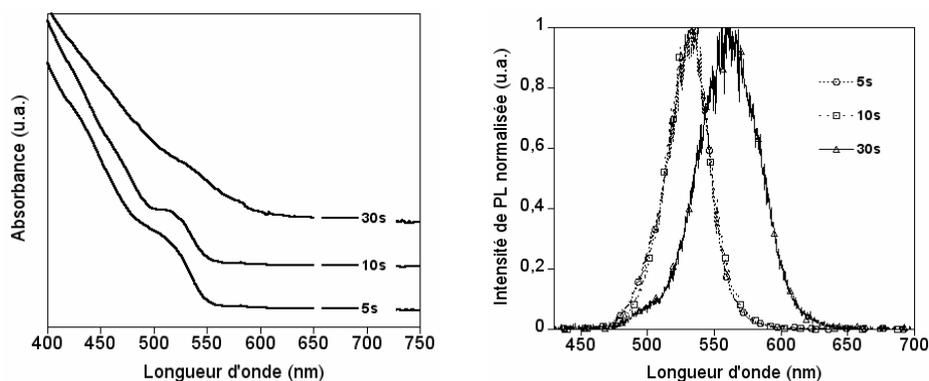


Figure IV-6: Influence du temps d'attente entre l'injection des deux précurseurs sur les spectres d'absorption UV-visible et de PL des nanocristaux obtenus

La Figure IV-6 montre les spectres d'absorption et d'émission des NCs obtenus avec différents temps entre les deux injections. On observe que dans les cas où on attend 5 et 10 secondes, la réaction se comporte de la même manière. Il se produit un décalage vers le bleu des spectres d'émission au cours de la croissance qui reflète le passage de la structure cœur/coquille à la structure de solution solide. La longueur d'onde d'émission et la largeur à mi-hauteur des pics d'émission sont presque identiques à la fin de la réaction, ce qui est en accord avec ce qui a été observé dans la littérature, c'est-à-dire que le temps entre les deux injections n'a pas d'influence sur les propriétés d'émission des nanocristaux formés pour des temps de 3 à 10 secondes [7]. On peut cependant noter une différence dans le spectre d'absorption, pour lequel le pic excitonique est mieux défini pour le temps de 10 secondes.

Quand on attend 30 secondes entre les injections, la réaction se comporte probablement différemment. Le pic d'émission se décale vers le rouge au cours de la croissance et est assez large (FWHM > 50 nm). Il n'y a pas de pic excitonique bien défini sur le spectre d'absorption. Le temps de 30 secondes est trop long pour conduire à la formation rapide d'une solution solide homogène. Il semble que le Zn n'arrive pas à diffuser dans les particules dans ces conditions. Ceci nous amène à choisir de laisser 10 secondes entre les 2 injections pour les autres synthèses.

VI.2.3.3 Propriétés des nanocristaux formés

La Figure IV-7 montre les spectres d'absorption et de photoluminescence d'une série de nanocristaux de $Cd_{1-x}Zn_xSe$ obtenus en variant les quantités de précurseurs de zinc et de cadmium comme indiqué dans le Tableau IV-1. Ce tableau donne aussi la composition moyenne déterminée par EDX et les caractéristiques de PL des échantillons. En changeant les quantités initiales de précurseurs, la couleur d'émission peut être variée dans la gamme de longueurs d'onde 470–580 nm.

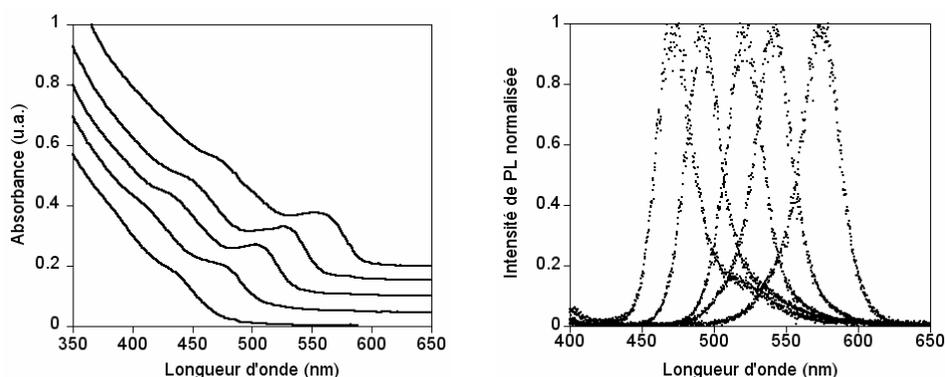


Figure IV-7 : Spectres d'absorption UV-visible et de PL ($\lambda_{ex}=400$ nm) de NCs de $Cd_{1-x}Zn_xSe$ avec x décroissant (les spectres d'absorption sont décalés verticalement pour plus de lisibilité ; de bas en haut pour l'absorption et de gauche à droite pour la PL: échantillons CdZnSe 1 à CdZnSe 5)

Echantillon n°	Composition (x dans $Cd_{1-x}Zn_xSe$)	λ_{PL} (nm)	FWHM (nm)	ZnSt ₂ (mmol)	CdSt ₂ (mmol)
CdZnSe 1	0.81	472	30	0.14	0.02
CdZnSe 2	0.69	493	28	0.1	0.02
CdZnSe 3	0.48	520	28.5	0.08	0.02
CdZnSe 4	0.38	541	30	0.08	0.03
CdZnSe 5	0.26	574	32.6	0.07	0.03

Tableau IV-1 : Données expérimentales et quantités de précurseurs utilisées

Il peut être remarqué que les pics excitoniques sont moins bien définis pour ce type de nanocristaux que pour les NCs CdSe et CdS décrits dans les chapitres précédents. Cette mauvaise résolution est due à la distribution de composition des nanocristaux ternaires de $Cd_{1-x}Zn_xSe$ et non causée par une dispersion en taille large [8].

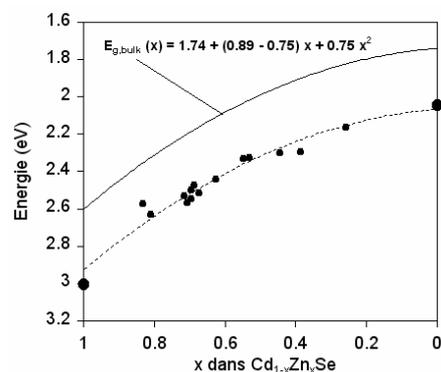


Figure IV-8: Variations du gap en fonction de la composition de nanocristaux de $Cd_{1-x}Zn_xSe$ de 4,3 nm de diamètre

L'analyse EDX d'une série d'échantillons dans la gamme de taille 4-5 nm a été utilisée afin d'étudier la relation entre la composition et le gap des nanocristaux

formés. Il doit être noté que, avant ces mesures, les nanocristaux doivent être purifiés avec beaucoup de soin de manière à enlever tous les précurseurs qui n'ont pas réagi et qui pourraient fausser les analyses. Kolomiets et Ling ont établi une relation empirique du second ordre pour décrire l'évolution non-linéaire du gap avec la composition dans la solution solide du matériau massif ^[10]. Ce comportement, connu aussi sous le nom de « optical bowing », est en général moins prononcé dans les systèmes à anion commun (II-II-VI) que dans les systèmes à cation commun (II-VI-VI) tels que $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ ^[11] ou $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ^[12].

Sur la Figure IV-8, le point à $x=1$ correspond à des nanocristaux de ZnSe de 4,3 nm de diamètre ^[13], celui à $x=0$ correspond à des nanocristaux de CdSe de 4,3 nm de diamètre ^[14]. Les données expérimentales (ligne pointillée) peuvent être ajustées avec les mêmes paramètres que la fonction empirique établie pour le matériau massif avec la composition (ligne continue), quand le gap de CdSe massif (1,74 eV) est remplacé par la valeur correspondante pour des nanocristaux de 4,3 nm (2,06 eV).

On voit ainsi que nos données expérimentales suivent la tendance du matériau massif. A cause des effets de confinement quantique, la courbe expérimentale est décalée de 320 meV vers les plus grandes énergies par rapport à la courbe du matériau massif, mais elle peut être ajustée avec les mêmes paramètres. Ceci est une autre confirmation que les particules avec une composition graduelle au début sont finalement transformées en particules homogènes de solution solide après la réaction.

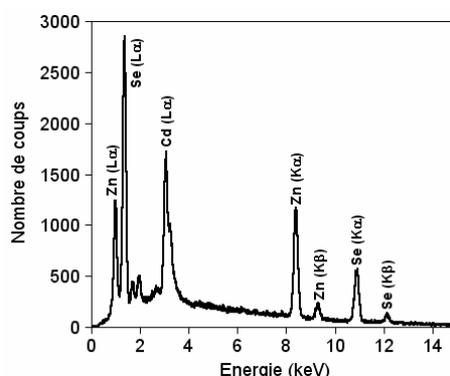


Figure IV-9 : Spectre EDX de nanocristaux de $\text{Cd}_{0,31}\text{Zn}_{0,69}\text{Se}$ (échantillon CdZnSe 2, Tableau IV-1)

Le spectre EDX de l'échantillon CdZnSe 2 (cf Tableau IV-1) est présenté sur la Figure IV-9. Ses pics et la position de ses pics sont représentatifs de tous les échantillons. Les petits pics à 1,7 et 2,0 keV correspondent respectivement au silicium du substrat et au phosphore des ligands de surface. L'analyse de cet échantillon mène à la composition suivante : Cd : 17,1% ; Zn : 37,8% et Se : 45,1%. Comme il a été observé dans le cas de nanocristaux de CdSe ^[15], les atomes de métal comptent pour environ 54-58% de la composition globale par rapport aux ions chalcogènes pour les NCs étudiés, ce qui peut être expliqué par un excès d'atomes de métal à la surface des nanocristaux. De plus il est observé pour toutes les expériences que le ratio Zn:Cd dans les particules est significativement plus faible

(typiquement d'un facteur 2,5) que le ratio molaire des précurseurs utilisés. Ceci confirme la réactivité plus faible du précurseur de zinc par rapport au précurseur de cadmium, comme mentionné précédemment.

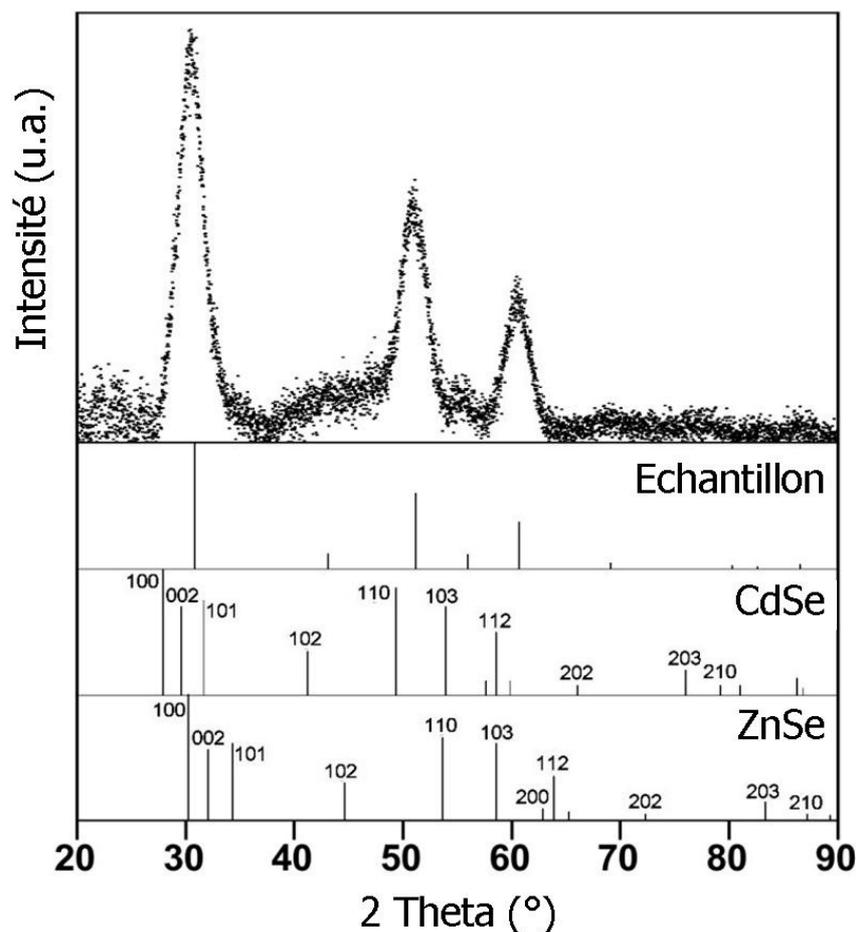


Figure IV-10 : Diffractogramme rayons X de nanocristaux de Cd_{0,52}Zn_{0,48}Se (échantillon CdZnSe 3) ($\lambda=1,789 \text{ \AA}$). Le spectre de diffraction de l'échantillon est comparé avec les positions des pics des structures wurtzite de CdSe (fichier JCPDS : 8-0459) et ZnSe (fichier JCPDS : 80-0008)

Le diffractogramme rayons X de nanocristaux de Cd_{0,52}Zn_{0,48}Se, Figure IV-10, possède les pics caractéristiques de NCs de semi-conducteurs II-VI de type wurtzite. Leurs positions sont entre celles des pics correspondants au CdSe et ZnSe massifs. L'atténuation et l'élargissement des réflexions (102) et (103) peuvent être attribués à des défauts d'empilement le long de l'axe [001]^[16]. La valeur du paramètre de maille c a été déterminée à 6,76 Å dans la solution solide alors qu'elle est de 6,26 Å dans le ZnSe type wurtzite et 7,01 Å dans le CdSe type wurtzite. Cette valeur est en bon accord avec la loi de Végard, confirmant une fois de plus la formation d'une solution solide homogène. Le calcul de la taille des cristallites avec la formule de Scherrer donne 4,8 nm comme résultat, ce qui est en concordance avec la valeur obtenue par analyse MET : 4,4 nm.

L'injection du précurseur de Zn suivie de celle du précurseur de Cd conduit dans un premier temps à une structure cœur/coquille CdSe/ZnSe puis

progressivement à une structure de solution solide homogène $Cd_{1-x}Zn_xSe$. Cette méthode permet l'obtention de NCs de solution solide de compositions variées.

IV.2.4 Injection simultanée des précurseurs de Zn et de Cd

Nous avons ensuite regardé si l'on peut obtenir la structure de solution solide par l'injection simultanée des précurseurs de Zn et de Cd (méthode 3).

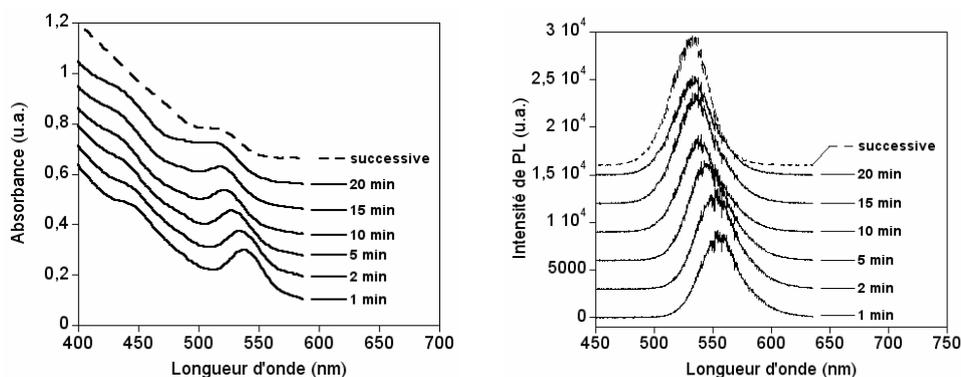


Figure IV-11 : Evolution des spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{ex}=400$ nm) au cours de la synthèse de NCs de $Cd_{0,58}Zn_{0,42}Se$ par injection simultanée des précurseurs de Zn et de Cd. Les spectres finaux sont comparés aux spectres obtenus lors de la même synthèse avec injection successive des précurseurs (en pointillés)

Les spectres d'absorption et de PL présentent la même évolution au cours de la synthèse lors de l'injection simultanée des précurseurs de Zn et de Cd que lors de l'injection successive de ces précurseurs dans les mêmes conditions de synthèse. Les spectres finaux sont quasi-identiques (Figure IV-11). En effet, les longueurs d'émission et les FWHM des NCs obtenus sont respectivement 532 nm et 38,3 nm dans le cas de l'injection successive et 534 nm et 39,7 nm pour l'injection simultanée. Ceci indique que la synthèse se comporte de la même manière dans les deux cas.

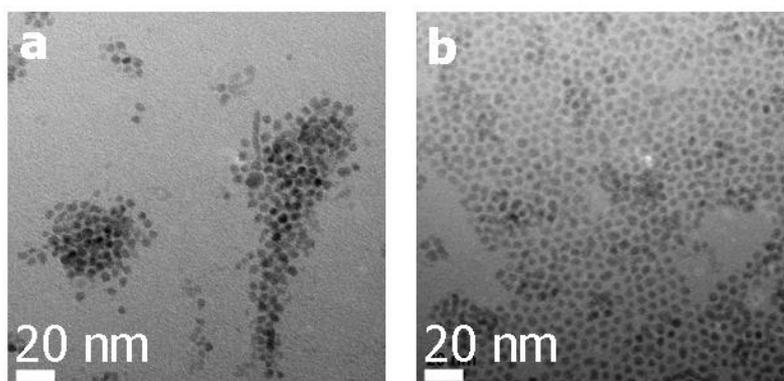


Figure IV-12 : Photos MET-HR au même grandissement des NCs obtenus par injection successive des précurseurs de Zn et de Cd (a) et par injection simultanée (b) avec les mêmes quantités de précurseurs et les mêmes conditions de synthèse

L'analyse par MET (Figure IV-12 et Figure IV-13) montre que les NCs obtenus par les méthodes 2 et 3 ont des tailles moyennes similaires, 4,3 nm pour l'injection successive et 4,2 nm pour l'introduction simultanée. La dispersion en taille est respectivement de 7 et 7,5% pour les deux échantillons. Les NCs sont sphériques dans les 2 cas.

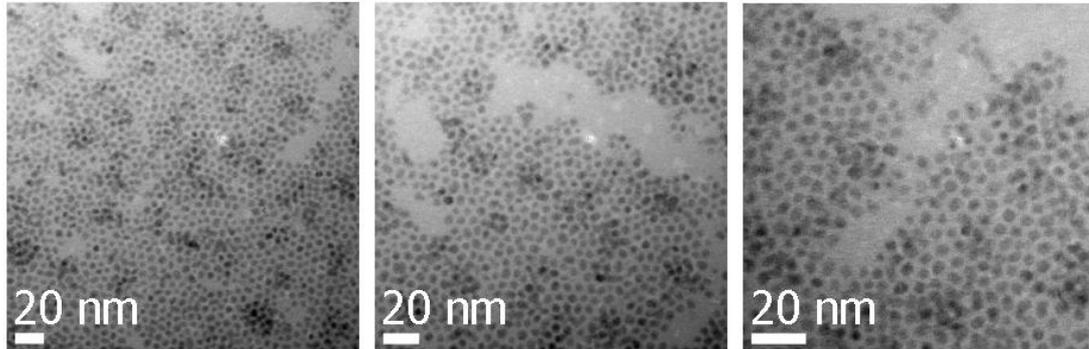


Figure IV-13 : Photos MET-HR à différents grossissements des NCs de $\text{Cd}_{0,58}\text{Zn}_{0,42}\text{Se}$ obtenus par injection simultanée des précurseurs de Zn et de Cd

Le comportement de la synthèse et les propriétés des NCs observés lors de cette synthèse sont très similaires aux résultats décrits dans le § IV.2.3. Il est donc possible d'obtenir des NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ par injection simultanée des précurseurs de Zn et de Cd.

Dans cette partie, nous avons donc montré la synthèse de NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ de différentes compositions, pouvant émettre de 470 à 580 nm. Afin d'accroître leur efficacité d'émission et leur stabilité, nous allons faire croître à leur surface une coquille de ZnS.

IV.3. Coquille de ZnS

Pour les applications d'affichage nécessitant une émission verte forte, telles que les pixels des écrans plats ou les diodes électroluminescentes RVB (Rouge Vert Bleu) utilisées pour la génération de lumière blanche, 525-535 nm est la plage idéale de longueur d'onde. En effet, on a ainsi le maximum de couleurs accessibles en combinant cette émission avec des émetteurs de bleu à 460-470 nm et de rouge à 610-620 nm ^[17]. De plus, une émission stable et efficace, qui ne décroît pas au cours du traitement et du procédé d'incorporation dans des dispositifs à l'état solide, est souhaitable. La passivation de la surface par une coquille d'un semi-conducteur à gap plus grand est un moyen efficace d'obtenir plus de stabilité.

IV.3.1 Choix du matériau pour la coquille

Dans la littérature, il existe peu de descriptions de croissance de coquille sur des NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$. Steckel et coll. ont choisi de faire croître une coquille de $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}$, créant ainsi le système cœur/coquille ayant selon eux les caractéristiques

idéales pour l'émission dans des LEDs et une taille assez importante pour la fabrication d'une telle LED ^[9]. Pour la croissance de cette coquille, ils utilisent le $CdMe_2$, le $ZnEt_2$ et le $(TMS)_2S$ en solvant coordonnant. Sung et coll. décrivent l'obtention dans un premier temps de nanocristaux de $Cd_{1-x}Zn_xSe$ par traitement thermique de nanocristaux de $CdSe/ZnSe$ puis dans un deuxième temps du système cœur/coquille avec la coquille de $ZnSe$ initiale qui n'a pas réagi ^[18].

La position du gap de $Cd_{1-x}Zn_xSe$ se situe entre celles des gaps de $CdSe$ et $ZnSe$. La passivation par une coquille de $ZnSe$ ne sera donc pas très efficace car le décalage entre les bandes de $Cd_{1-x}Zn_xSe$ et $ZnSe$ n'est pas assez grand pour permettre un bon confinement des électrons et des trous. Compte tenu de l'alignement des bandes entre $CdSe$, $ZnSe$ et ZnS (cf Chapitre II Figure II-10) et du savoir-faire que nous avons acquis pour la croissance de coquilles de ZnS par une méthode simple, nous avons choisi de faire croître une **coquille de ZnS** sur les nanocristaux de $Cd_{1-x}Zn_xSe$ obtenus.

IV.3.2 Croissance de la coquille

La croissance d'une coquille de ZnS sur les NCs de $Cd_{1-x}Zn_xSe$ devrait apporter un bon confinement à la fois des électrons et des trous dans le cœur. La même méthode que celle décrite dans les chapitres précédents a été utilisée pour la croissance de cette coquille ^[19] sur les nanocristaux de $Cd_{1-x}Zn_xSe$ de différentes compositions que nous avons obtenus. Nous allons décrire plus précisément la croissance sur les NCs verts de composition $Cd_{0,52}Zn_{0,48}Se$ préparés (échantillon $CdZnSe$ 3, Tableau IV-1) car c'est cette longueur d'onde qui est la plus intéressante pour la fabrication de LEDs. Pour la synthèse, les nanocristaux cœurs sont purifiés et redispersés dans un mélange d'ODE et d'oléylamine puis, après dégazage sous vide primaire (10^{-1} mbar, 15 minutes), 0,08 mmol de précurseurs de ZnS sont injectées en 1 heure au milieu sous la forme d'un mélange d'éthylxanthate de zinc et de stéarate de zinc. La température de réaction est comprise entre 210 et 220°C. Des prélèvements sont effectués au cours de l'ajout afin de suivre l'évolution des propriétés optiques et l'injection est interrompue si l'on observe une stagnation ou une dégradation des propriétés optiques avant que tous les précurseurs soient injectés.

La quantité introduite de 0,08 mmol a été déterminée par tâtonnement. En effet, nous ne savons pas estimer la quantité de nanocristaux de $Cd_{1-x}Zn_xSe$ formés car nous ne connaissons pas leur coefficient d'extinction molaire. Nous avons donc commencé par injecter la quantité pour 5 monocouches de ZnS en prenant comme coefficient d'extinction celui correspondant à $CdSe$. La quantité injectée était alors trop importante, ce qui avait pour conséquence la perte quasi-immédiate de la luminescence. Après plusieurs essais, la quantité de 0,08 mmol apparaît appropriée par rapport à la quantité de nanocristaux de $Cd_{1-x}Zn_xSe$ formés.

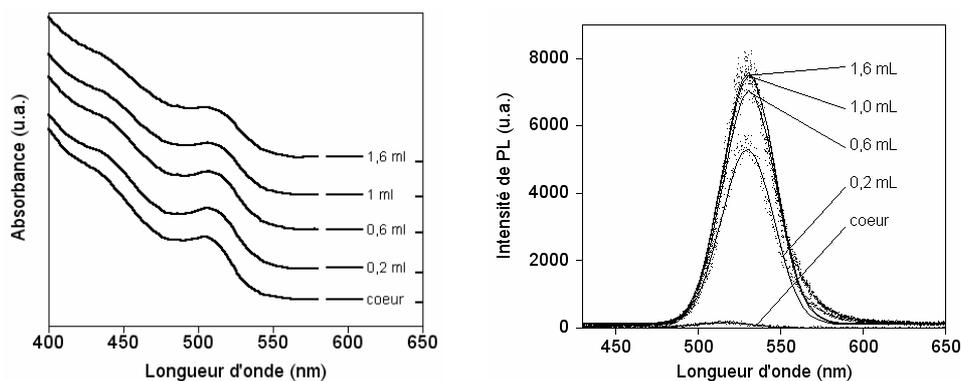


Figure IV-14: Evolution des spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{\text{ex}}=400$ nm) au cours de la croissance d'une coquille de ZnS de 3 monocouches d'épaisseur

L'évolution des spectres d'absorption et de PL au cours de la croissance de la coquille de ZnS est montrée Figure IV-14. Cette croissance a été accompagnée d'un décalage du pic d'émission de 520 à 530 nm et d'une augmentation très importante de l'intensité de PL. En même temps le pic s'est un peu élargi, sa largeur à mi-hauteur passant de 28,5 à 35 nm. Ceci indique une distribution de taille du système cœur/coquille un peu plus large que pour le cœur.

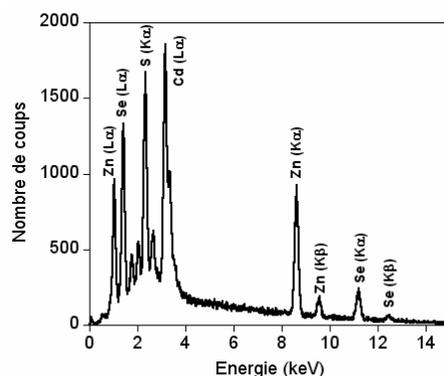


Figure IV-15 : Spectre EDX des NCs de $\text{Cd}_{0,52}\text{Zn}_{0,48}\text{Se}/\text{ZnS}$

Le spectre EDX des NCs de $\text{Cd}_{0,52}\text{Zn}_{0,48}\text{Se}/\text{ZnS}$ (Figure IV-15) témoigne de la présence des atomes de Zn et de S. Les pics et leurs positions sont représentatifs de tous les échantillons de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}/\text{ZnS}$. Les petits pics à 1,7, 2,0 et 2,6 eV correspondent respectivement au Si du substrat, au P des ligands de surface et au Cl du chloroforme utilisé pour la solubilisation des NCs. La composition déterminée expérimentalement pour cet échantillon est 31,1% de S, 39,3% de Zn, 18,2% de Se et 11,4% de Cd. La composition théorique est 33,3% de S, 41,3% de Zn, 16,7% de Se et 8,7% de Cd.

Les images MET révèlent une augmentation de la taille des nanocristaux de $4,4 \pm 0,3$ nm à $6,1 \pm 0,5$ nm pendant la croissance de la coquille (Figure IV-16). La différence de taille correspond à la croissance de 3 MCs de ZnS. Les cristaux restent sphériques au cours de la réaction (Figure IV-17).

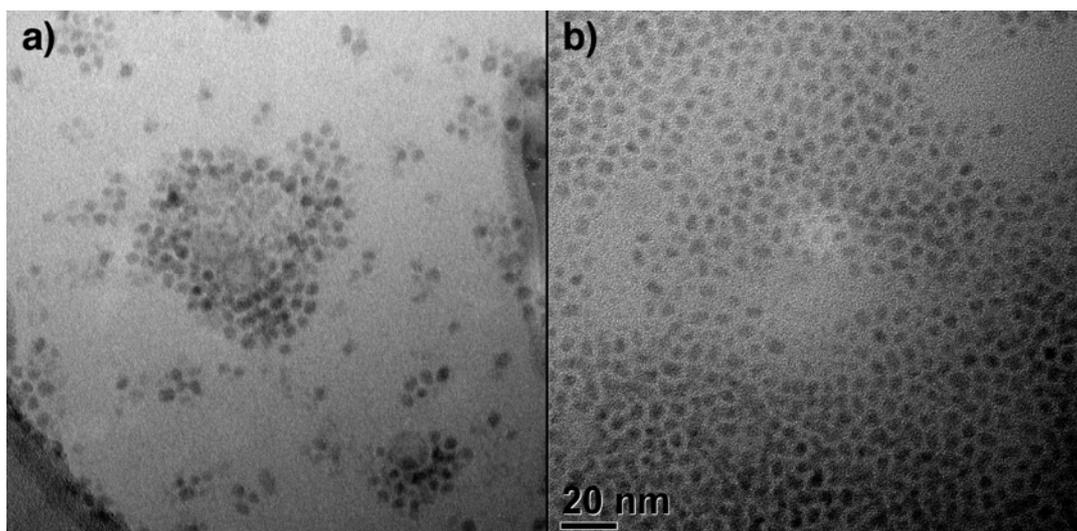


Figure IV-16 : Photos MET-HR du cœur (a) et du cœur/coquille correspondant (b) au même grandissement

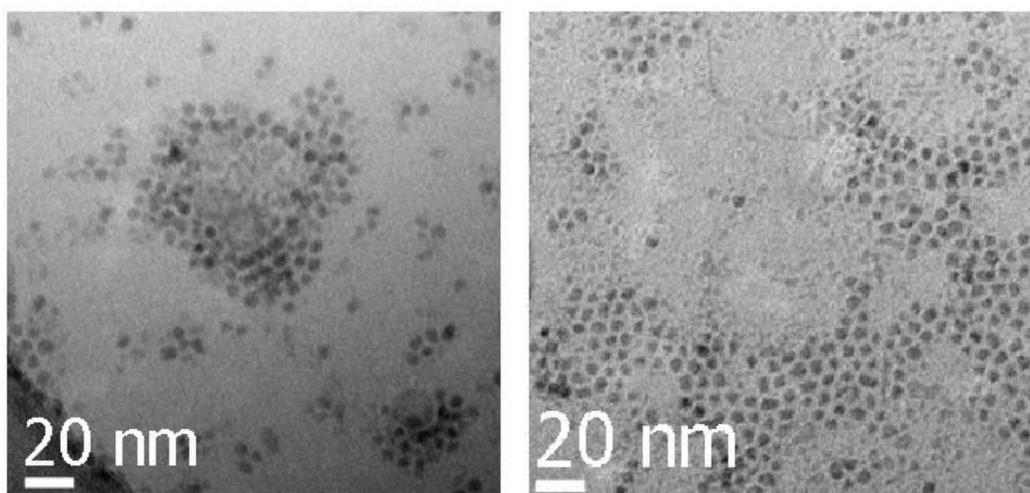


Figure IV-17 : Photos MET-HR des NCs de $\text{Cd}_{0,52}\text{Zn}_{0,48}\text{Se}/\text{ZnS}$ à différents grandissements

Par rapport au diffractogramme rayons X du cœur (Figure IV-10), le spectre de diffraction du cœur/coquille (Figure IV-18) présente quelques différences. La réflexion (002) est décalée vers les plus grands angles, et le pic correspondant à cette réflexion à 32° s'élargit vers les plus grands angles, montrant une contribution de ZnS. Les réflexions (110) et (112) sont également décalées vers les plus grands angles par rapport au cœur, ce qui indique une compression de la maille de $\text{Cd}_{0,52}\text{Zn}_{0,48}\text{Se}$. Un épaulement apparaît vers 65° , pouvant provenir de la réflexion de la raie (112) de ZnS. La comparaison des spectres du cœur et du cœur/coquille témoigne donc de changements dus à la présence de la coquille de ZnS.

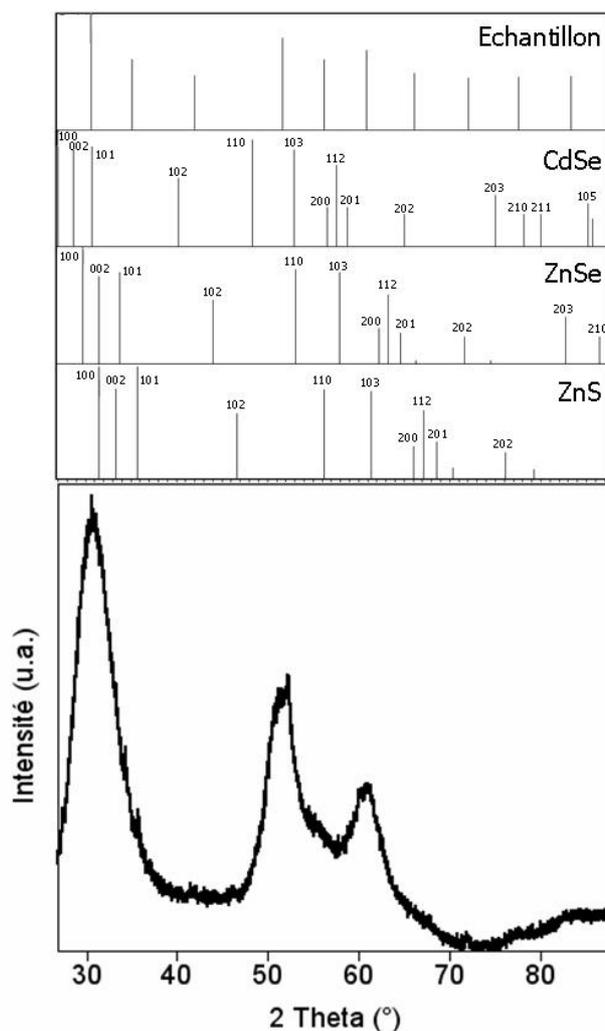


Figure IV-18 : Diffractogramme RX de l'échantillon de $\text{Cd}_{0,52}\text{Zn}_{0,48}\text{Se}/\text{ZnS}$ ($\lambda=1,789 \text{ \AA}$). Le spectre de diffraction de l'échantillon est comparé avec les positions des pics des structures wurtzite de CdSe (fichier JCPDS : 8-0459), ZnSe (fichier JCPDS : 80-0008) et ZnS (fichier JCPDS : 80-0007)

Dans le cas de nanocristaux de CdSe/ZnS, une décroissance de l'intensité de l'émission est généralement observée quand l'épaisseur de la coquille dépasse $\approx 1,5$ monocouches, à cause d'un nombre croissant de défauts dû à la différence de paramètre de maille relativement importante entre les matériaux de cœur et de coquille^[20, 21]. Dans le cas de nanocristaux cœur/coquille de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}/\text{ZnS}$, grâce à la différence de paramètre de maille plus faible, la décroissance de l'intensité de PL n'est observée qu'après une épaisseur de coquille plus importante (environ 3 monocouches). Le rendement quantique de luminescence de l'échantillon présenté est de 67%. Il a été déterminé avec la fluorescéine comme standard. Cette valeur est parmi les plus importantes reportées à ce jour pour des NCs émettant à 530 nm, ce qui les rend intéressants pour l'utilisation dans des dispositifs d'affichage. Pour illustrer ça, nous avons incorporé les nanocristaux cœur/coquille dans une matrice de polymère transparent constituée de poly(laurylméthacrylate)^[22]. Le matériau composite résultant peut être utilisé pour convertir de la lumière, comme montré sur la Figure IV-19. Dans ce cas la lumière bleue d'une LED de 400 nm est convertie en

lumière verte par la composite polymère/nanocristal. Ces nanocristaux pourraient également être utilisés dans de futurs dispositifs hybrides organiques/inorganiques émetteurs de lumière, dans lesquels l'excitation arrive par transfert d'énergie par résonance de Förster (Förster Resonant Energy Transfer ou FRET) à partir d'un polymère conjugué émettant de la lumière bleue ^[23].



Figure IV-19 : Conversion de lumière bleue émise par une LED ($\lambda_{\text{ex}}=400$ nm) en lumière verte par un composite $\text{Cd}_{0,52}\text{Zn}_{0,48}\text{Se}/\text{ZnS}$ -poly(laurylméthacrylate) dans un tube en verre

IV.4 Conclusion

Dans ce chapitre, une nouvelle méthode de synthèse pour la préparation de nanocristaux de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ a été présentée, à base de précurseurs de métaux stables à l'air, et le mécanisme de formation de ces cristaux a été étudié. Nous avons ainsi constaté que la taille des NCs atteint très vite sa valeur finale, et que la diffusion du Zn au cours de la réaction, à travers la particule de structure CdSe/ZnSe au départ, permet de former une solution solide homogène. La couleur d'émission peut être précisément ajustée sur une large gamme de couleurs du bleu à l'orange (470 à 580 nm), et en particulier dans la région importante du vert (525-535 nm), en fonction du ratio Cd:Zn initial.

Après croissance d'une coquille de ZnS à partir du précurseur monomoléculaire éthylxanthate de zinc, par la même méthode que celle décrite dans les chapitres précédents, un rendement quantique aussi important que 60-70% a pu être atteint. La robustesse de ces NCs en fait des candidats intéressants pour l'utilisation dans des LEDs ou des écrans plats ayant besoin de nanocristaux émettant dans le vert.

Partie expérimentale

Synthèse de nanocristaux par ajout de ZnSt₂ à une synthèse type de CdSe

0,13 mmol de CdSt₂, 0,27 mmol de ZnSt₂, 10 mmol d'oléylamine et 20 ml d'octadécène sont placés et mélangés à l'aide d'un barreau aimanté dans un ballon tricol de 100 ml équipé d'un condenseur. Le milieu est dégazé pendant 15 minutes, après quoi le montage est rempli d'argon et chauffé à 250°C. Une solution contenant 5 ml de TOP-Se 0,4 M et 8,3 ml d'octadécène est injectée le plus rapidement possible dans la solution à haute température. On laisse le milieu à 250°C pendant 18 minutes puis la croissance est arrêtée par le retrait de la source de chaleur. Après avoir laissé le milieu refroidir jusqu'à 50°C environ, les nanocristaux sont précipités et purifiés par ajout de 4 ml d'un mélange CH₃OH/CHCl₃ (1:1) et de 15 ml d'acétone, le tout étant centrifugé à 4000 tr/min pendant 10 minutes environ. Les nanocristaux peuvent être redispersés dans des solvants organiques tels que le chloroforme, le toluène ou l'hexane et le cycle de purification est répété.

UV-vis : 604 nm. PL : 623 nm (FWHM : 26,3 nm).

Synthèse de nanocristaux avec nucléation de CdSe en premier

2 g d'octadécène et 2 g d'oléylamine sont mélangés dans un ballon tricol de 50 ml équipé d'un condenseur. Le mélange est dégazé pendant 15 minutes environ, après quoi le ballon est rempli à l'argon et chauffé sous flux d'argon à 320°C. 1,25 ml d'une solution de TOP-Se 0,4 M (0,5 mmol de Se) est introduit dans le ballon. Après que la température se soit stabilisée à 320°C et sous une forte agitation, 1 ml de TOP contenant 0,02 mmol de stéarate de cadmium est injecté le plus rapidement possible dans le milieu réactionnel, suivi 10 secondes plus tard par une solution de 1 ml de TOP contenant 0,08 mmol de stéarate de zinc. Le milieu réactionnel est laissé à 310°C pour la croissance des nanocristaux pendant 1h15. L'arrêt de la croissance des cristaux se fait par simple retrait du chauffage. La purification se fait comme pour la synthèse décrite ci-dessus.

UV-vis : 556 nm. PL : 577 nm (FWHM : 34,2 nm).

Synthèse de nanocristaux de composition Cd_{0,52}Zn_{0,48}Se et de diamètre 4,4 nm par nucléation de ZnSe en premier

Typiquement, 2 g d'octadécène et 2 g d'oléylamine sont mélangés dans un ballon tricol de 50 ml équipé d'un condenseur. Le mélange est dégazé pendant 15 minutes environ, après quoi le ballon est rempli à l'argon et chauffé sous flux d'argon à 320°C. 1,25 ml d'une solution de TOP-Se 0,4 M (0,5 mmol de Se) est introduit dans le ballon. Après que la température se soit stabilisée à 320°C et sous une forte agitation, 1 ml de TOP contenant 0,08 mmol de stéarate de zinc est injecté le plus rapidement possible dans le milieu réactionnel, suivi 10 secondes plus tard par une solution de 1 ml de TOP contenant 0,02 mmol de stéarate de cadmium. Le milieu réactionnel est laissé à 310°C pour la croissance des nanocristaux pendant 20 minutes. L'arrêt de la croissance des cristaux se fait par simple retrait du chauffage.

La purification se fait comme pour les synthèses ci-dessus. Cette procédure mène à des nanocristaux de 4,4 nm et de composition $Cd_{0,52}Zn_{0,48}Se$.

UV-vis : 504 nm. PL : 521 nm (FWHM : 30 nm).

Synthèse de nanocristaux de composition $Cd_{0,58}Zn_{0,42}Se$ et de diamètre 4,2 nm par injection simultanée des précurseurs de Zn et de Cd

La synthèse se déroule de la même manière que la synthèse précédente, sauf que la quantité de $CdSt_2$ est 0,025 mmol et que les précurseurs de Zn et de Cd sont introduits simultanément.

UV-vis : 510 nm. PL : 534 nm (FWHM : 39,7 nm).

Croissance de coquille de ZnS sur des nanocristaux de $Cd_{0,52}Zn_{0,48}Se$

Des nanocristaux cœurs purifiés sont dispersés dans 5 ml d'ODE et 5 ml d'oléylamine, l'absorbance du mélange étant 0,55 au pic excitonique. Le mélange est dégazé sous vide pendant 15-20 minutes, puis la température est montée à 210°C sous argon. Un mélange de 0,016 mmol de $Zn(EX)_2$ dissoutes dans 0,8 ml de TOP et 0,048 mmol de $ZnSt_2$ dispersées dans 0,8 ml de TOP est ajouté goutte à goutte au milieu en 48 minutes à l'aide d'un pousse-seringue. La purification se fait de la même manière que pour les nanocristaux cœurs.

UV-vis : 508 nm. PL : 531 nm (FWHM : 35 nm). RQ : 67%.

L'évolution des propriétés optiques des nanocristaux au cours de la croissance de la coquille est résumée dans le Tableau IV-2.

	Ajout (mmol)	UV-Vis	PL	FWHM (nm)
Cœur $Cd_{0,52}Zn_{0,48}Se$	-	504	517	46,7
ZnS	0,016	506	529	36,7
ZnS	0,032	508	531	36,7
ZnS	0,048	508	531	36,7
ZnS	0,064	508	531	36,7

Tableau IV-2 : Evolution des propriétés optiques des NCs au cours de la croissance de la coquille de ZnS

Bibliographie

- [1] Yu, W.; Peng, X. **Formation of High Quality CdS and Other II-VI Semiconductor Nanocrystals in Noncoordinating Solvents: Tunable Reactivity of Monomers** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2368-2371.
- [2] Sapra, S.; Rogach, A.L.; Feldmann, J. **Phosphine-Free Synthesis of Monodisperse CdSe Nanocrystals in Olive Oil** *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3391-3395.
- [3] Reiss, P.; Quemard, G.; Carayon, S.; Bleuse, J.; Chandezon, C.; Pron, A. **Luminescent ZnSe Nanocrystals of High Color Purity** *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *84*, 10-13.
- [4] Qu, L.; Peng, Z. A.; Peng, X. **Alternative Routes toward High Quality CdSe Nanocrystals** *Nano Lett.* **2001**, *1(6)*, 333-337.
- [5] Li, L. S.; Pradhan, N.; Wang, Y.; Peng, X. **High Quality ZnSe and ZnS Nanocrystals Formed by Activating Zinc Carboxylate Precursors** *Nano Lett.* **2004**, *4(11)*, 2261-2264.
- [6] Battaglia, D.; Peng, X. **Formation of High Quality InP and InAs Nanocrystals in a Noncoordinating Solvent** *Nano Lett.* **2002**, *2(9)*, 1027-1030.
- [7] Zhong, X.; Zhang, Z.; Liu, S.; Han, M.; Knoll, W. **Embryonic Nuclei-Induced Alloying Process for the Reproducible Synthesis of Blue-Emitting Zn_xCd_{1-x}Se Nanocrystals with Long-Time Thermal Stability in Size Distribution and Emission Wavelength** *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108(40)*, 15552-15559.
- [8] Zhong, X.; Han, M.; Dong, Z.; White, T. J.; Knoll, W. **Composition-Tunable Zn_xCd_{1-x}Se Nanocrystals with High Luminescence and Stability** *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125(28)*, 8589-8594.
- [9] Steckel, J. S.; Snee, P.; Coe-Sullivan, S.; Zimmer, J. P.; Halpert, J. E.; Anikeeva, P.; Kim, L. A.; Bulovic, V.; Bawendi, M. G. **Color-Saturated Green-Emitting QD-LEDs** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45(35)*, 5796-5799.
- [10] Kolomiets, B. T.; Ling, C. M. *Sov. Phys. Solid State* **1960**, *2*, 154-160.
- [11] Swafford, L. A.; Weigand, L. A.; Bowers, M. J., II; McBride, J. R.; Rapaport, J. L.; Watt, T. L.; Dixit, S. K.; Feldman, L. C.; Rosenthal, S. J. **Homogeneously Alloyed CdS_xSe_{1-x} Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Composition/Size-Dependent Band Gap** *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128(37)*, 12299-12306.
- [12] Bailey, R. E.; Nie, S. **Alloyed Semiconductor Quantum Dots: Tuning the Optical Properties without Changing the Particle Size** *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125(23)*, 7100-7106.
- [13] Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. **Bright UV-Blue Luminescent Colloidal ZnSe Nanocrystals** *J. Phys. Chem. B.* **1998**, *102(19)*, 3655-3657.
- [14] Querner, C.; Reiss, P.; Sadki, S.; Zagorska, M.; Pron, A. **Size and Ligand Effects on the Electrochemical and Spectroelectrochemical Responses of CdSe Nanocrystals** *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3204-3209.
- [15] Taylor, J.; Kippeny, T.; Rosenthal, S. J. **Surface Stoichiometry of CdSe Nanocrystals Determined by Rutherford Backscattering Spectroscopy** *J. Cluster Sci.* **2001**, *12*, 571-582.
- [16] Guinier, A.; Freeman, W. H. **X-Ray Diffraction**. San Fransisco. 1963, 226-237.

- [17] Muthu, S.; Schuurmans, F. J. P.; Pashley, M. D. **Red, Green, and Blue LEDs for White Light Illumination** *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2002**, *8(2)*, 333-338.
- [18] Sung, Y.-M.; Lee, Y.-J.; Park, K.-S. **Kinetic Analysis for Formation of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ Solid-Solution Nanocrystals** *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128(28)*, 9002-9003.
- [19] Protière, M.; Reiss, P. **Facile Synthesis of Monodisperse ZnS Capped CdS Nanocrystals Exhibiting Efficient Blue Emission** *Nanoscale Res. Lett.* **2006**, *1*, 62-67.
- [20] Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. **Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine-Trioctylphosphine Oxide-Trioctylphosphine Mixture** *Nano Lett.* **2001**, *1(4)*, 207-211.
- [21] 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(46)*, 9463-9475.
- [22] Lee, J.; Sundar, V. C.; Heine, J. R.; Bawendi, M. G.; Jensen, K. F. **Full Color Emission from II-VI Semiconductor Quantum Dot-Polymer Composites** *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1102-1105.
- [23] Anni, M.; Manna, L.; Cingolani, R.; Valerini, D.; Creti, A.; Lomascolo, M. **Förster Energy Transfer from Blue-Emitting Polymers to Colloidal CdSe/ZnS Core Shell Quantum Dots** *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85(18)*, 4169-4171.

Chapitre V

Génération de lumière blanche

V.1 INTRODUCTION	153
V.2 LES LEDS BLANCHES.....	154
<i>V.2.1 Obtention : synthèse additive</i>	<i>154</i>
V.2.1.1 Conversion de lumière.....	154
V.2.1.1.a LED bleue + phosphore.....	154
V.2.1.1.b LED UV + plusieurs phosphores.....	155
V.2.1.1.c LED UV ou bleue + nanocristaux	155
V.2.1.2 Mélange de LEDs de couleur	155
V.2.1.3 Comparatif	156
<i>V.2.2 Des propriétés intéressantes pour l'éclairage.....</i>	<i>156</i>
V.3 OBTENTION DE LUMIERE BLANCHE.....	158
<i>V.3.1 En théorie : diagramme CIE.....</i>	<i>158</i>
<i>V.3.2 En pratique : détermination des quantités des 3 couleurs à</i> <i>mélanger.....</i>	<i>159</i>
V.3.2.1 Premier essai : la lumière blanche devient jaune	160
V.3.2.2 Deuxième essai : lumière blanche stable.....	161
V.4 CONCLUSION	162
DEFINITIONS	164
BIBLIOGRAPHIE.....	166

V.1 Introduction

La consommation mondiale d'électricité pourrait être réduite considérablement en remplaçant l'éclairage traditionnel par un éclairage blanc à base de semi-conducteurs. Cette prévision, très intéressante à l'heure actuelle où on parle beaucoup d'économies d'énergie, est alimentée par le développement récent des diodes électroluminescentes de puissance élevée avec des efficacités atteignant 100 lumens/Watt (lm/W) ^[1].

La lumière blanche est générée par synthèse additive (cf définition à la fin du chapitre), c'est-à-dire par combinaison de la lumière de plusieurs sources émettrices colorées afin d'obtenir une nouvelle couleur. En synthèse additive, les couleurs primaires généralement utilisées sont au nombre de trois : le rouge, le vert et le bleu. L'addition de ces 3 couleurs donne du blanc, de même que l'addition de couleurs complémentaires, qui sont les couleurs obtenues par mélange de 2 couleurs primaires (rouge + vert = jaune; rouge + bleu = magenta ; vert + bleu = cyan) (Figure V-1).

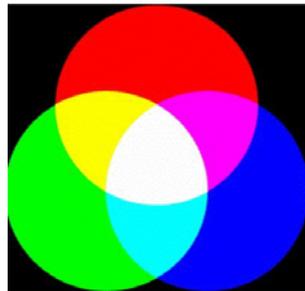


Figure V-1 : Schéma représentant la couleur obtenue lors du mélange de couleurs par synthèse additive ^[2]

Les deux technologies les plus usitées pour la production de lumière blanche sont par conséquent le mélange de LEDs rouges, vertes et bleues, et l'excitation de fluorophores avec une LED bleue ou UV. Pour les deux approches, l'ajustement du blanc et sa durabilité sont des challenges.

On trouve dans la littérature quelques articles sur la génération de lumière blanche par des nanocristaux de SC. Ces systèmes sont basés sur différents types de nanocristaux : ZnS:Pb ^[3], ZnS incorporé dans du silicium poreux ^[4], ZnSe ^[5], ZnSe dopé par du manganèse ^[6], CdSe ^[7, 8], CdSe_xS_{1-x} ^[9], CdS ^[10] ou encore CdSe/ZnS/CdSe/ZnS ^[10]. Les NCs de semi-conducteurs sont en effet des candidats prometteurs pour générer de la lumière blanche, grâce à la possibilité qu'ils offrent d'accorder avec précision leur couleur d'émission, à leur rendement quantique de fluorescence élevé, et à leur stabilité.

Dans les trois chapitres précédents, nous avons décrit la synthèse de NCs de CdSe/CdS/ZnS émettant dans le rouge (620 nm), de CdS/ZnS émettant dans le bleu (460 nm) et de Cd_{1-x}Zn_xSe/ZnS émettant dans le vert (530 nm). Dans ce chapitre nous allons donc, après avoir brièvement exposé les différentes manières d'obtenir des LEDs blanches et leurs propriétés, expliquer comment nous avons généré de la lumière blanche à partir des trois types de nanocristaux synthétisés et démontrer que - si on les mélange dans de bonnes proportions - on obtient une émission blanche stable dont la nuance peut facilement être ajustée.

V.2 Les LEDs blanches

V.2.1 Obtention : synthèse additive

Produite à la fin des années 60, la LED a d'abord été utilisée comme lampe témoin puis pour la transmission de données ou le rétro éclairage des écrans. Rouge puis verte, il a fallu attendre le début des années 90 pour voir apparaître les diodes bleues essentielles à la production de lumière blanche par la synthèse du rouge, du vert et du bleu ou par adjonction d'un phosphore jaune sur une diode bleue.

Dans ce paragraphe, nous décrivons brièvement les deux principaux moyens utilisés pour générer de la lumière blanche mentionnés dans l'introduction : la conversion de lumière UV ou bleue et le mélange de LEDs de couleurs.

V.2.1.1 Conversion de lumière

Le principe de cette méthode est d'utiliser des fluorophores qui convertissent la lumière d'une LED bleue ou UV en lumière blanche par fluorescence.

V.2.1.1.a LED bleue + phosphore

Dans ce cas, la LED blanche est fabriquée à partir d'une diode émettant dans le bleu (GaN ou InGaN). Une couche luminescente à base d'un phosphore est déposée au-dessus pour convertir une partie du rayonnement émis en une radiation de couleur jaune (Figure V-2). La lumière visible résultante est donc un mélange de bleu et de jaune, vu comme un pseudo-blanc. Ces LEDs sont les plus répandues sur le marché actuellement. Leur température de couleur (cf définition à la fin du chapitre) peut être variée dans une large gamme. Un halo gênant est présent pour ces LEDs, dû au fait que la lumière bleue est directive, alors que la lumière jaune émise est multidirectionnelle.

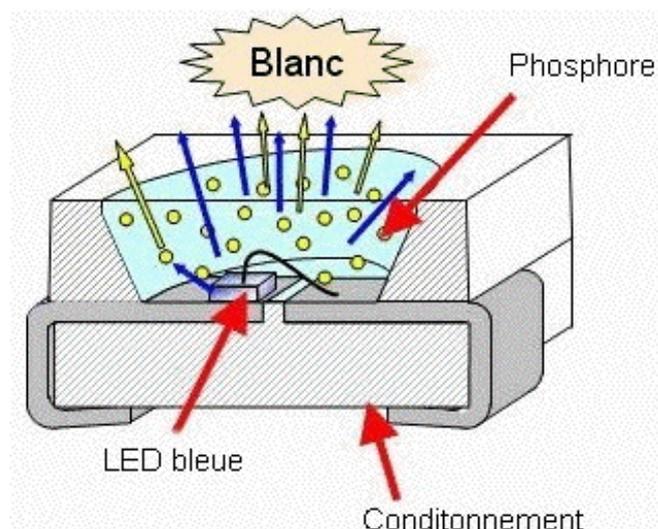


Figure V-2: Principe de la génération de lumière blanche par une LED bleue à phosphore ^[11]

V.2.1.1.b LED UV + plusieurs phosphores

Ce dispositif, très similaire à celui du paragraphe précédent, utilise le rayonnement d'une LED UV qui est absorbé par différents phosphores. Ceux-ci émettent alors simultanément des couleurs complémentaires.

V.2.1.1.c LED UV ou bleue + nanocristaux

Comme mentionné en introduction, il est également possible de générer de la lumière blanche par conversion de lumière bleue ou UV par des NCs fluorescents de semi-conducteurs. De nombreux groupes s'intéressent à cette application car l'utilisation des NCs pour la génération de lumière blanche est prometteuse, bien qu'encore en développement. En effet, lorsqu'ils sont passivés par un semi-conducteur à gap plus grand, les NCs atteignent des efficacités de PL très importantes ^[12-14]. Leurs avantages spécifiques sur les phosphores organiques sont leur large gamme d'émission, leur grande stabilité et leur large gamme d'absorption. Ainsi, l'ensemble des NCs a un spectre d'absorption quasi-continu de leur gap à l'UV. Ceci permet l'excitation simultanée des différentes tailles de nanocristaux avec une seule source de lumière (Figure V-3) et facilite l'ajustement de la couleur d'émission du mélange par le contrôle du ratio de NCs mélangés. De plus, l'étroitesse de leur spectre d'émission (FWHM < 30 nm) ^[15] comparé à celui des phosphores organiques (FWHM = 50–100 nm) ^[16] fait des NCs une source exceptionnelle d'émission de couleurs presque pures.

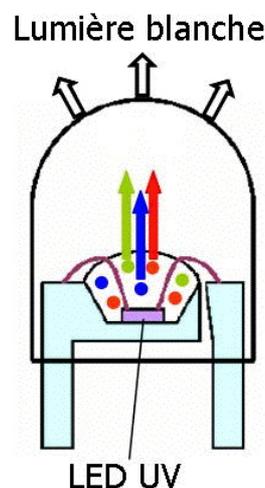


Figure V-3 : Schéma de fonctionnement d'une LED blanche à partir d'une LED UV et de NCs

V.2.1.2 Mélange de LEDs de couleur

La mise au point de LEDs blanches par la méthode du "mélange des couleurs" consiste à mettre ensemble des LEDs rouges, vertes et bleues (Figure V-4) ou encore bleues et jaunes. Dans ce cas, le principe utilisé est l'électroluminescence. Il est par exemple possible de générer du rouge, de l'orange et du jaune avec AlInGaP et du vert, du bleu et du blanc à partir d'AlInGaN.



Figure V-4 : LEDs émettant respectivement dans le rouge, le vert et le bleu, permettant la génération de lumière blanche ^[1]

V.2.1.3 Comparatif

	RVB	bleu + phosphore	UV + phosphore
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> - la couleur peut être changée de manière dynamique - de très nombreuses couleurs peuvent être générées - efficacité théorique lumineuse la plus importante des 3 méthodes - pas d'utilisation d'UV 	<ul style="list-style-type: none"> - efficacité lumineuse théorique importante - peut générer des températures de couleur entre 3200K (blanc froid) et 10000K (blanc chaud) - pas d'utilisation d'UV 	<ul style="list-style-type: none"> - couleur uniforme - électronique simple - les variations de couleur sont dues seulement aux phosphores
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> - la couleur peut changer à cause du vieillissement - besoin d'une électronique plus sophistiquée - faible rendu des couleurs 	<ul style="list-style-type: none"> - potentiel de changement de teinte faible - doit être contrôlé par optique 	<ul style="list-style-type: none"> - efficacité lumineuse plus faible - durée de vie plus courte - nouveaux phosphores nécessaires

Tableau V-1 : Tableau récapitulatif des avantages et inconvénients des méthodes RVB, bleu+phosphore et UV+phosphore ^[1]

Le Tableau V-1 présente les avantages et inconvénients des LEDs blanches obtenues par mélange RVB et par l'utilisation de phosphores avec des LEDs UV ou bleues. Le fait d'utiliser un mélange de couleurs permet d'obtenir une gamme de couleurs plus variées que le système LED bleue/phosphore. Cependant, ce système est très utilisé pour l'instant car le rendu des couleurs est faible pour le mélange RVB et l'efficacité lumineuse est moindre pour le système LED UV/phosphore.

Après avoir exposé les différentes manières de générer de la lumière blanche, nous allons comparer les propriétés des LEDs à celles des autres types d'éclairage.

V.2.2 Des propriétés intéressantes pour l'éclairage

Le Tableau V-2 établit un comparatif des propriétés de différents types d'éclairage. Ce tableau montre que les LEDs ont, pour le moment, un rendement lumineux supérieur seulement aux ampoules à incandescence et halogènes. Cependant, elles peuvent se révéler très utiles voire indispensables du fait de leurs caractéristiques (parfois très éloignées des autres sources), et notamment de leur durée de vie très longue. De nombreuses études sont actuellement en cours, ayant pour conséquence l'accroissement de leur efficacité lumineuse en même temps que la diminution de leur coût.

	LED	Lampe classique à incandescence	Lampe à fluorescence	Lampe au sodium Basse P	Lampe au sodium Haute P	Halogène	Mercuré (HP*)	Halogénure métallique
Prix	Moyen à Élevé	Faible	Moyen	Moyen	Moyen	Moyen	Moyen	Moyen
Durée de vie (h)	50.000 à 100.000	1.000	10.000 à 20.000	16.000	12.000 à 22.000	2.000 à 4.000	16.000 à 20.000	6.000 à 10.000
Échauffement	Inexistant	Important	?	?	?	Élevé	?	?
Solidité	Très bonne	Mauvaise	Mauvaise	Mauvaise	Mauvaise	Mauvaise	Mauvaise	Mauvaise
lm/Watt	12 à 60	12 à 20	50 à 80	140 à 180	100 à 130	15 à 30	50 à 70	70 à 90
Flux lumineux (lm)	5 à 20	Plusieurs centaines						
Taille	Faible	Petite à Moyenne	Moyenne à grande			Petite à Moyenne	Moyenne à grande	Moyenne à grande
Rendu des couleurs (IRC)	Moyen à Bon	Excellent	Mauvais à bon	Très mauvais	Mauvais	Excellent	Mauvais à bon	Moyen à très bon
Utilisation	Voyants	Éclairage domestique	Éclairage public et domestique	Éclairage urbain		Éclairage domestique	Éclairage urbain	Éclairage public et domestique

Tableau V-2 : Comparatif des propriétés des principales sources d'éclairage [17]

Voici une liste des avantages et inconvénients des LEDs blanches dans le domaine de l'éclairage.

Avantages :

- Faible consommation
- Fiabilité (solidité, fonctionnement à haute et basse température, durée de vie) => coûts de maintenance réduits
- Souplesse d'utilisation (allumage instantané, réglage possible de l'intensité lumineuse en jouant sur la tension d'alimentation, fonctionnement sous basse tension, taille réduite)
- Pas d'émission de chaleur
- Les couleurs sont obtenues directement (contrairement aux ampoules classiques où un filtre de couleur est utilisé, réduisant de beaucoup le rendement)

Inconvénients :

- Investissements importants car le développement est en cours
- Lumière désagréable: Moyen voire mauvais IRC, lumière éblouissante, phénomène de "halo" dû à la différence de directivité du bleu et du jaune pour les LEDs bleues + phosphore (qui sont les plus répandues)



Figure V-5: Quelques exemples d'applications des LEDs blanches [18-21]

Les applications des LEDs blanches pour l'éclairage sont diverses (Figure V-5) : lampes torches et frontales, signalisation, luminaires en hauteur, éclairage décoratif...

Après cette brève description des techniques utilisées pour engendrer de la lumière blanche et des propriétés des LEDs blanches ainsi obtenues, nous allons expliquer comment nous pouvons en théorie puis en pratique générer de la lumière blanche à partir de nanocristaux de semi-conducteurs.

V.3 Obtention de lumière blanche

V.3.1 En théorie : diagramme CIE

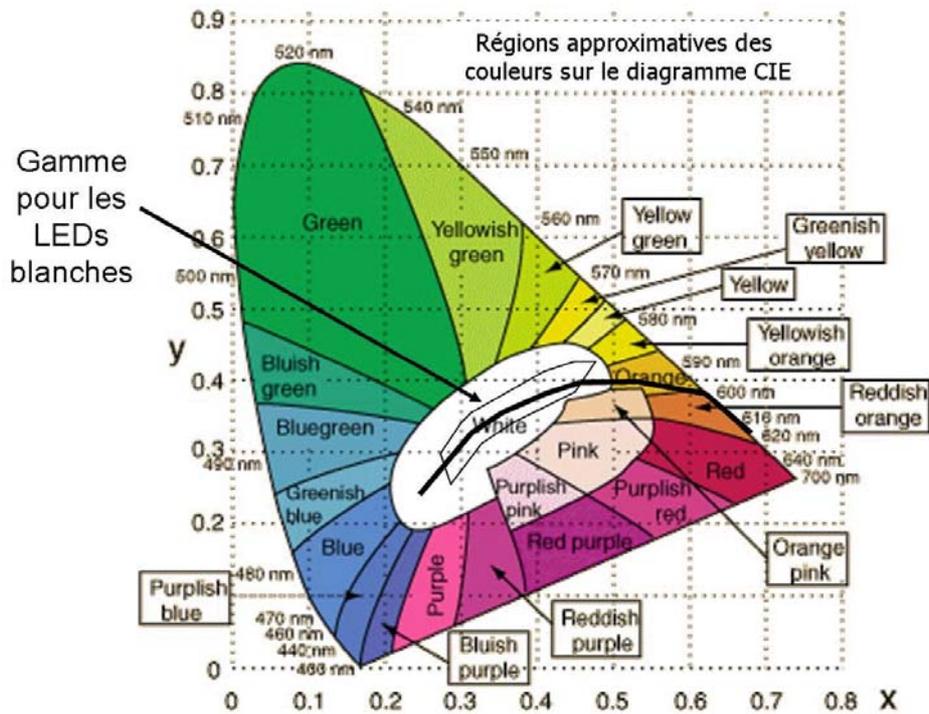


Figure V-6 : Diagramme CIE

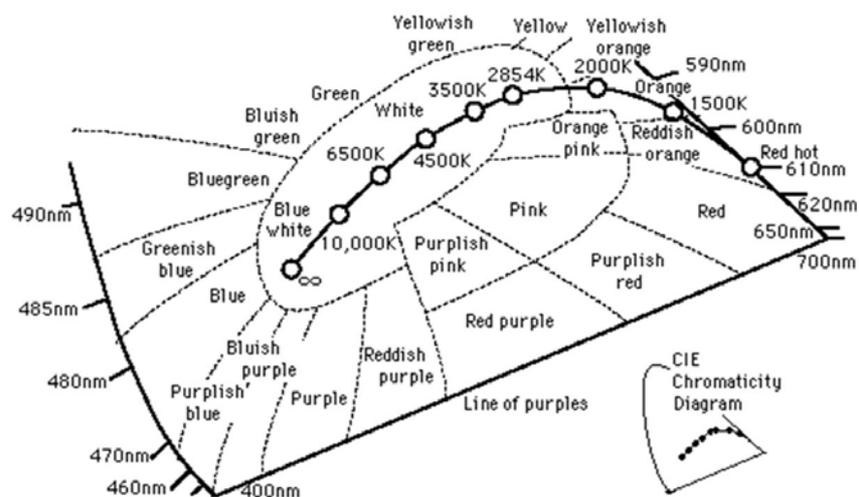


Figure V-7 : Agrandissement d'une partie du diagramme CIE, qui met en évidence la variation de température de couleur dans la zone de blanc

Depuis sa création par la Commission Internationale de l'Éclairage, en 1931, le système CIE xyY (Figure V-6 et Figure V-7), a été utilisé pour la solution graphique de nombreux problèmes colorimétriques. Les axes x et y définissent la chromaticité (cf définition à la fin du chapitre), tandis que l'axe Y, en 3^{ème} dimension, est relatif à la luminance (cf définition à la fin du chapitre). Toutes les couleurs situées à la périphérie du diagramme sont des couleurs pures, repérées par leurs longueurs d'onde, et la droite reliant les deux extrémités du spectre se nomme "droite des pourpres". Le diagramme de chromaticité permet en outre de calculer la saturation d'un échantillon, par rapport au blanc parfait situé aux coordonnées $x = 0,3333$ et $y = 0,3333$, ainsi que sa complémentaire exacte.

Le blanc se situe sur une zone du diagramme CIE (Figure V-6), dans laquelle il peut prendre différentes températures de couleur (Figure V-7). Pour obtenir du blanc, il nous faut donc connaître les longueurs d'ondes d'émission de nos échantillons et regarder les proportions des différentes couleurs à mélanger afin que le barycentre des 3 points ait pour coordonnées un point dans la zone correspondant au blanc du diagramme CIE.

V.3.2 En pratique : détermination des quantités des 3 couleurs à mélanger

Nous nous sommes fixés comme objectif ce que l'on appelle le blanc d'égal énergie qui correspond aux coordonnées (1/3, 1/3) sur le diagramme CIE. Pour obtenir ce blanc à partir de nos 3 couleurs, il faut connaître les longueurs d'onde d'émission de nos échantillons et calculer la quantité à mettre de chaque couleur en faisant un barycentre qui tient compte de l'intensité relative de nos couleurs et de la réponse de l'œil par rapport à celle du détecteur.

Une feuille de calcul a été créée ^[22] afin de prendre en considération ces différents paramètres. La démarche pour obtenir du blanc a donc été la suivante. On a commencé par faire des spectres de PL de chacun de nos 3 échantillons : CdS/ZnS ou Cd_{1-x}Zn_xSe/ZnS selon le cas pour le bleu, Cd_{1-x}Zn_xSe/ZnS pour le vert et CdSe/CdS/ZnS pour le rouge. La longueur d'onde d'émission nous permet de calculer les coordonnées de chaque échantillon sur le diagramme CIE. Ces coordonnées sont moyennées en fonction de la largeur à mi-hauteur du pic d'émission afin de prendre en compte le fait que l'émission ne se fait pas qu'à une seule longueur d'onde. On calcule ainsi un barycentre entre les points $0,25(\lambda - \text{FWHM}/2 ; I_{\text{max}}/2)$; $0,50(\lambda ; I_{\text{max}})$; $0,25(\lambda + \text{FWHM}/2 ; I_{\text{max}}/2)$ (où I_{max} est la valeur de l'intensité maximale du pic d'émission) et on en déduit les coordonnées CIE moyennes pour chaque couleur. Cette correction est notamment nécessaire si la largeur des raies d'émission est importante (> 50 nm).

L'efficacité de chaque couleur est ensuite calculée en divisant l'intensité maximale par la réponse du spectromètre qui est fonction de la longueur d'onde ; et l'efficacité relative en est déduite en divisant l'efficacité par la moyenne des efficacités des trois couleurs.

Enfin, pour obtenir les quantités nécessaires au mélange, on calcule les coordonnées géométriques du barycentre correspondant aux trois longueurs d'onde moyennes et on divise chaque coordonnée par l'efficacité relative. On normalise ensuite ces quantités pour obtenir des pourcentages.

La Figure V-8 représente une copie d'écran du fichier avec les proportions utilisées pour l'obtention du blanc stable (cf § V.3.2.2).

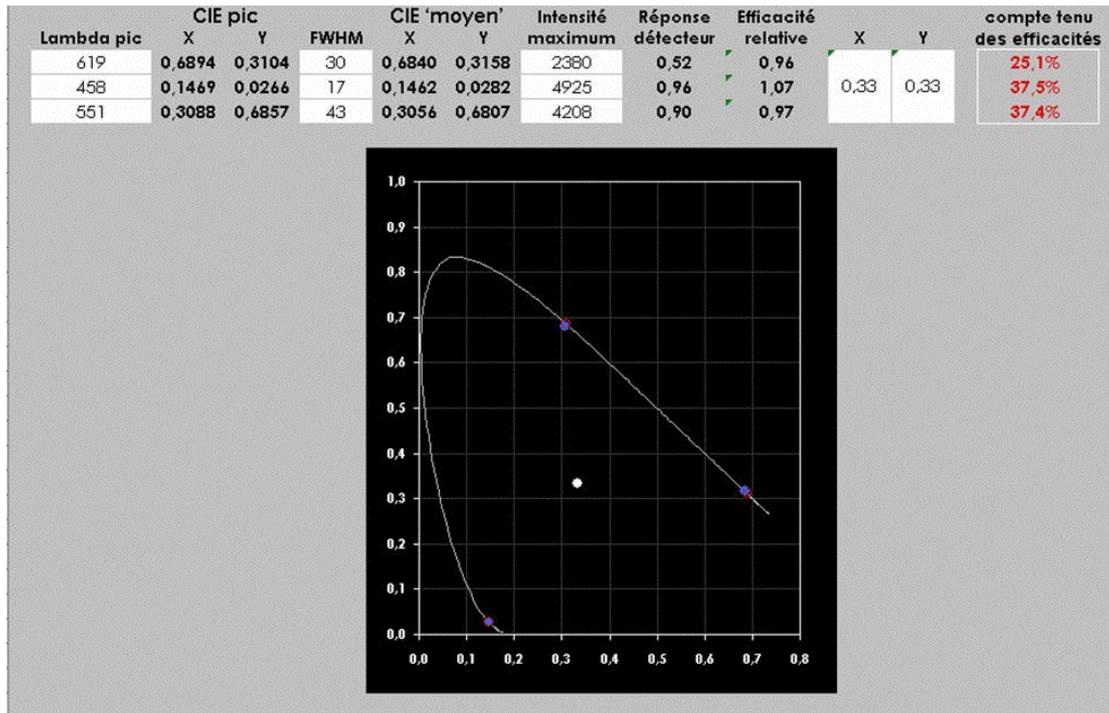


Figure V-8: Copie d'écran du fichier utilisé pour le calcul des quantités des solutions de départ à mélanger pour obtenir du blanc. Les points bleus représentent la position des couleurs de départ sur le diagramme CIE.

De nombreux essais ont été faits avec différents types, échantillons et quantités de nanocristaux. Nous ne détaillons par la suite que les deux essais les plus prometteurs.

V.3.2.1 Premier essai : la lumière blanche devient jaune

Une première tentative concluante a été faite à partir de nanocristaux bleus et verts de $Cd_{1-x}Zn_xSe/ZnS$ et rouges de $CdSe/CdS/ZnS$.

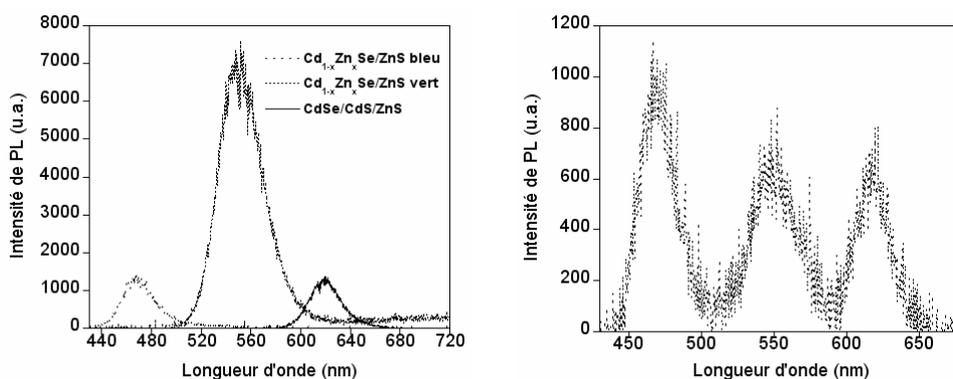


Figure V-9 : **A gauche :** Spectres de PL des couleurs de départ ($\lambda_{ex}=400$ nm). **A droite :** Spectre de PL du mélange obtenu lors du 1^{er} essai ($\lambda_{ex}=400$ nm).

La Figure V-9 montre les spectres de PL des couleurs de départ utilisées et du mélange blanc-jaune obtenu. On peut remarquer que l'intensité lumineuse de chaque couleur diminue après mélange, surtout pour la couleur verte, et que le rapport des différentes intensités est très fortement modifié par le mélange.

Cet échantillon émettait de la lumière blanche après mélange, cependant cette lumière a pris une teinte jaune avec le temps, comme le montre la Figure V-10. Ceci est probablement dû au fait que les NCs émettant dans le bleu étaient moins stables que ceux de couleur rouge et verte. Cette différence peut provenir d'une épaisseur trop faible ou d'une mauvaise déposition de la coquille de ZnS des nanocristaux bleus. Ainsi l'efficacité du bleu a diminué avec le temps. Le rouge et le vert sont restés stables, ce qui confère au mélange une légère coloration jaune.



Figure V-10: Photo du mélange obtenu pour le 1^{er} essai sous la lampe UV ($\lambda_{ex}=365$ nm)

Cet essai était prometteur. Le changement de PL au cours du cours du temps peut être la conséquence du fait que les cristaux verts ont une luminescence de départ très supérieure aux 2 autres couleurs, et d'une perte relative de PL des NCs bleus utilisés. C'est pourquoi nous avons fait un essai avec les mêmes cristaux pour le vert et le rouge, mais en utilisant pour le bleu les nanocristaux de CdS/ZnS dont la synthèse est décrite dans le Chapitre III et qui ont un fort rendement quantique de luminescence.

V.3.2.2 Deuxième essai : lumière blanche stable

Nous avons donc réalisé un autre essai à partir de nanocristaux bleus de CdS/ZnS, verts de Cd_{1-x}Zn_xSe/ZnS et rouges de CdSe/CdS/ZnS. La Figure V-11 représente les spectres de PL des couleurs de départ et du mélange obtenu. On peut noter que les couleurs de départ bleue et rouge apparaissent plus luminescentes par rapport à la couleur verte que pour l'essai précédent et que l'intensité moyenne des couleurs est nettement plus importante que lors du premier essai. Les couleurs sont mélangées dans les proportions indiquées sur la Figure V-8.

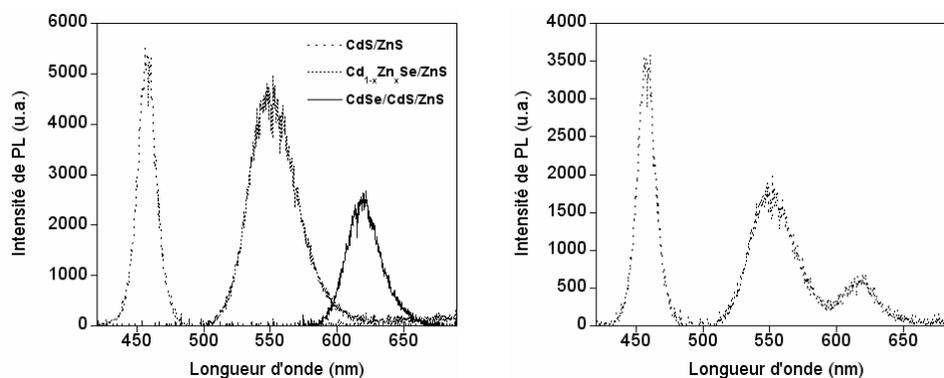


Figure V-11 : Spectres de PL ($\lambda_{ex}=400$ nm) des couleurs de départ (à gauche) et du mélange obtenu (à droite) lors du 2^{ème} essai.

Par rapport à l'essai précédent, les spectres sont plus stables lors du mélange, c'est-à-dire que les intensités des couleurs diminuent mais beaucoup moins pour la couleur verte et on conserve un rapport inégal entre les intensités des différents pics. De plus, l'intensité globale de luminescence est beaucoup plus importante que lors du premier essai.

Le mélange obtenu, jaune juste après réalisation, est devenu blanc après stockage (environ une semaine). Cette durée de stabilisation est probablement due aux interactions entre les différents types de NCs. Nous avons ensuite essayé de reproduire ce mélange en multipliant les quantités par 3. Le résultat obtenu émet bien de la lumière blanche, comme on le peut le voir sur la Figure V-12, qui montre la luminescence des couleurs de départ et du mélange sous excitation UV. La couleur blanche est stable dans le temps car ce mélange a été fait il y a un an et il est toujours blanc sous éclairage UV.

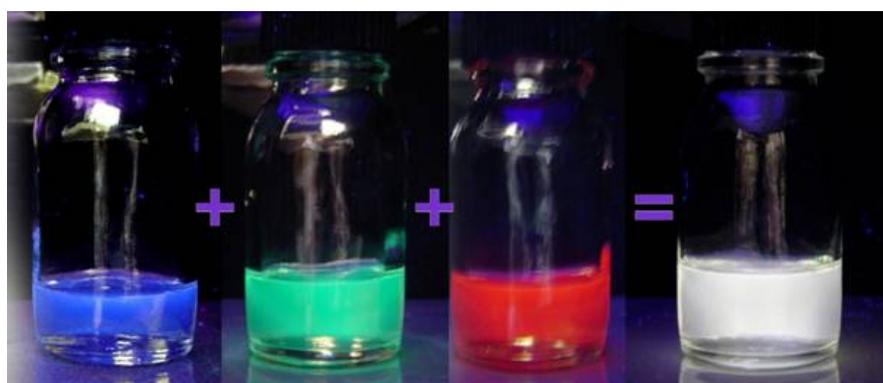


Figure V-12: Photos des couleurs de départ et du blanc obtenu sous excitation UV ($\lambda_{\text{ex}}=365$ nm)

Le mélange blanc a également été incorporé dans du PMMA (Figure V-13) afin de permettre sa mise en forme et la PL est conservée, ce qui est un indice de stabilité.



Figure V-13 : Mélange blanc incorporé dans du PMMA sous excitation UV ($\lambda_{\text{ex}}=400$ nm).

V.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré comment, à partir des NCs dont les synthèses sont décrites dans les 3 chapitres précédents, nous avons réussi à générer de la lumière blanche. Les deux essais présentés sont les plus concluants. En effet, il a fallu un nombre important de mélanges pour obtenir la couleur blanche stable. Ces essais nous ont montré qu'il est accessible de faire du blanc à partir de différentes couleurs de nanocristaux.

Pour obtenir un blanc stable, il est nécessaire d'avoir des couleurs très lumineuses et stables au départ, sinon le rapport relatif de l'intensité des couleurs peut varier au cours du temps et on risque de perdre la couleur blanche, qui prend alors la nuance de la couleur dominante. La lumière blanche obtenue est stable dans le temps, ce qui est très prometteur pour l'intégration de nanocristaux fluorescents de semi-conducteurs dans des LEDs blanches.

Définitions

Angle d'émission (Degrés)

C'est l'angle de demi-intensité lumineuse de la LED, c'est-à-dire l'angle total (dans les deux directions par rapport à l'axe optique) à l'intérieur duquel l'intensité lumineuse (en Candelas (cd)) est supérieure à la moitié de l'intensité lumineuse maximale.

Chromaticité

C'est une caractéristique définissant la position d'une couleur dans le plan chromatique, soit par définition de ses coordonnées chromatiques, soit par définition de sa teinte et de sa saturation.

Efficacité lumineuse (Lumens/Watts)

Elle définit la capacité d'un éclairage à produire un flux important à partir d'un Watt (W) électrique absorbé. Il faut distinguer trois efficacités lumineuses, suivant que l'on tient compte:

- de la source lumineuse seule,
- de la source lumineuse et de son alimentation électrique (transformateur, redresseur, ballast...),
- de la source lumineuse, de son alimentation électrique et des pertes optiques de l'installation (diffuseur, réflecteur...).

Remarques:

- Les efficacités lumineuses des LEDs testées en laboratoire sont toujours nettement plus élevées que celles des LEDs commercialisées.
- L'unité *lumen* dépend de la sensibilité de l'œil à la lumière. Il est donc plus facile d'avoir des hautes efficacités lumineuses dans l'orange, longueur d'onde à laquelle les humains sont très sensibles.

Flux lumineux (Lumens)

C'est la quantité d'énergie émise par une source sous forme de rayonnement visible dans toutes les directions, par unité de temps.

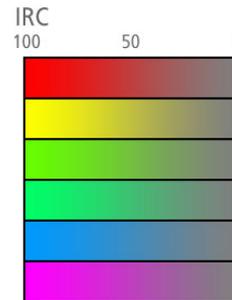
Indice de Rendu des Couleurs (IRC) (Ra)

Cet indice (à ne pas confondre avec la *température de couleur*) définit l'aptitude d'une lampe à nous faire distinguer toutes les couleurs. Son unité est le Ra. La valeur maximale d'IRC est 100. La lumière du jour a un IRC de 100. Les ampoules à incandescence et halogènes ont un IRC plus grand que 90. Par contre, les tubes lumineux et les lampes fluocompactes ont un IRC qui dépend de la composition de la poudre fluorescente qui tapisse leur verre. Les lampes fluorescentes qui offrent un excellent rendu des couleurs IRC 90-100 (codes 930, 940, 950...) sont les plus chères. Elles ont cependant un moins bon rendement lumineux que celles de la catégorie IRC 80-89 (codes 827, 830, 840...), dont le très bon rendu des couleurs convient au logement et au bureau. Par contre, il faudrait réserver les lampes avec un IRC 70-79 (codes variables suivant les fabricants) pour les couloirs, et celles avec un IRC 60-69 ou inférieur (codes variables suivant les fabricants) pour éclairer le garage ou la cave.

Cet indice n'est pas influencé par la quantité de l'éclairage: le rendu des couleurs ne s'améliore pas si on allume deux tubes luminescents médiocres au lieu d'un seul.

Voici les appréciations que l'on peut tirer d'un IRC:

IRC < 50	Très mauvais
50 < IRC < 70	Mauvais
70 < IRC < 80	Passable
80 < IRC < 90	Bon
90 < IRC < 100	Très bon



Luminance (Candela/m²)

La luminance lumineuse est l'intensité lumineuse d'une source lumineuse dans une direction donnée, divisée par l'aire apparente de cette source dans cette même direction. L'unité de luminance lumineuse est la candela par mètre carré, symbole cd/m² ; elle remplace la précédente unité équivalente, le lumen par mètre carré et par stéradian, symbole lm/(m².sr).

Synthèse additive

Opération consistant à combiner la lumière de plusieurs sources émettrices colorées afin d'obtenir une nouvelle couleur. En synthèse additive, les couleurs primaires généralement utilisées sont au nombre de trois : le rouge, le vert et le bleu.

- l'addition de ces trois couleurs donne du blanc
- l'absence de couleur donne du noir
- l'addition deux à deux de ces couleurs primaires permet d'obtenir les couleurs secondaires :
 - o le rouge et le vert donnent le jaune
 - o le rouge et le bleu donnent le magenta
 - o le bleu et le vert donnent le cyan

Température de couleur (Kelvin)

C'est la couleur apparente émise par une source lumineuse blanche. Elle s'exprime en degrés Kelvin. Les lumières de teintes chaudes tirent sur le jaune-rouge et ont une température de couleur inférieure à 3000K (2700 à 2900K pour les lumières "incandescentes"). Les lumières de teintes froides tirent sur le bleu-violet et ont une température de couleur comprise entre 5000 et 10000K (6500K pour des luminaires de teinte "lumière du jour"). Selon la règle de Kruithof, plus la couleur apparente est chaude (plus la température de couleur est faible), plus le niveau d'éclairement (en lux) peut être faible sans nuire à la sensation de bien être.

Bibliographie

- [1] www.dialight.com/indexp.cfm
- [2] <http://www.ecse.rpi.edu/~schubert/Light-Emitting-Diodes-dot-org/>
- [3] Bol, A. A.; Meijerink, A. **Luminescence of Nanocrystalline ZnS : Pb²⁺** *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 2105-2112.
- [4] Cheah, K. W.; Xu, L.; Huang, X. **White Light Luminescence from Nano-ZnS Doped Porous Silicon** *Nanotechnology* **2002**, *13*, 238-242.
- [5] Chen, H. S.; Wang, S. J. J.; Lo, C. J.; Chi, J. Y. **White-Light Emission from Organics-Capped ZnSe Quantum Dots and Application in White-Light-Emitting Diodes** *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 131905.
- [6] Lu, H-Y.; Chu, S-Y.; Tan, S-S. **The Low-Temperature Synthesis and Optical Properties of Near-White Light Emission Nanophosphors Based on Manganese-Doped Zinc Sulfide** *Jpn. J. Appl. Phys. 1* **2005**, *44*, 5282-5288.
- [7] Jose, R.; Zhelev, Z.; Bakalova, R.; Baba, Y.; Ishikawa, M. **White-Light-Emitting CdSe Quantum Dots Synthesized at Room Temperature** *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 013115.
- [8] Bowers, M. J., II; McBride, J. R.; Rosenthal, S. J. **White-Light Emission from Magic-Sized Cadmium Selenide Nanocrystals** *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127(44)*, 15378-15379.
- [9] Ali, M.; Chattopadhyay, S.; Nag, A.; Kumar, A.; Sapra, S.; Chakraborty, S.; Sarma, D. D. **White-Light Emission from a Blend of CdSeS Nanocrystals of Different Se:S Ratio** *Nanotechnology* **2007**, *18*, 075401.
- [10] Sapra, S.; Mayilo, S.; Klar, T. A.; Rogach, A. L.; Feldmann, J. **Bright White-Light Emission from Semiconductor Nanocrystals: by Chance and by Design** *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 569-572.
- [11] www.techno-science.net
- [12] Peng, X.; Schlamp, M. C.; Kadavanich, A. V.; Alivisatos, A. P. **Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility** *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119(30)*, 7019-7029.
- [13] Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. **Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals** *J. Phys. Chem.* **1996**, *100(2)*, 468-471.
- [14] 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(46)*, 9463-9475.
- [15] Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. **Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites** *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706-8715.
- [16] Sato, Y.; Takahashi, N.; Sato, S. **Full-Color Fluorescent Display Devices Using a Near-UV Light-Emitting Diode** *Jpn. J. Appl. Phys. Part. 2* **1996**, *35*, L838-L839.
- [17] www.led-fr.net
- [18] www.atylia.fr
- [19] www.bricosshopping.fr
- [20] www.inanoblog.fr
- [21] <http://www.auto-innovations.com>
- [22] Abadie, C. **Synthèse et Caractérisation de Nanocristaux Semi-Conducteurs Fluorescents** *Rapport de stage IUT Chimie* **2006**, CEA-Grenoble, 68p.

Chapitre VI

Nanocristaux d'InP

VI.1 INTRODUCTION	171
VI.2 SYNTHÈSE DES NANOCRISTAUX CŒURS	171
VI.2.1 Synthèse type de nanocristaux d'InP de 2,5 nm de diamètre	172
VI.2.2 Essais de modulation de la taille par modification des paramètres expérimentaux	174
VI.2.3 Essais de modulation de la taille par injection secondaire de précurseur de P.....	174
VI.3 SYNTHÈSE <i>IN SITU</i> DE COQUILLE D'IN ₂ O ₃ SUR INP	175
VI.3.1 Une structure cœur/coquille.....	176
VI.3.2 Proposition de mécanisme de formation de l'oxyde d'indium.....	178
VI.3.3 Variation du rendement quantique avec la quantité d'amine ajoutée	179
VI.3.4 Essai de croissance d'une coquille d'oxyde d'indium par simple ajout d'air.....	180
VI.3.5 Conclusion	181
VI.4 CROISSANCE DE COQUILLE DE SEMI-CONDUCTEURS SUR DES NCS D'INP.....	181
VI.4.1 Choix du matériau pour la coquille : ZnS et ZnSe/ZnS.....	182
VI.4.2 Evaluation des quantités à injecter pour la croissance de coquille.....	182
VI.4.3 Augmentation de l'intensité de luminescence par ajout de ZnSt ₂	183
VI.4.3.1 Observations	183
VI.4.3.2 Proposition de mécanisme : formation d'un complexe Zn-P	185
VI.4.3.3 Etude de photo-stabilité	187
VI.4.4 Croissance de coquille de semi-conducteurs II-VI	189
VI.4.4.1 Coquille de ZnS	190
VI.4.4.1.a Etude préliminaire : synthèse de nanocristaux de ZnS.....	190
VI.4.4.1.b Essai InP/ZnS1 : ajout direct de Zn(EX) ₂	191
VI.4.4.1.c Essai InP/ZnS2 : ajout de ZnSt ₂ puis de Zn(EX) ₂	195
VI.4.4.1.d Essai InP/ZnS3 : modification de la température et de la vitesse d'injection de Zn(EX) ₂	200
VI.4.4.1.e Conclusion : des résultats prometteurs	205
VI.4.4.2 Double coquille de ZnSe/ZnS	205
VI.4.4.2.a Méthode 1) : sans ajout de ZnSt ₂	205
VI.4.4.2.b Méthode 2) : ajout de ZnSt ₂ puis des précurseurs de ZnSe et ZnS.....	209
VI.4.4.2.c Conclusion : de légères améliorations.....	212
VI.4.4.3 Conclusion sur la croissance de coquilles de semi-conducteurs II-VI.....	212
VI.5 CONCLUSION	212
PARTIE EXPERIMENTALE	214
BIBLIOGRAPHIE	218

VI.1 Introduction

Les nanocristaux d'InP sont potentiellement une alternative attractive à ceux de CdSe ou CdTe, grâce à leur émission dépendant de la taille dans le visible et le proche IR, et à la toxicité moindre de l'indium par rapport au cadmium. Dans les dix dernières années, plusieurs méthodes de synthèse de nanocristaux d'InP robustes ont été développées [1-4]. Cependant, cela reste encore un challenge d'obtenir des efficacités d'émission significatives avec ce système. Le très faible rendement quantique observé pour des nanocristaux d'InP (< 0,1%) a été attribué à des liaisons pendantes des atomes de phosphore de surface, qui agissent comme des pièges pour les électrons photo-générés [2]. Un bon moyen de passer ces états pièges et d'accroître le rendement quantique de luminescence jusqu'à des valeurs de 25-40% est l'attaque chimique par HF photo-assistée [2, 3]. Néanmoins les propriétés optiques des nanocristaux sont encore sensibles à la fonctionnalisation de surface qui est nécessaire pour la plupart des applications. Dans le cas de nanocristaux de semi-conducteurs II-VI, le recouvrement de leur surface par une coquille d'un semi-conducteur à gap plus grand est la meilleure méthode pour résoudre ce problème [5-8]. Beaucoup moins d'informations sont disponibles concernant de tels systèmes à base d'InP. Haubold et coll. ont utilisé des précurseurs organométalliques pour faire croître une coquille de ZnS sur InP et ont observé une augmentation du rendement quantique de luminescence par un procédé lent à température ambiante jusqu'à 15% après 3 jours et jusqu'à 23% après 3 semaines [9]. Micic et coll. ont développé la synthèse d'une coquille de CdZnSe₂ afin d'ajuster le paramètre de maille entre les matériaux du cœur et de la coquille et de réduire les défauts induits par les contraintes à l'interface. Ceci permet d'atteindre des rendements quantiques de l'ordre de 5-10% [10].

Dans ce chapitre, nous allons décrire la synthèse de nanocristaux d'InP cœurs puis leur recouvrement d'abord par une coquille d'In₂O₃, menant à des rendements quantiques de l'ordre de 5-10%. Nous nous intéresserons ensuite à l'augmentation de l'intensité d'émission par ajout de ZnS, puis à la croissance de coquilles de ZnS et ZnSe/ZnS, qui permettent d'atteindre des rendements quantiques de l'ordre de 35-40%.

VI.2 Synthèse des nanocristaux cœurs

Même si les semi-conducteurs III-V possèdent des propriétés électroniques supérieures par rapport aux autres semi-conducteurs, l'étude de leur synthèse colloïdale est beaucoup moins développée que celle des semi-conducteurs II-VI à cause de la difficulté de la synthèse chimique. Parmi les semi-conducteurs III-V, InP est le système le plus étudié [1, 4, 11-17]. Pourtant, la qualité des nanocristaux préparés est dramatiquement inférieure à celle des semi-conducteurs II-VI comme les NCs de CdSe. Par exemple, une synthèse typique de nanocristaux d'InP durait jusqu'à 3-7 jours et le spectre d'absorption des nanocristaux obtenus n'avait pas de pic excitonique visible, ce qui indique une distribution en taille très large [11, 13, 14, 16].

Récemment, des synthèses plus courtes et plus fiables ont été développées, d'abord dans le solvant coordinant TOPO, puis dans l'ODE. Nous avons choisi, comme pour les autres types de nanocristaux, de nous intéresser à la synthèse en solvant non-coordinant. Cette synthèse a été développée en 2002 par Battaglia et Peng ^[4].

VI.2.1 Synthèse type de nanocristaux d'InP de 2,5 nm de diamètre

La synthèse se déroule globalement comme celle des autres types de NCs décrite dans les chapitres précédents, à la différence près que les pesées se font en boîte à gants et l'injection à travers un septum afin d'éviter dans la mesure du possible la présence d'oxygène dans le milieu. L'acétate d'indium, l'acide myristique et l'ODE sont introduits dans un ballon dans la boîte à gants et le milieu est dégazé à 100°C environ sous vide primaire (10^{-1} mbar) pendant 1 heure. Le montage est alors rempli d'argon, le milieu est porté à 300°C et le précurseur de phosphore (le phosphore de tris(triméthylsilyl), $P(TMS)_3$) dilué dans l'ODE est introduit le plus rapidement possible à l'aide d'une seringue préparée en boîte à gants. L'injection se fait à travers un septum afin d'éviter la nucléation de particules d'oxyde d'indium. La température de croissance est 270°C. Un protocole de synthèse type est décrit dans la partie expérimentale.

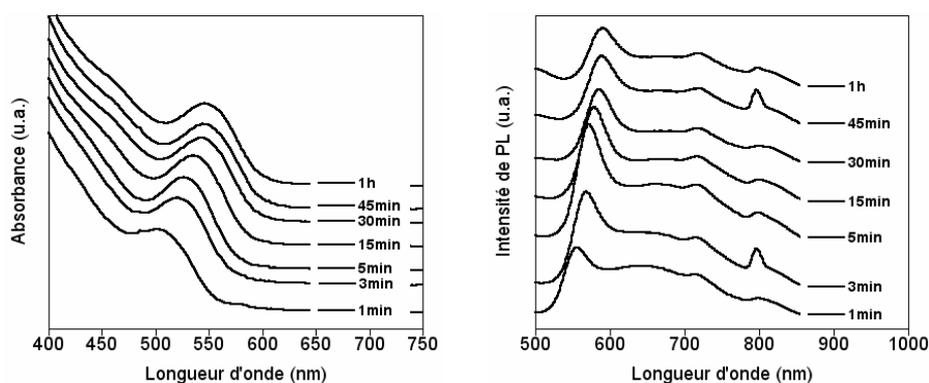


Figure VI-1 : Spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{ex}=400$ nm) au cours de la croissance de nanocristaux d'InP

L'évolution des propriétés optiques des nanocristaux au cours de la croissance est présentée Figure VI-1. On observe comme attendu un déplacement vers le rouge des pics excitonique et de PL au fur et à mesure de la croissance jusqu'à atteindre une taille limite. Les spectres présentent, en plus de l'émission correspondant à la valeur du gap vers 590 nm, deux pics à des valeurs fixes d'environ 720 et 820 nm qui sont attribués aux défauts de surface ^[18]. Ces défauts peuvent entraîner des recombinaisons non radiatives et sont donc en partie responsables du très faible rendement quantique mesuré pour ces cristaux qui est d'environ 0,5%. Le décalage de Stokes (cf Chapitre I § I.1.2.3.b) est d'environ 45 nm, ce qui est très important par rapport aux valeurs pour les autres types de NCs (≈ 10 nm). Ce fort décalage est également observé dans la littérature et est attribué par l'équipe de Micic à la domination de volume des grosses particules dans la distribution en taille. Les NCs

les plus grands absorbent la plupart des photons incidents et ont ainsi un décalage de Stokes important, car l'énergie d'excitation de PL est bien au-dessus de leur énergie de transition la plus faible [3].

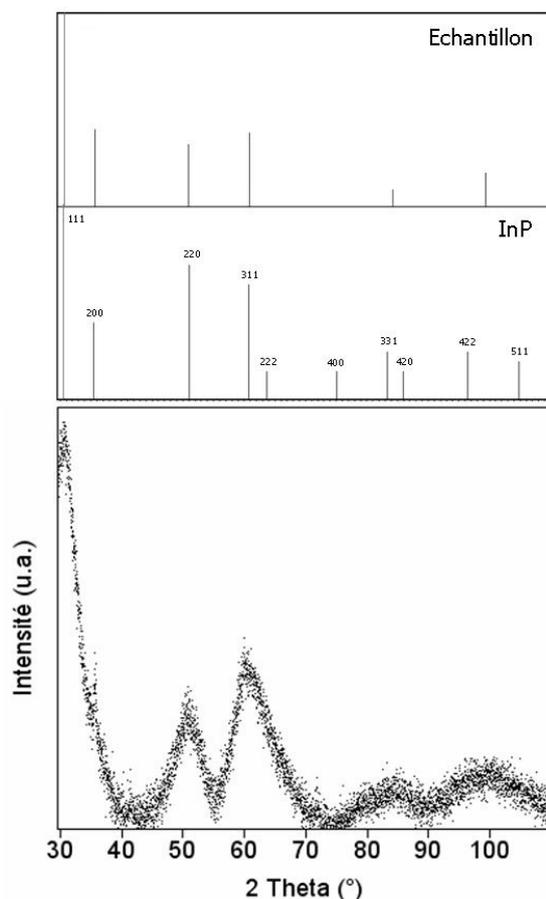


Figure VI-2 : Diffractogramme RX des NCs d'InP de 2,5 nm de diamètre ($\lambda=1,789 \text{ \AA}$). Le spectre de diffraction de l'échantillon est comparé avec les positions des pics de la structure cubique d'InP (fichier JCPDS : 10-0216).

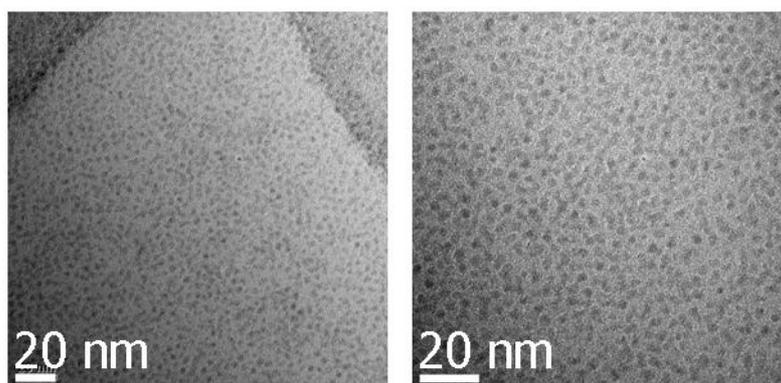


Figure VI-3 : Photos MET-HR des NCs d'InP de 2,5 nm à différents grossissements

L'analyse par DRX (Figure VI-2) indique que les nanocristaux formés sont cristallisés selon la structure InP cubique, comme cela est décrit dans la littérature [4]. Les réflexions (111), (220) et (311) apparaissent très clairement. La réflexion (200) peut être distinguée par un léger épaulement du pic de la réflexion (111) à 35°. La

taille calculée des cristallites avec la formule de Scherrer est 2,6 nm, ce qui est en assez bon accord avec la taille moyenne des particules déterminée d'après les images MET : 2,5 nm (Figure VI-3). Sur ces images on voit également que les particules formées sont sphériques. Une analyse de la distribution en taille nous indique une dispersion de l'ordre de 12%.

VI.2.2 Essais de modulation de la taille par modification des paramètres expérimentaux

Dans l'optique de faire des codes de couleurs, nous avons voulu synthétiser plusieurs couleurs de NCs d'InP ayant des spectres d'émission bien séparés sans précipitation sélective en taille. Pour cela, nous nous sommes basés sur la synthèse type et nous avons joué sur les différents paramètres expérimentaux : ratio In:ligand, acide carboxylique, ratio In:P, température, précurseurs de P et In, solvant, concentration. Malgré le changement de tous ces paramètres, nous n'avons pas réussi à obtenir des spectres d'émission pouvant se distinguer (Figure VI-4). Le changement de certains paramètres entraîne même une disparition des pics excitonique et d'émission, montrant la sensibilité de la synthèse aux conditions expérimentales. Dans ce cas les spectres ne sont pas présentés ici. Nous avons donc essayé d'obtenir des nanocristaux plus gros par une injection secondaire de précurseur de phosphore.

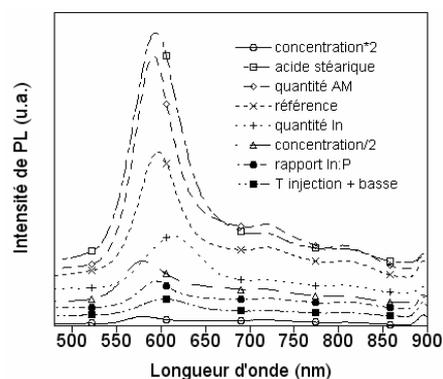


Figure VI-4 : Spectre de PL de différents échantillons de nanocristaux d'InP synthétisés dans des conditions différentes ($\lambda_{ex}=450$ nm). Le facteur qui change par rapport à la synthèse de référence est indiqué dans la légende.

VI.2.3 Essais de modulation de la taille par injection secondaire de précurseur de P

Dans le but d'obtenir une deuxième taille de nanocristaux d'InP, nous avons procédé après 10 minutes de croissance à une injection secondaire de précurseur de phosphore, l'indium étant présent en excès au début de la réaction. La température pour cette injection a été fixée à 250°C, car Battaglia et Peng ont observé qu'une température d'injection plus haute entraîne une dégradation de la dispersion en taille à cause de la nucléation en continu [4].

La Figure VI-5 montre l'évolution des spectres d'absorption et de PL au cours de l'injection secondaire. Les pics d'absorption et d'émission se décalent vers les plus grandes longueurs d'onde au fur et à mesure de l'ajout, ce qui indique une croissance des nanocristaux. On observe une diminution de l'intensité et un élargissement du spectre de PL au cours de cette croissance, ce qui révèle une légère augmentation de la dispersion en taille pendant l'injection secondaire. L'analyse MET témoigne également d'un agrandissement des particules. La taille mesurée est en effet d'environ 3,2 nm au lieu de 2,5 nm sans injection secondaire. Des essais d'injections plus importantes ont été menés, mais après 0,025 mmol de P(TMS)₃, les propriétés optiques des nanocristaux se dégradent beaucoup (disparition des pics excitonique et d'émission), c'est pourquoi nous avons choisi de prendre comme deuxième taille de cœur celle obtenue avec l'ajout de 0,025 mmol de P(TMS)₃, même si nous aurions souhaité des raies d'émission mieux séparées.

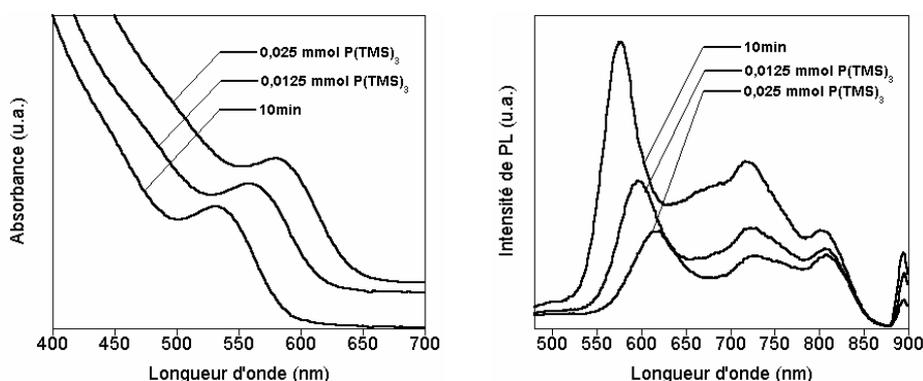


Figure VI-5 : Spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{\text{ex}}=450$ nm) au cours de l'injection secondaire du précurseur de P

Dans ce paragraphe, nous avons constaté que la synthèse d'InP est beaucoup plus délicate que la synthèse de NCs de semi-conducteurs II-VI. L'utilisation de protocoles, ligands et précurseurs de même composition que pour une synthèse typique de nanocristaux II-VI de bonne qualité ne donne en général pas de nanocristaux d'InP de qualité acceptable. Parmi les conditions expérimentales, le dégazage et le ratio In:ligand sont des facteurs critiques pour l'obtention de nanocristaux d'InP de bonne qualité sans précipitation sélective en taille. La gamme de taille accessible avec les paramètres de synthèse testés est 2,5 - 3,2 nm.

VI.3 Synthèse *in situ* de coquille d'In₂O₃ sur InP

Dans cette partie, nous allons décrire le recouvrement de NCs d'InP par une coquille d'In₂O₃, qui permet d'atteindre des rendements quantiques de luminescence de l'ordre de 5 à 10%. L'élément le plus remarquable de cette synthèse est sa simplicité : la croissance de la coquille d'In₂O₃ a en effet lieu *in situ* sans que l'on n'ajoute aucun réactif au milieu réactionnel contenant les nanocristaux d'InP, et la réaction complète est terminée après seulement 10 minutes. La croissance de la coquille est provoquée par la présence d'une quantité spécifique d'oléylamine ajoutée

initialement au milieu réactionnel composé d'acétate d'indium, d'acide myristique et d'octadécène [4].

VI.3.1 Une structure cœur/coquille

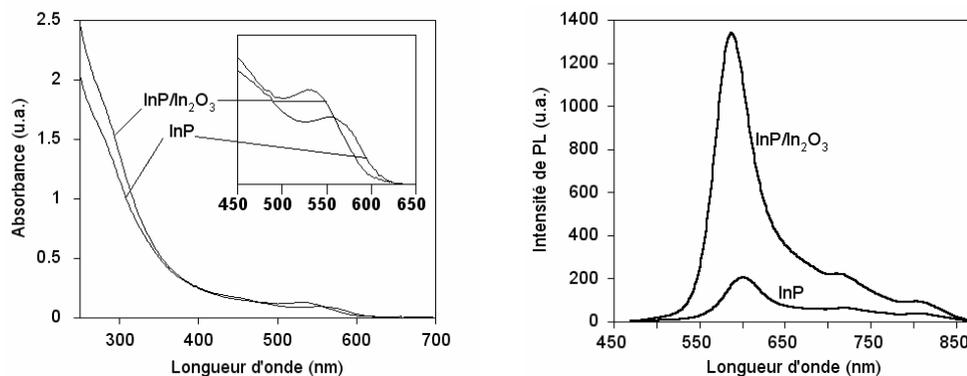


Figure VI-6 : Spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{\text{ex}}=430\text{nm}$) des nanocristaux d'InP et des cœur/coquille InP/In₂O₃. Les deux échantillons ont la même absorption à la longueur d'onde d'excitation.

La Figure VI-6 montre les spectres d'absorption et de PL de nanocristaux d'InP de 3,1 nm de diamètre (réaction sans amine) et des nanocristaux cœur/coquille d'InP/In₂O₃ de 7,2 nm de diamètre correspondants (0,1 mmol d'oléylamine ajoutée).

Les spectres d'absorption des échantillons avec et sans amine présentent deux différences apparentes. Premièrement, probablement à cause de la température d'injection plus élevée (300°C et 270°C respectivement, voir partie expérimentale), le pic excitonique de l'échantillon sans coquille est décalé vers le rouge de 26 nm par rapport à celui qui est recouvert. Deuxièmement, la coquille d'In₂O₃ induit une augmentation de l'absorption sur la partie UV du spectre.

Le spectre de PL de l'InP seul révèle, en plus du pic correspondant à l'émission correspondant à la valeur du gap, une quantité significative d'émission des défauts aux plus grandes longueurs d'onde/plus petites énergies. La croissance de la coquille d'In₂O₃ diminue fortement la quantité de l'émission des défauts par rapport à l'émission correspondant à la valeur du gap, alors que la largeur à mi-hauteur du pic d'émission prédominant à environ 590 nm de 50-60 nm n'est pas affectée. Cette valeur, même si elle correspond à celles reportées pour des nanocristaux d'InP dans la littérature, est assez importante comparée à celle obtenue pour des NCs de semi-conducteurs II-VI (20-30 nm). La dispersion en taille toujours relativement importante des nanocristaux d'InP reflète bien la difficulté intrinsèque de synthétiser des échantillons d'InP monodisperses avec les méthodes développées jusqu'à maintenant. Une autre difficulté vient de la grande sensibilité de l'indium par rapport à l'oxydation, ainsi l'utilisation stricte de techniques de travail en atmosphère inerte est indispensable. Il a été démontré que le rendement quantique est augmenté jusqu'à des valeurs d'environ 0,5% par une couche d'oxyde de surface [16]. Ici, nous démontrons que l'intensité d'émission est augmentée d'un ordre de grandeur par la croissance d'une coquille d'In₂O₃ plus épaisse. Le rendement quantique de

luminescence mesuré atteint des valeurs jusqu'à 6% si l'on considère seulement l'émission correspondant au gap et 8% si l'on considère tout le spectre d'émission.

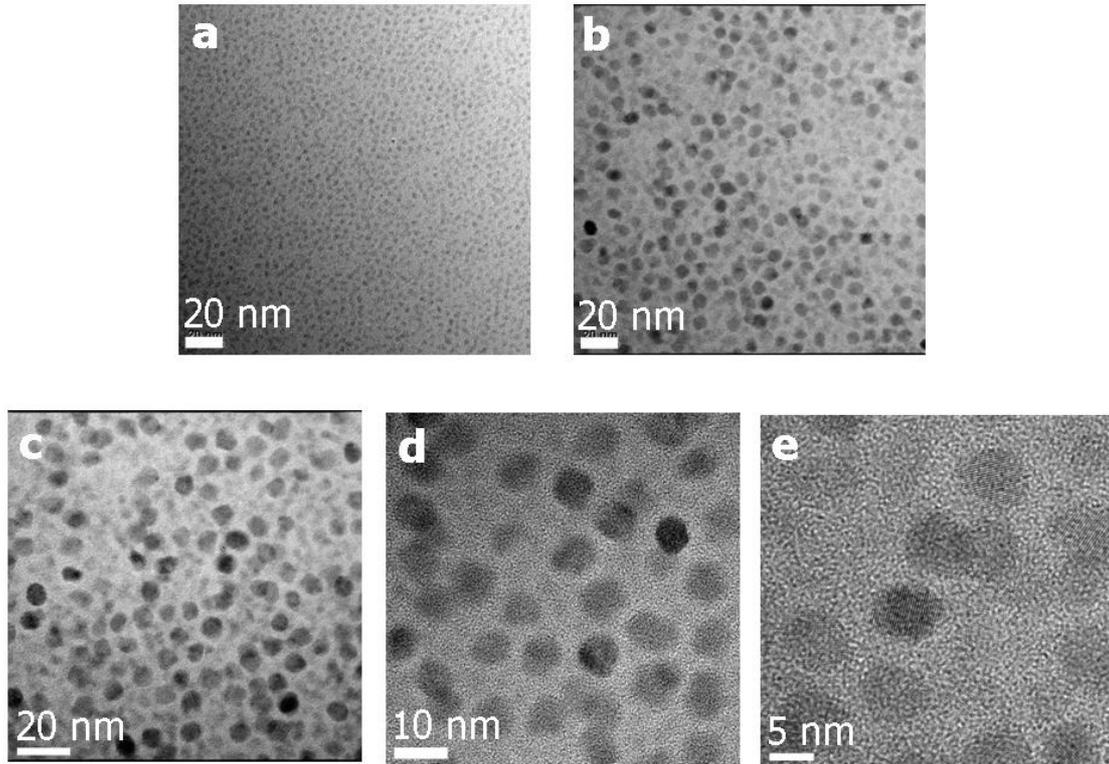


Figure VI-7 : Photos MET-HR des nanocristaux d'InP (a) et d'InP/In₂O₃ (b, c, d, e). Les photos a et b sont au même grandissement.

La comparaison des photos MET des échantillons sans (Figure VI-7 a) et avec coquille (Figure VI-7 b, c, d et e) montre très clairement la différence de taille entre les échantillons. Le cœur mesure en effet environ 3,1 nm et le cœur/coquille 7,2 nm. Elle dévoile également que, malgré la croissance d'une couche d'oxyde relativement épaisse dans le second cas, la dispersion en taille n'augmente que peu, de 12 à 14%, et que la forme des particules reste à peu près sphérique.

La caractérisation structurale des échantillons a été faite par diffraction des rayons X (Figure VI-8). Dans le cas de NCs d'InP seuls, le diffractogramme obtenu peut être indexé sur la structure zinc blende d'InP, comme cela est décrit dans la littérature ^[4]. Dans la raie correspondant au pic (111) avec un maximum à 31°, on peut distinguer un petit signal à 36° correspondant à la réflexion (200) d'InP. L'intensité de ce signal est très fortement augmentée pour l'échantillon avec la coquille d'In₂O₃, à cause de la superposition de la réflexion (222) prédominante de l'oxyde d'indium. De plus, des pics additionnels caractéristiques de la structure d'In₂O₃ cubique massif sont visibles sur le diffractogramme du cœur/coquille à 42° (400) et à 72° (622). La superposition des diffractogrammes mentionnés précédemment indique une structure cœur/coquille. Si une solution solide s'était formée, d'après la loi de Vegard, la position des pics aurait dû se décaler. Les différents états de valence des ions phosphore et oxyde et la grande différence de paramètre de maille entre InP ($a = 5,869 \text{ \AA}$) et In₂O₃ ($a = 10,118 \text{ \AA}$) sont d'autres

arguments en faveur de la structure cœur/coquille. La différence de paramètre de maille peut d'ailleurs être à l'origine de la limitation du rendement quantique de PL à des valeurs de l'ordre de 5%. Une analyse de la largeur des pics de l'échantillon cœur/coquille donne des résultats concordants avec les observations MET : la taille calculée des cristallites avec la formule de Scherrer est de 2,3 nm pour InP et 6,6 nm pour In₂O₃.

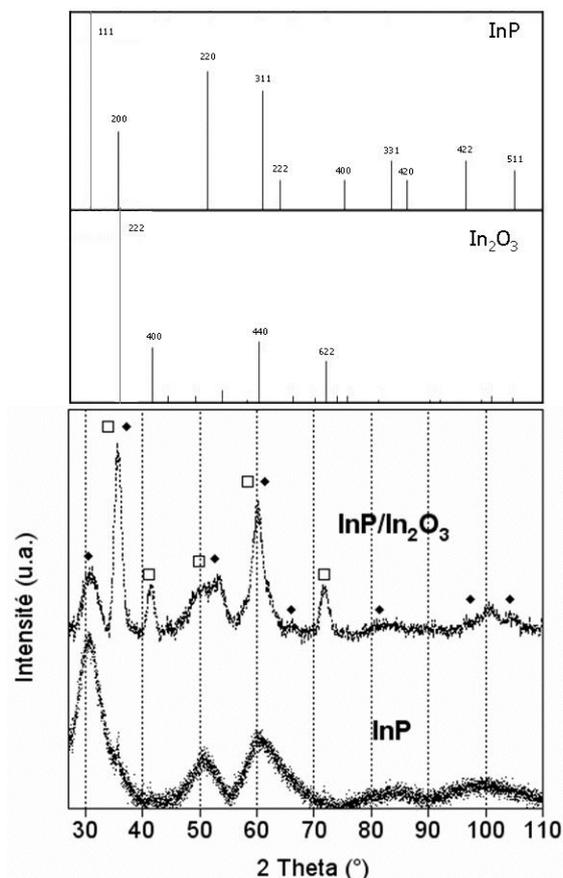


Figure VI-8 : Diffractogrammes rayons X des nanocristaux d'InP et d'InP/In₂O₃ ($\lambda=1,789 \text{ \AA}$). Les spectres de diffraction des échantillons sont comparés avec les positions des pics des structures cubiques d'InP (fichier JCPDS : 10-0216) et d'In₂O₃ (fichier JCPDS : 71-2195). Les pics correspondant aux structures cubiques InP et In₂O₃ sont indexés respectivement avec des losanges noirs et des carrés blancs.

VI.3.2 Proposition de mécanisme de formation de l'oxyde d'indium

La formation d'oxyde d'indium est induite par l'addition d'une quantité contrôlée d'amine primaire, l'oléylamine (cf partie expérimentale). Un mécanisme de réaction possible est proposé Schéma VI-1. Dans la réaction entre le myristate d'indium et P(TMS)₃, des molécules d'anhydride d'acide myristique (MAA, **1**) sont formées comme co-produit (Eq. 1). A des températures élevées, l'oléylamine peut former des amides (**2**) par une réaction de condensation avec MAA (Eq. 2). Au cours de cette réaction de l'eau est formée, qui peut hydrolyser le précurseur d'indium restant pour former In₂O₃. Un tel scénario est compatible avec le fait qu'un excès de

précurseur d'indium est utilisé par rapport au précurseur de phosphore et que la formation d'In₂O₃ n'a ainsi lieu qu'après celle d'InP, ce qui a pour résultat l'obtention d'une structure cœur/coquille. Un mécanisme similaire peut être suspecté dans la synthèse de nanoparticules d'In₂O₃ par décomposition thermique d'acétylacétionate d'indium dans l'oléylamine ^[19]. Néanmoins de plus profondes analyses, en particulier la spectroscopie RMN, sont nécessaires pour confirmer le mécanisme proposé.

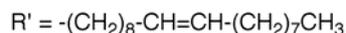
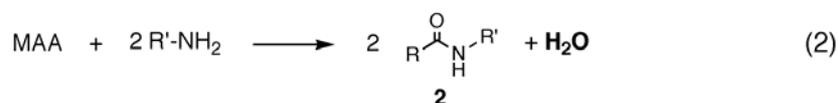
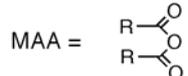
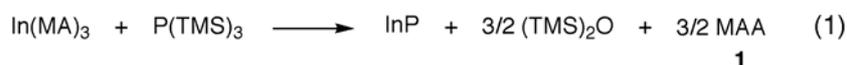


Schéma VI-1 : Mécanisme réactionnel partiel proposé pour la formation des nanocristaux cœur/coquille d'InP/In₂O₃

VI.3.3 Variation du rendement quantique avec la quantité d'amine ajoutée

La formation de la coquille d'oxyde d'indium est induite par la présence d'oléylamine. Nous avons donc essayé de faire varier la quantité d'oléylamine introduite dans le milieu afin de voir si des rendements quantiques de luminescence plus importants pouvaient être obtenus.

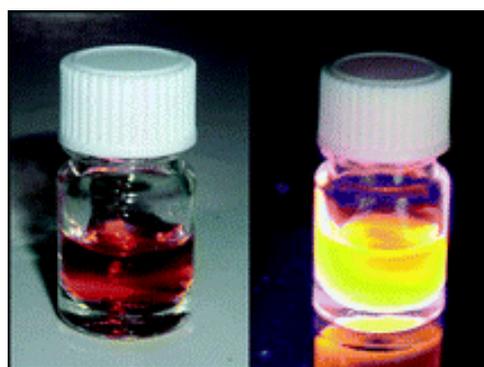
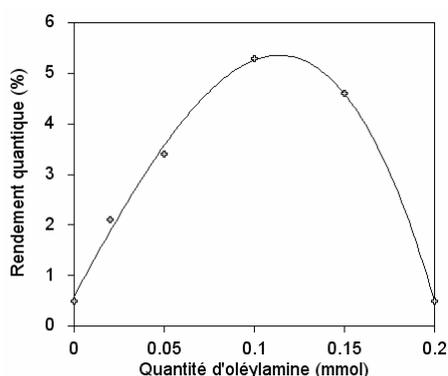


Figure VI-9 : **A gauche**, évolution du rendement quantique de luminescence en fonction de la quantité d'oléylamine ajoutée au milieu réactionnel. **A droite**, photos sous lumière ambiante et sous excitation UV ($\lambda_{\text{ex}}=400 \text{ nm}$) des NCs cœur/coquille InP/In₂O₃ obtenus avec 0,1 mmol d'oléylamine

La Figure VI-9 gauche montre l'évolution du rendement quantique de PL avec la quantité d'oléylamine présente dans le milieu. Un maximum est atteint pour un

ratio équimolaire d'oléylamine et d'acétate d'indium. En même temps le ratio molaire oléylamine:acide myristique est 1:3, ce qui implique que le myristate et/ou les ligands anhydride myristique sont seulement partiellement transformés en amide. Ceci indique que l'addition d'une quantité spécifique bien contrôlée d'oléylamine est nécessaire pour établir l'équilibre délicat entre les composants du milieu réactionnel, qui permet la formation homogène *in situ* de la coquille d'oxyde sur les nanocristaux d'InP. La Figure VI-9 droite représente les photos sous lumière ambiante et sous éclairage UV des NCs obtenus lors de l'ajout de 0,1 mmol d'oléylamine qui conduit au meilleur rendement quantique de luminescence que l'on a observé.

Une autre constatation intéressante est que l'addition d'oléylamine influence apparemment la distribution en taille des nanocristaux formés à 270°C. Comparé à une réaction sans amine, on note que le pic excitonique sur le spectre d'absorption UV-visible (Figure VI-6) est beaucoup mieux défini quand on ajoute de l'amine. Ceci indique que les molécules d'amine ont potentiellement une autre fonction dans la réaction étudiée, que l'on peut nommer « l'activation » du $P(TMS)_3$. Il a été reporté que les composés protiques comme les alcools et les amines primaires hydrolysent $P(TMS)_3$ et accélèrent la formation d'InP [20]. Un autre exemple de l'activation par l'ajout d'amine a été décrit pour la synthèse de nanocristaux de ZnSe [21].

VI.3.4 Essai de croissance d'une coquille d'oxyde d'indium par simple ajout d'air

Nous avons également testé la possibilité de former une coquille d'oxyde par simple introduction d'une petite quantité d'air dans le milieu réactionnel pendant la croissance des nanocristaux. Dans ce cas, le diffractogramme rayons X (Figure VI-10 gauche) possède aussi les pics caractéristiques à la fois d'InP et d' In_2O_3 .

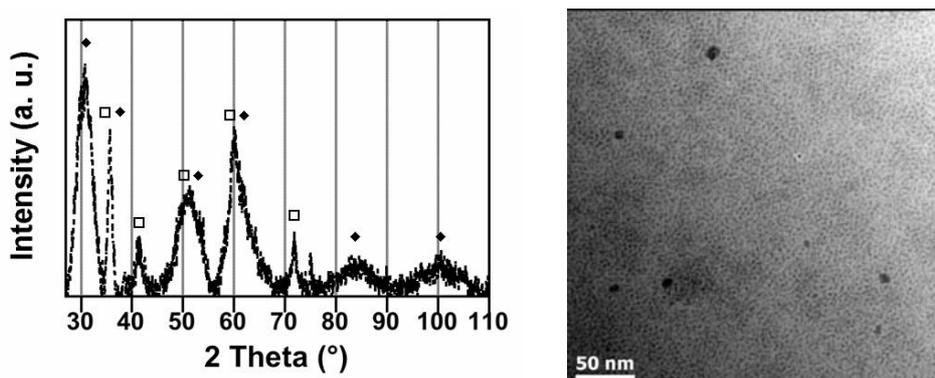


Figure VI-10 : **A gauche**, diffractogramme rayons X des nanocristaux obtenus ($\lambda=1,789 \text{ \AA}$). Les pics correspondant aux structures cubiques InP et In_2O_3 sont indexés respectivement avec des losanges noirs et des carrés blancs. **A droite**, photo MET-HR de l'échantillon obtenu, qui montre un assemblage de petites particules d'InP et de grosses particules d' In_2O_3

Alors que la largeur des pics correspondants à InP reste à peu près inchangée, les pics correspondants à In_2O_3 sont plus étroits que précédemment, ce qui implique une taille de cristallites calculée plus grande : 10,2 nm. Les images MET correspondantes (Figure VI-10 droite) montrent un mélange de particules d'InP de 3

nm de diamètre et de particules d' In_2O_3 polydisperses de diamètre moyen 10 nm. Ceci démontre que la méthode proposée est un moyen simple et fiable pour former une coquille d' In_2O_3 sur des particules d'InP, ce qui ne peut être obtenu par une simple introduction d'oxygène dans le milieu réactionnel.

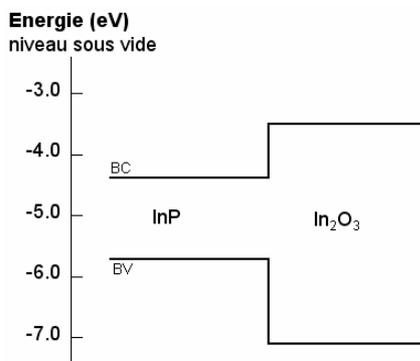


Figure VI-11 : Niveaux d'énergie des bandes de valence et de conduction d'InP et In_2O_3 .

VI.3.5 Conclusion

Le système cœur/coquille InP/ In_2O_3 a été préparé par addition d'une amine primaire au milieu réactionnel utilisé pour la synthèse de nanocristaux d'InP. Le large gap d' In_2O_3 (3,6 eV) et le décalage des bandes entre InP et In_2O_3 (cf Figure VI-11) peut apporter un bon confinement des électrons et des trous dans le cœur. Ainsi, la coquille épaisse d' In_2O_3 augmente fortement l'intensité de PL et rend ces nanocristaux intéressants pour des applications comme le marquage biologique ou les LEDs. La formation d'amide et la génération *in situ* d'eau se produisent probablement dans une large variété de réactions dans lesquelles à la fois un acide carboxylique et une amine primaire sont utilisés. Ainsi on suppose que ce mécanisme joue aussi un rôle important dans la synthèse d'autres types de nanocristaux dans lesquelles une combinaison de ces stabilisants est utilisée, comme par exemple le FePt^[22].

VI.4 Croissance de coquille de semi-conducteurs sur des NCs d'InP

La croissance d'une coquille d' In_2O_3 a permis d'atteindre des RQ de 5 à 10%. L'ajout d'une coquille d'un semi-conducteur à gap plus grand devrait mener, comme pour les autres types de NCs, à une amélioration sensible du rendement quantique de fluorescence des NCs d'InP, probablement meilleure que la coquille d' In_2O_3 . Cette approche est très peu développée dans la littérature pour InP, probablement à cause de la difficulté de synthèse et de la facilité d'oxydation des cœurs.

VI.4.1 Choix du matériau pour la coquille : ZnS et ZnSe/ZnS

Des matériaux qui peuvent convenir pour former une coquille autour d'InP sont ceux utilisés dans la littérature, ZnS et CdZnSe₂, ainsi que ZnSe. CdZnSe₂ a permis l'obtention de RQ de l'ordre de 5-10% [10], ce qui est relativement faible pour un système cœur/coquille. De plus, la gestion de la formation de la solution solide en tant que matériau de coquille nous apparaît délicate, d'autant plus que, comme nous l'avons vu dans le Chapitre IV, des températures élevées sont nécessaires et les précurseurs sont loin de réagir en totalité. Les choix restants sont ZnSe et ZnS, dont les différences de paramètre de maille par rapport à InP sont respectivement 3,4% et 7,8%. Comme cela a déjà été fait et que nous avons développé une méthode de synthèse fiable, nous avons d'abord tenté de faire croître une **coquille de ZnS**, comme cela est décrit par Haubold et ses collègues [9], mais à partir de précurseurs non pyrophoriques. Compte-tenu de l'alignement des bandes (Figure VI-12 b), de la différence de paramètre de maille (Figure VI-12 a) et du savoir-faire acquis au cours de la thèse, nous avons ensuite essayé de faire croître sur les NCs d'InP une **double coquille de ZnSe/ZnS**. Dans ce cas, ZnSe joue le rôle de transition entre InP et ZnS (cf Chapitre I § I.3).

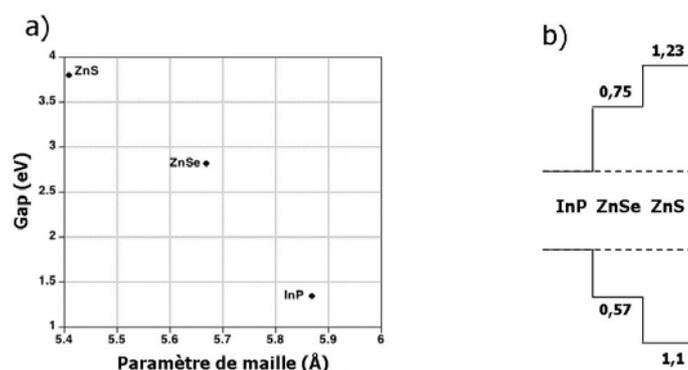


Figure VI-12 : a) Comparaison des valeurs de gap et de paramètres de maille des structures ZB pour InP, ZnSe et ZnS ; b) Alignement des bandes pour InP, ZnSe et ZnS. Les valeurs indiquées sont les différences entre les niveaux des bandes de valence et de conduction du matériau et d'InP [23]

VI.4.2 Evaluation des quantités à injecter pour la croissance de coquille

La concentration, et ainsi la quantité de NCs, peuvent être déterminées précisément par des mesures optiques d'absorption, si le coefficient d'extinction molaire est connu (cf Chapitre II pour CdSe et Chapitre III pour CdS) [24, 25]. Cependant, contrairement aux NCs II-VI, très peu d'informations relatives au coefficient d'extinction molaire des NCs III-V existent. Nous avons utilisé les données de la littérature [16, 26], notamment les spectres d'absorption associés à des images MET, afin de déterminer une corrélation entre la longueur d'onde du pic excitonique et la taille des NCs (Équation VI-1). La thèse de Dimitri V. Talapin fournit une

corrélation entre le coefficient d'extinction molaire au pic excitonique et le diamètre des particules ^[27] (Figure VI-13).

$$d \text{ (nm)} = 119,9 - 1,3122 \lambda_{\text{abs}} + 5,45501 \cdot 10^{-3} \lambda_{\text{abs}}^2 - 1,0781 \cdot 10^{-5} \lambda_{\text{abs}}^3 + 1,0262 \cdot 10^{-8} \lambda_{\text{abs}}^4 - 3,77069 \cdot 10^{-12} \lambda_{\text{abs}}^5$$

Équation VI-1 : Corrélation empirique donnant le diamètre d en nm en fonction de la longueur d'onde au pic excitonique λ_{abs} en nm pour des NCS d'InP

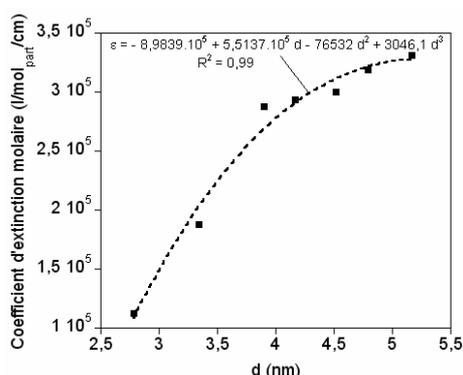


Figure VI-13 : Corrélation empirique permettant le calcul du coefficient d'extinction molaire ϵ au pic excitonique en l/mol_{particules}/cm en fonction du diamètre d des NCS d'InP en nm ^[27]. Les carrés noirs représentent les points expérimentaux et la courbe en pointillé l'ajustement gaussien dont l'équation est indiquée.

Une fois la détermination d' ϵ achevée, la quantité de NCS et de précurseurs à ajouter pour la coquille de ZnS est calculée comme décrit pour les NCS de CdSe dans le Chapitre II, Cadre II-1 et Cadre II-2, à l'aide des propriétés des matériaux données dans le Tableau II-10 et le Tableau VI-1.

Matériau	Masse molaire M (g/mol)	Masse volumique ρ (W) (kg/m ³)	Epaisseur d'une MC (nm)
InP	145,79	4810	0,35

Tableau VI-1 : Propriétés d'InP servant au calcul de la quantité de précurseurs à ajouter pour la croissance de coquille

VI.4.3 Augmentation de l'intensité de luminescence par ajout de ZnSt₂

VI.4.3.1 Observations

Les précurseurs sont, pour les coquilles de ZnSe, le TOP-Se ou Se/ODE et le ZnSt₂ et, pour la coquille de ZnS, l'éthylxanthate de zinc et le stéarate de zinc comme dans les chapitres précédents. Au cours des essais de croissance de coquille, nous avons observé que l'ajout de ZnSt₂ seul entraîne une augmentation assez importante

de la luminescence des NCs d'InP, ainsi qu'un déplacement hypsochrome de la longueur d'onde d'émission et du pic excitonique de l'ordre de 10 à 20 nm (Figure VI-14). La FWHM reste stable, voire décroît légèrement, au cours de l'ajout et du chauffage, et l'intensité de PL des défauts diminue très nettement par rapport à la PL correspondant au gap. Le RQ des NCs après ajout est 34%.

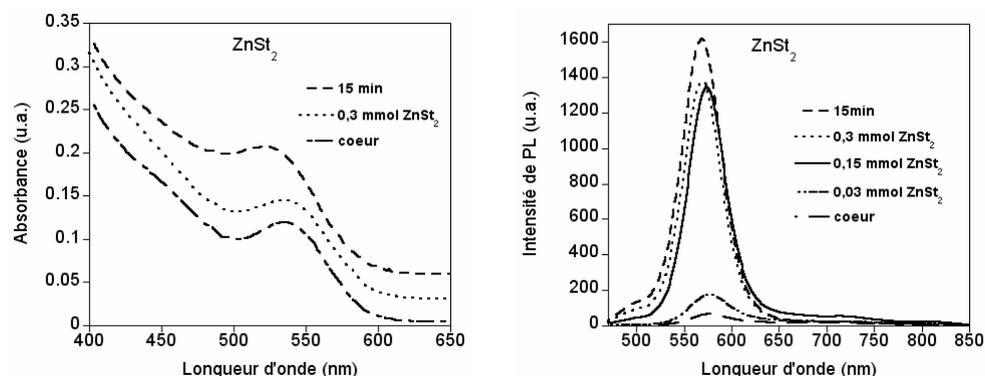


Figure VI-14 : Evolution des spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{ex}=450$ nm) au cours de l'ajout de 0,3 mmol de stéarate de zinc aux NCs d'InP en 15 minutes à 260°C puis du maintien à cette température pendant 15 minutes

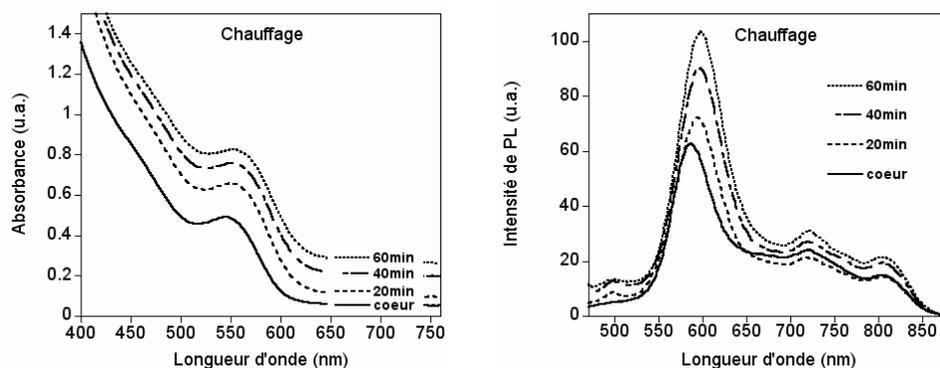


Figure VI-15: Evolution des spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{ex}=450$ nm) lors du chauffage de nanocristaux d'InP à 260°C pendant 1 heure

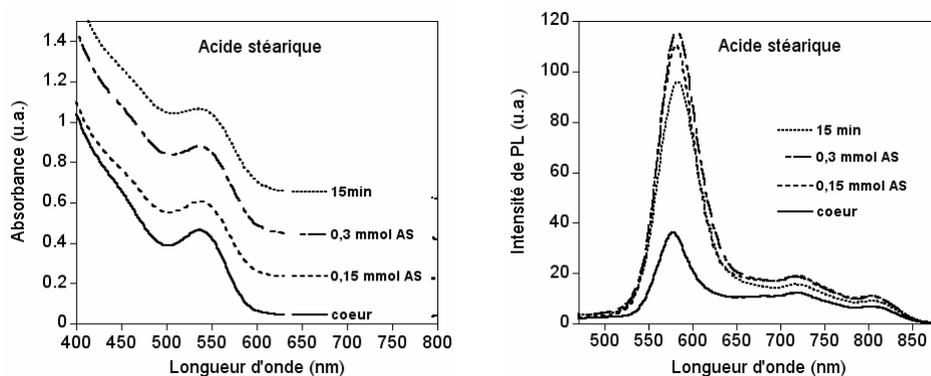


Figure VI-16 : Evolution des spectres d'absorption et d'émission ($\lambda_{ex}=450$ nm) lors de l'ajout de 0,3 mmol d'acide stéarique aux NCs d'InP en 15 minutes à 260°C puis du maintien à cette température pendant 15 minutes

L'amélioration de la luminescence n'a pas lieu au cours d'un simple chauffage (Figure VI-15) ou de l'ajout d'acide stéarique dans les mêmes conditions que le ZnSt₂ (Figure VI-16). Lors du chauffage des particules à 260°C, un déplacement bathochrome (cf glossaire) des pics excitonique et de PL d'environ 12 nm est observé, ainsi qu'une multiplication de l'intensité de PL d'un facteur 1,5 et un accroissement de la FWHM. Le RQ obtenu est 1,5%. Quand on ajoute de l'AS avec chauffage à 260°C, les pics excitonique et d'émission se déplacent vers le rouge respectivement de 4 et 10 nm. La PL quadruple, le RQ monte à 3% et la dispersion en taille se dégrade.

VI.4.3.2 Proposition de mécanisme : formation d'un complexe Zn-P

La faible efficacité de PL de NCs est généralement la conséquence d'états pièges pour les porteurs de charge situés à la surface des NCs, à l'origine de processus de désexcitation non radiatifs [28]. Des calculs théoriques effectués par Fu et Zunger prédisent que les liaisons pendantes du P forment un état au-dessus de la bande de valence ($\approx 0,42$ eV au-dessus de la BV pour des NCs de 4 nm de diamètre), qui agit comme un piège pour les trous photogénérés. Les liaisons pendantes de l'In forment un état très proche de la bande de conduction ($\approx 0,08$ eV en-dessous du bas de la BC pour des NCs de 4 nm). Cet état se décale vers la BV avec l'augmentation de la taille des NCs et n'est plus dans le gap pour des NCs plus grands que 6 nm [29]. Les liaisons pendantes de l'In ne sont généralement pas prises en considération car elles apparaissent bien passivées en présence d'une quantité significative de TOPO/TOP, ce qui n'est pas le cas des atomes de P [30]. En effet, les molécules de TOPO et TOP ne paraissent pas former de liaisons avec les atomes de P présents à la surface des NCs. De plus, la présence de pièges à la surface des NCs d'InP, qui sont présumés être dus aux liaisons pendantes du P, ainsi que leur disparition après attaque chimique par HF, ont récemment été observées par résonance paramagnétique électronique [31]. Ainsi les liaisons pendantes du P sont la cause la plus probable de la faible intensité de PL des NCs d'InP.

Dans le cas de l'attaque chimique par HF photo-assistée, qui est jusqu'à présent le meilleur moyen exposé pour obtenir des NCs d'InP avec de bons RQ (jusqu'à 40%), le mécanisme réactionnel proposé est schématisé Figure VI-17 et se déroule en 4 étapes [32] :

- 1) Absorption d'un photon et création d'une paire électron-trou
- 2) Capture du trou photogénéré par une liaison pendante d'un atome de P et formation d'un état de décomposition intermédiaire. L'efficacité du processus est déterminée par la vitesse de capture.
- 3) Attaque nucléophile des liaisons pendantes de P par F. Ceci entraîne la formation de PF₃ qui est éliminé de la surface du NC. Les sites restants, riches en In, sont passivés par les molécules de TOPO présentes dans la solution.
- 4) Réaction entre les électrons photogénérés et les accepteurs de la solution, par exemple l'oxygène.

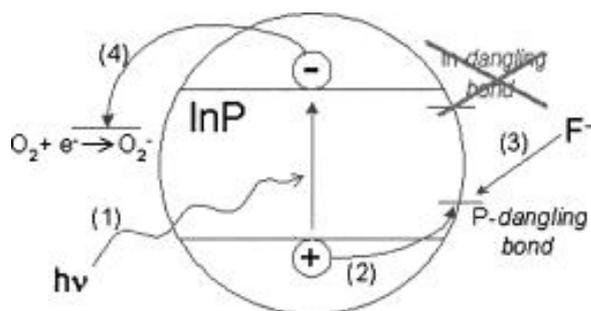


Figure VI-17: Les 4 étapes du mécanisme d'attaque chimique photo-assistée de NCs d'InP par HF : (1) création d'une paire électron-trou par absorption d'un photon ; (2) capture du trou par une liaison d'un atome de P de surface ; (3) attaque nucléophile de l'atome de P photo-activé par des ions F⁻ ; (4) réaction entre l'électron et des accepteurs contenus dans la solution [30].

L'ajout de ZnSt₂ semble produire le même effet que l'attaque chimique par HF décrite dans la littérature [2, 18] et ci-dessus. Des similitudes existent entre les 2 opérations. Ainsi, un déplacement hypsochrome des pics d'absorption et de PL a lieu au cours de l'ajout de ZnSt₂, comme lors de l'attaque par HF, que nous attribuons à une diminution de la taille des cristaux [2, 3, 18, 33, 34]. Il a été observé pour l'attaque à l'HF que la PL atteint son maximum après l'enlèvement d'une MC environ [2, 30, 33]. Vu le faible contraste de nos images MET et la dispersion en taille des NCs, nous ne pouvons pas conclure sur la diminution de taille entraînée par l'addition de ZnSt₂. La corrélation développée par Baskoutas et coll. donnant la valeur du gap en fonction du rayon des NCs d'InP (Figure VI-18), montre que, pour un rayon de 1,5 nm environ, les NCs sont dans la région de fort confinement. Ainsi, le retrait d'une MC sur ces NCs mènerait à une augmentation du gap de 0,18 eV, soit un déplacement de la longueur d'onde de 45 nm environ vers le bleu. Les déplacements que nous observons sont plutôt de l'ordre de 10 à 30 nm, semblant indiquer que la quantité enlevée est inférieure à 1 MC. Nous avons observé qu'au bout d'une certaine quantité ajoutée, les pics ne se déplacent plus vers le bleu et l'intensité de PL stagne voire diminue.

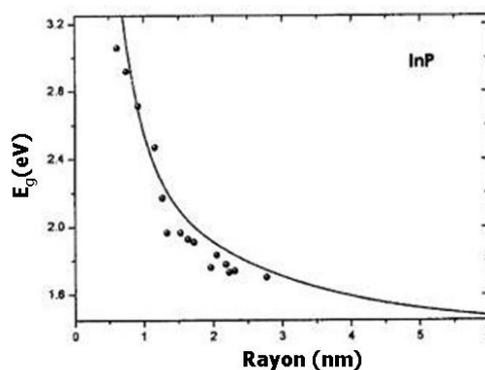


Figure VI-18: Corrélation entre les données expérimentales (points) et calculées (courbe) pour la variation du gap en fonction du rayon de NCs d'InP [26].

Certaines différences ont également été constatées. Premièrement, l'attaque par HF n'est pas efficace sans lumière ou sans oxygène [2], comme le montre le

mécanisme proposé Figure VI-17. L'ajout de $ZnSt_2$ ne nécessite pas d'irradiation pour conduire à une augmentation significative de la PL. Néanmoins, il faut noter que nous n'avons jamais fait l'expérience en l'absence totale de lumière. Le milieu réactionnel était toujours sous lumière ambiante. De même, nous n'avons pas essayé de procéder à l'ajout sans chauffage. Il est possible que le chauffage soit dans notre cas la source d'activation de l'attaque du $ZnSt_2$. En effet, l'attaque par HF dure 15 heures sous irradiation, alors que l'attaque par $ZnSt_2$ est efficace en moins d'une heure. Deuxièmement, l'attaque par HF conduit à une augmentation de la dispersion en taille, due au fait que les petites particules sont attaquées à une vitesse supérieure aux grandes ^[2], ce qui n'est pas le cas de l'ajout de $ZnSt_2$, qui entraîne souvent une légère diminution de la dispersion en taille.

L'augmentation de la PL par ajout de $ZnSt_2$ est contradictoire avec les observations d'Haubold et ses collègues, à savoir l'absence d'amélioration de la PL lors d'un traitement avec le précurseur de Zn ou de S (respectivement $ZnEt_2$ et $(TMS)_2S$ dans leur étude) ^[9]. Dans notre expérimentation, nous avons constaté que le traitement avec le $ZnSt_2$ entraîne un fort accroissement de la PL, ce qui n'est pas le cas lors d'un chauffage seul ou de l'ajout d'AS dans les mêmes conditions, comme montré dans le paragraphe précédent. Ceci semble indiquer que le Zn serait à l'origine de l'amélioration de la PL. En effet, le Zn est le dopant d'InP le plus commun pour la modification des propriétés électriques de ce matériau. Il est à ce titre très étudié pour la croissance et la fabrication de substrats d'InP type p pour des applications en électronique et optoélectronique ^[35]. Le Zn est également connu pour sa capacité à former des complexes avec le phosphore (par exemple $Zn_{57}P_{43}$ ou $Zn_{32}P_{68}$ ^[36]). Un mécanisme cohérent avec les observations exposées précédemment pourrait donc être :

- 1) Formation de complexes Zn-P à haute température (260°C)
- 2) Elimination de ces complexes de la surface des NCs engendrant la diminution de taille
- 3) Passivation de la surface riche en In par les molécules de surfactants organiques en solution induisant l'augmentation de l'efficacité de PL.

Une analyse par XPS (Spectroscopie de photoélectrons X, anglais *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), que nous n'avons malheureusement pas pu réaliser, aurait pu apporter des informations complémentaires pour la compréhension du mécanisme mis en jeu, notamment par la détection d'éventuelles interactions Zn-P.

VI.4.3.3 Etude de photo-stabilité

Sans protection particulière de leur surface, les NCs cœurs subissent une photo-dégradation sous irradiation par de la lumière UV ou visible. Cette altération s'exprime par une perte de fluorescence (photoblanchiment), ainsi qu'une diminution de la taille des NCs et leur précipitation ^[37].

En présence d'oxygène et sous irradiation, différents processus de photo-dégradation sont possibles. Tout d'abord, diverses réactions photochimiques peuvent se produire au niveau du ligand, telle que la formation de disulfures dans le cas de thiols. Une oxydation peut également avoir lieu, soit de la surface, qui provoque la

diminution de la taille des NCs dans le cas de la formation d'oxydes solubles (SeO_2^{2-} , SeO_4^{2-}), soit du cœur de CdSe optiquement actif dans le cas de la formation d'une couche d'oxyde (CdO) dont la profondeur augmente avec la durée d'irradiation. Ce dernier cas est souvent accompagné d'une augmentation de la photoluminescence [38]. Finalement, il peut y avoir désorption de ligands de la surface des NCs, ce qui aboutit à la diminution de leur stabilité colloïdale, entraînant ainsi leur précipitation.

En conséquence de ces processus, la photo-dégradation se traduit par une modification des spectres d'absorption UV-visible (décalage hypsochrome du pic excitonique, diminution de densité optique suite à la précipitation des nanocristaux) et de photoluminescence (diminution de l'intensité et déplacement hypsochrome de la raie). Le suivi spectroscopique constitue alors un moyen facile pour investiguer la stabilité des NCs sous irradiation continue. Pour en savoir plus sur les espèces chimiques formées lors de l'irradiation, il faut effectuer des analyses supplémentaires, telles que l'XPS [39], l'analyse élémentaire, la spectrométrie de masse ou la RMN.

Dispositif expérimental

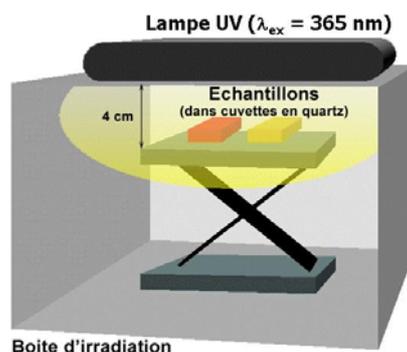


Figure VI-19: Schéma du dispositif utilisé pour les mesures de photostabilité [40]

Le dispositif expérimental utilisé pour les expériences de photostabilité (Figure VI-19) est basé sur celui décrit par Aldana et al [37]. Les échantillons sont placés dans des cuvettes en quartz d'épaisseur 1 cm (la longueur pour laquelle l'absorbance est mesurée est 0,4 cm), positionnées 4 cm en dessous d'une lampe UV (25 W, $\lambda_{\text{ex}}=365$ nm). Des spectres d'absorption et de PL sont enregistrés à différents temps d'irradiation.

Résultats

Pour les cœurs d'InP seuls, on observe après 1 heure d'irradiation une légère augmentation de l'efficacité de PL, suivie d'une décroissance progressive de l'intensité, accompagnée d'un déplacement hypsochrome des pics d'absorption et d'émission. Le pic excitonique perd en définition au long de l'irradiation, de même que le pic de PL qui s'élargit et finit par n'être plus observable (Figure VI-20). L'ajout de ZnSt_2 n'améliore pas la stabilité des NCs d'InP. En effet, lors du test de photostabilité, comme dans le cas des cœurs seuls, la PL décroît et se décale vers le bleu au fur et à mesure de l'irradiation. Le pic excitonique a également un déplacement hypsochrome et devient moins prononcé (Figure VI-21).

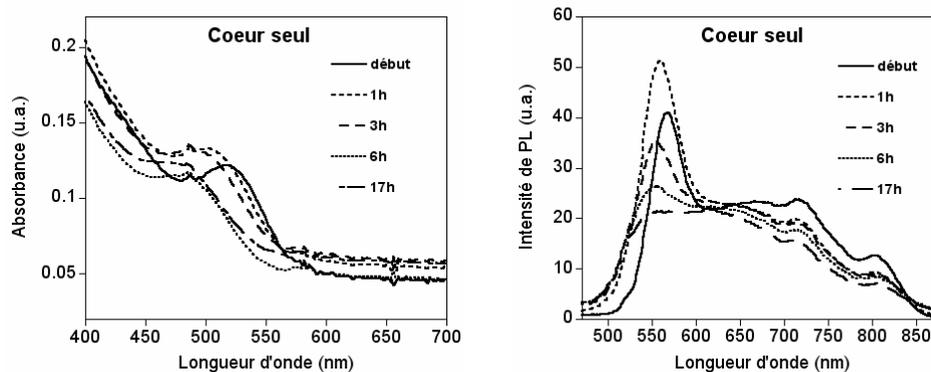


Figure VI-20 : Evolution des spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{ex}=450$ nm) au cours de l'irradiation sous UV pendant 17 heures de cœurs d'InP

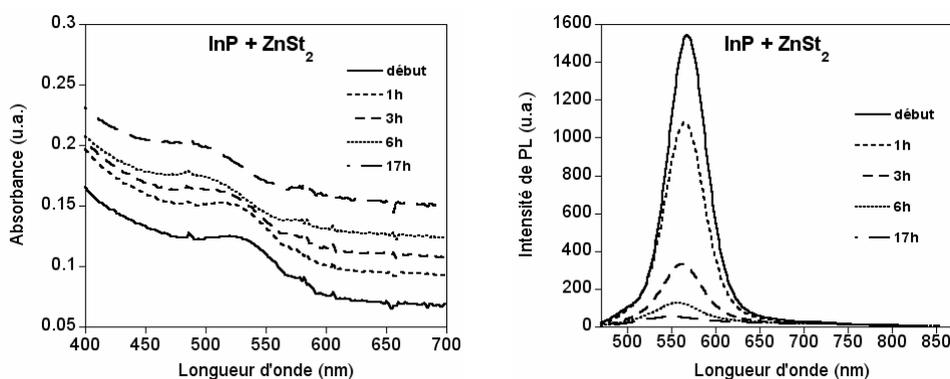


Figure VI-21 : Evolution des spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{ex}=450$ nm) au cours de l'irradiation sous UV pendant 17 heures de cœurs d'InP auxquels on a ajouté du $ZnSt_2$

Selon le mécanisme proposé, les NCs après ajout de $ZnSt_2$ ne sont toujours entourés que par les ligands organiques, comme avant l'ajout, même si l'intensité de PL est plus forte après traitement au $ZnSt_2$ grâce à l'élimination des liaisons pendantes du P. Ceci expliquerait la similitude de comportement sous irradiation des NCs d'InP et d'InP/ $ZnSt_2$. Afin d'améliorer leur photostabilité et de confiner les porteurs de charge dans le cœur, nous allons donc, comme décrit dans le Chapitre I § I.3, tenter de faire croître à leur surface une coquille d'un semi-conducteur à gap plus grand.

VI.4.4 Croissance de coquille de semi-conducteurs II-VI

Comme mentionné en introduction, très peu de systèmes cœur/coquille à base d'InP sont décrits dans la littérature. Haubold et coll. ont réalisé la croissance d'une coquille de ZnS à partir de réactifs pyrophoriques. Micic et coll. ont fait croître une coquille de $CdZnSe_2$ afin d'ajuster le paramètre de maille.

Il a été remarqué qu'après la synthèse à la fois l'In et le P s'oxydent, formant une couche d'oxyde autour des NCs qui pourrait empêcher la croissance d'une coquille de ZnSe ou ZnS ^[10, 16]. Afin d'éviter ce problème, les essais de croissance de coquille ont d'abord été faits *in situ* sans purification des NCs. En effet, un essai de croissance de coquille de ZnSe sur des NCs purifiés n'a entraîné aucune amélioration des propriétés optiques. Nous avons ensuite effectué un essai d'ajout de $ZnSt_2$ sur

des NCs d'InP purifiés. Le RQ alors atteint est de 30%, soit équivalent au RQ obtenu lors de l'ajout de ZnSt₂ *in situ*. Des essais de croissance de coquille ont donc également été menés sur des NCs préalablement purifiés, débutant toujours par l'ajout de ZnSt₂ qui semble permettre d'enlever la couche éventuelle d'oxyde de surface formée.

VI.4.4.1 Coquille de ZnS

Comme cela avait déjà été fait dans la littérature, nous avons d'abord tenté de faire croître directement une coquille de ZnS sur les NCs d'InP, même si la différence de paramètre de maille est plus importante qu'avec ZnSe (Figure VI-12 a). Un RQ de 23% en 3 semaines a été obtenu avec ce système [9]. Nous tentons de faire croître la coquille à partir de précurseurs non pyrophoriques et beaucoup plus rapidement que ce que décrivent Haubold et coll. La première approche a consisté en l'ajout de Zn(EX)₂ seul. Ensuite, l'ajout complémentaire de ZnSt₂ et Zn(EX)₂ a été mis en place. L'influence de l'ordre d'injection de ces 2 précurseurs sur le RQ a donc été testée. L'injection simultanée de 0,15 mmol de ZnSt₂ et Zn(EX)₂ a conduit à un RQ de 16% alors que l'ajout de la même quantité de ZnSt₂ puis Zn(EX)₂ mène à un RQ de 31%. Le ZnSt₂ sera donc injecté en premier, suivi du Zn(EX)₂. De nombreuses expériences ont été réalisées. Seules les trois plus marquantes sont présentées dans ce manuscrit.

VI.4.4.1.a Etude préliminaire : synthèse de nanocristaux de ZnS

Afin de pouvoir nous assurer par la suite que les particules observées ne sont pas des particules de ZnS, nous avons essayé d'introduire le ZnSt₂ et Zn(EX)₂ dans les mêmes conditions que lors des essais de croissance de coquille, en l'absence de particules d'InP. La formation de NCs de ZnS a alors lieu, ce dont témoignent les spectres d'absorption et de PL (Figure VI-22). La grande largeur de raie de PL (100 nm FWHM) et le décalage de Stokes important (73 nm) indiquent que la PL observée provient de l'émission des défauts des NCs de ZnS [41].

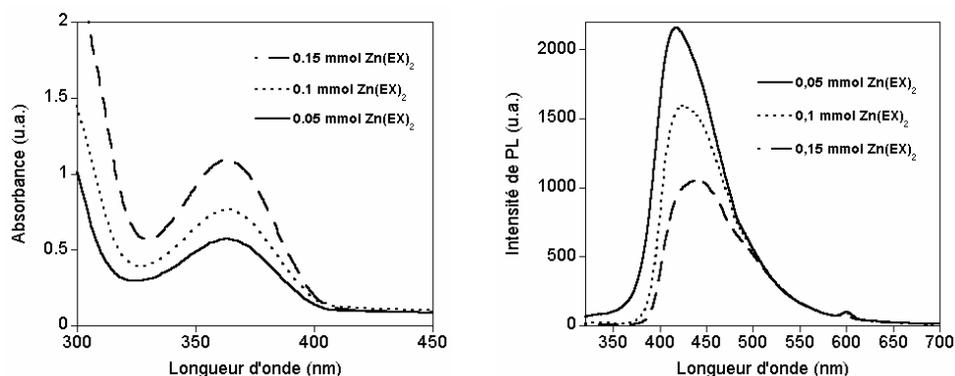


Figure VI-22: Spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{\text{ex}}=300$ nm) des NCs de ZnS obtenus à partir de ZnSt₂ et Zn(EX)₂ dans les conditions utilisées pour la croissance de coquille de ZnS, mais en l'absence de NCs d'InP.

L'analyse par MET montre que les particules de ZnS sont sphériques et mesurent environ 3 nm (Figure VI-23 b). Le diffractogramme obtenu par DRX (Figure VI-23 a) semble indiquer que les NCs sont cristallisés selon la structure cubique, même s'il est difficile de déterminer la structure sans ambiguïté. Plusieurs indices laissent à penser qu'elle est principalement cubique, notamment la présence d'un petit épaulement à 37° typique de la structure cubique et l'absence des raies correspondant aux réflexions (103) et (202) de la structure hexagonale. Les NCs doivent néanmoins présenter des défauts d'empilement ayant pour conséquence l'apparition d'un petit pic vers 47° qui est présent pour les NCs alors qu'il est absent de la structure cubique. Cependant, l'intensité relative de ce pic est moindre par rapport à la structure hexagonale de référence. Les raies observées entre 80 et 110° correspondent assez bien aux réflexions (400), (311) et (422) de la structure cubique, tant par leurs positions que par leurs intensités relatives. La taille des cristallites calculée par la formule de Scherrer est 3,1 nm, ce qui est en très bon accord avec la taille déterminée par MET.

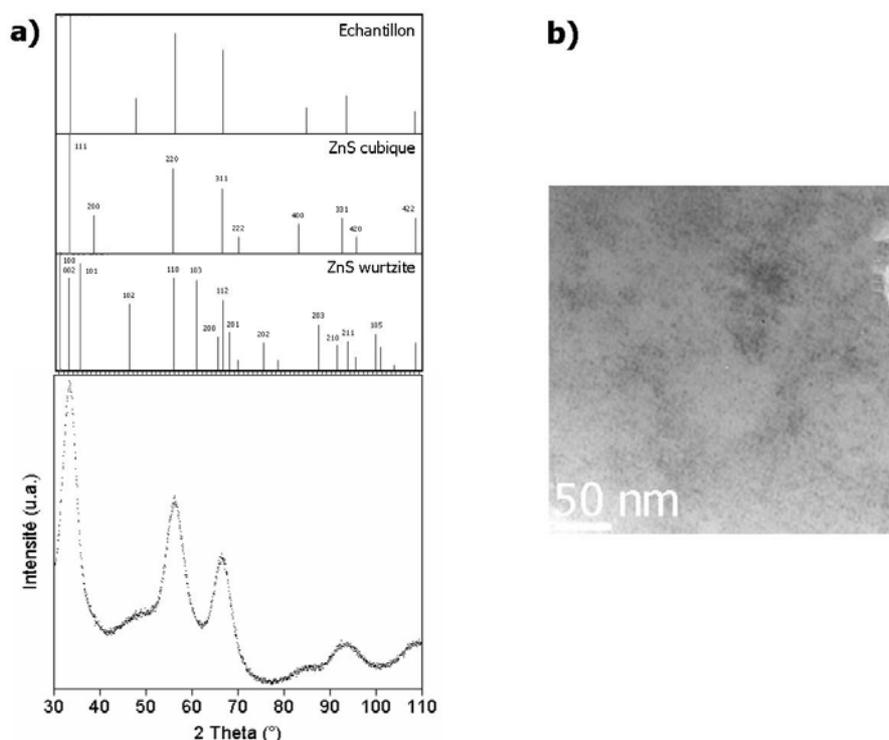


Figure VI-23 : a) Diffractogramme RX des NCs de ZnS synthétisés dans les mêmes conditions que les essais de croissance de coquille en l'absence de particules d'InP ($\lambda=1,789$ Å). Le spectre est comparé avec les positions des pics des structure cubique (fichier JCPDS : 5-0566) et hexagonale (fichier JCPDS : 80-0007) ; b) Photo MET des NCs obtenus

VI.4.4.1.b Essai InP/ZnS1 : ajout direct de Zn(EX)₂

Lors de cet essai, les NCs d'InP ne sont pas purifiés. Le Zn(EX)₂ est dilué dans de l'ODE et introduit dans le milieu réactionnel au moyen d'un pousse-seringue. La température de réaction est de 260°C. Les conditions sont les mêmes que pour les essais présentés § VI.4.3.1.

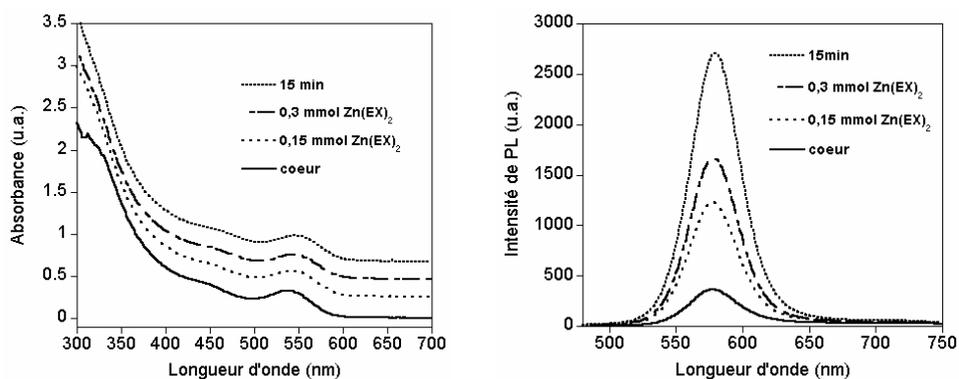


Figure VI-24 : Evolution des spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{\text{ex}}=450$ nm) lors de l'ajout de 0,3 mmol de $\text{Zn}(\text{EX})_2$ en 15 minutes à 260°C aux NCs d'InP puis du maintien à cette température pendant 15 minutes

Cet ajout a pour conséquence une augmentation importante de la PL et du RQ, de 0,9% à 31%, ainsi qu'un déplacement bathochrome des pics excitonique et de PL (de 10 et 2 nm respectivement) pouvant provenir de la croissance d'une coquille de ZnS (Figure VI-24). Afin de voir si la structure ZnS est présente, l'échantillon est analysé par DRX.

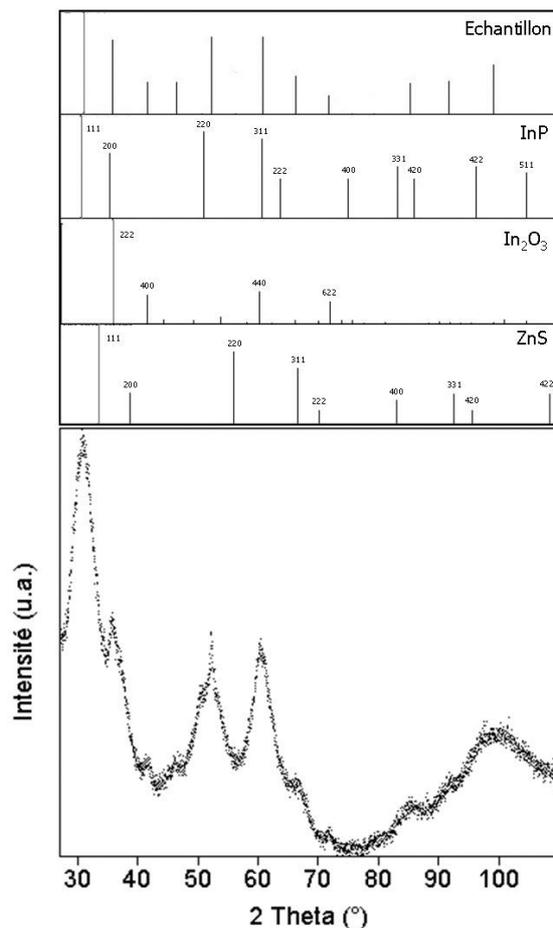


Figure VI-25 : Diffractogramme rayons X des NCs obtenus ($\lambda=1,789$ Å). Le spectre de diffraction de l'échantillon est comparé avec les positions des pics des structures cubiques d'InP (fichier JCPDS : 10-0216), d' In_2O_3 (fichier JCPDS : 71-2195) et de ZnS (fichier JCPDS : 05-0566).

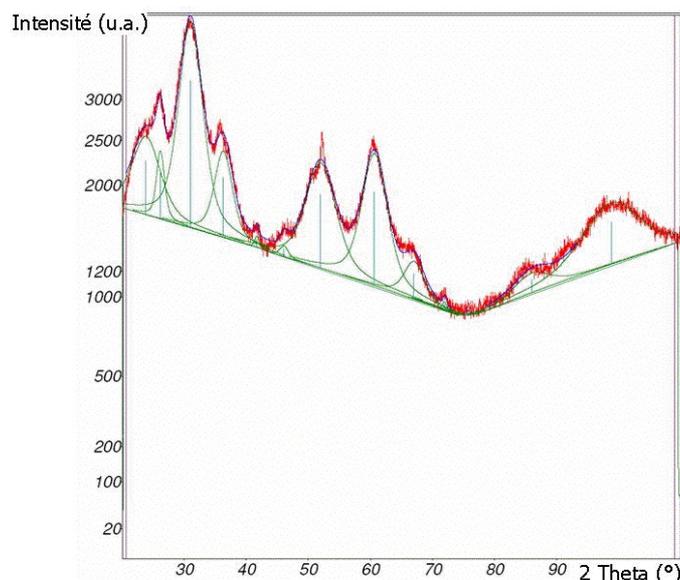


Figure VI-26 : En bleu, ajustement gaussien du spectre de diffraction des NCs obtenus. Les pics sont représentés en vert et le spectre initial en rouge.

L'examen par DRX (Figure VI-25) témoigne de la présence d' In_2O_3 , notamment par les pics à 41 et 72° correspondant aux réflexions (400) et (622) de cette structure. Elle révèle également la présence de ZnS par un petit pic à 66°, semblant correspondre à la réflexion (311) de ZnS. Aucun pic appartenant à InP ou In_2O_3 ne se situe à cet angle. Le spectre de diffraction est comparé au spectre de référence de la structure ZB de ZnS car aucun pic caractéristique de la structure W n'est présent. Les principaux pics de la structure ZB correspondant aux réflexions (111), (220) et (311) se situent à des angles proches respectivement de ceux des raies (002), (110) et (112) de la structure W (Figure VI-23 a). Les raies (111) et (220) de l'échantillon sont légèrement décalées vers les grands angles par rapport à la structure InP, indiquant une compression de la maille cristalline. De plus, les pics des réflexions (220) et (311) d'InP paraissent plus fins que pour les NCs d'InP seuls, ce qui peut révéler une croissance cristalline. Ces modifications du spectre par rapport à celui des NCs d'InP seuls (Figure VI-2) sont probablement dues à la présence d'une fine coquille de ZnS. Le calcul de la taille des NCs avec la formule de Scherrer d'après l'ajustement gaussien présenté Figure VI-26 donne une taille de 3 nm. Afin de vérifier la présence de ZnS, les NCs sont regardés par MET.

L'analyse par MET-HR (Figure VI-27) montre que les NCs après ajout de ZnSt_2 ont une taille moyenne de 3,6 nm alors que les cœurs mesuraient environ 2,8 nm. Cette augmentation de taille correspond à environ 1,3 MC de coquille et confirme les observations par DRX d'une faible contribution de ZnS. Les images MET révèlent également la présence de particules d'oxyde d'indium d'environ 10 nm de diamètre moyen, ce qui corrobore la présence de la structure In_2O_3 sur le spectre obtenu par DRX. Dans le but de voir l'influence de la coquille sur la stabilité des NCs, un test de photostabilité a été effectué.

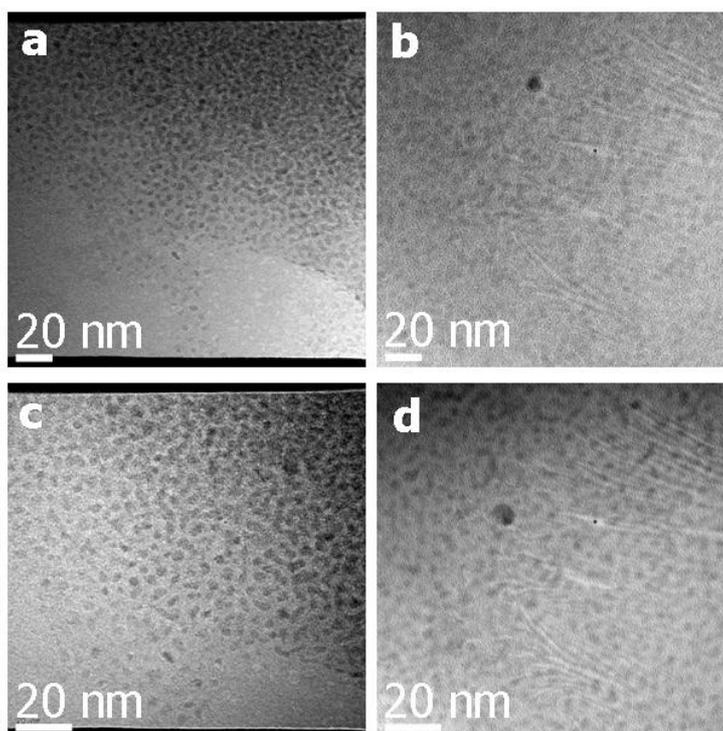


Figure VI-27 : Photos MET-HR des NCs obtenus (**b et d**) ainsi que des NCs cœur correspondants (**a et c**). Les photos a et b, et c et d sont au respectivement au même grandissement.

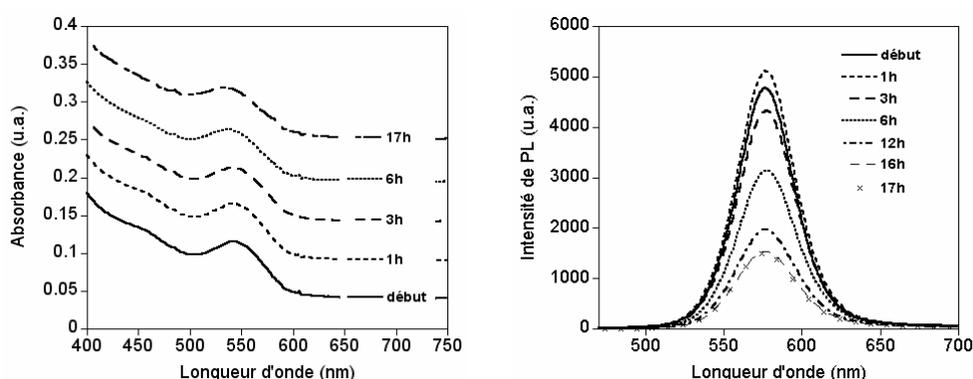


Figure VI-28 : Evolution des spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{\text{ex}}=450$ nm) au cours du test de photostabilité

Ce test (Figure VI-28) montre une décroissance régulière de l'intensité de PL au début de l'éclairement puis une stabilisation après 16 heures d'irradiation. Les spectres faits après 16 et 17 heures sont confondus. Un déplacement hypsochrome du pic excitonique (8 nm) est observé. Le pic de PL se décale vers le bleu de 2 nm. Ces résultats indiquent une dégradation des NCs, mais beaucoup moins rapide que dans le cas de NCs d'InP seuls ou auxquels on a ajouté du ZnSt₂. Le RQ des NCs après 17 heures d'irradiation est 22%.

Toutes ces observations, à savoir l'amélioration importante de la stabilité sous éclaircissement, l'accroissement de la taille des NCs, le déplacement bathochrome des pics excitonique et de PL accompagné d'une augmentation importante du RQ, ainsi

que les modifications du spectre de diffraction, tendent à prouver la croissance d'une fine coquille de ZnS sur les NCs d'InP. Dans l'optique de faire croître une coquille plus épaisse et d'améliorer encore les propriétés optiques, nous avons essayé d'ajouter du ZnSt₂ puis du Zn(EX)₂.

VI.4.4.1.c Essai InP/ZnS₂ : ajout de ZnSt₂ puis de Zn(EX)₂

Lors de cet essai, des NCs d'InP de 3,1 nm sont synthétisés par le changement de la quantité d'InAc₃ (0,075 mmol) et de la température d'injection (315°C) par rapport à la synthèse type (§ VI.2.1). Après synthèse, les cristaux sont purifiés par ajout d'un équivalent de mélange CH₃OH/CHCl₃ (1:1) et de 10 équivalents d'acétone puis centrifugation. Ils sont ensuite redispersés dans 3 ml d'hexane et 7 g d'ODE. Le milieu est dégazé sous vide primaire pendant 30 minutes puis le montage est rempli avec de l'argon. A 260°C, 0,15 mmol de ZnSt₂ dans 1,9 ml d'ODE sont introduits à l'aide d'un pousse-seringue à la vitesse de 10 ml/h, suivies de 0,15 mmol de Zn(EX)₂ dans 1,9 ml de TOP à 230°C à la vitesse de 5 ml/h.

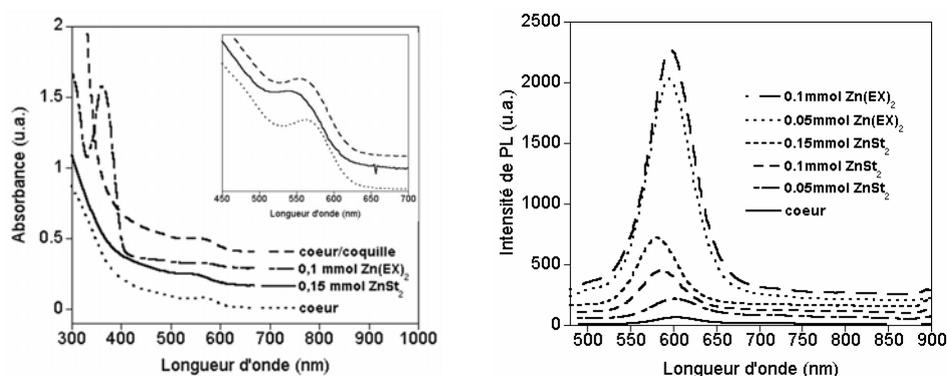


Figure VI-29 : Spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{\text{ex}}=450$ nm) au cours de l'ajout de ZnSt₂ à 260°C puis de Zn(EX)₂ à 230°C. En encadré sur le spectre d'absorption, les pics excitoniques des échantillons cœur, après 0,15 mmol de ZnSt₂ et cœur/coquille ont été agrandis pour une meilleure lisibilité.

Les spectres de PL et d'absorption (Figure VI-29) se déplacent vers les faibles longueurs d'onde de 24 nm au cours de l'ajout de ZnSt₂, indiquant une diminution de la taille, comme discuté dans le § VI.4.3. Cet ajout est accompagné d'une amélioration de l'intensité de PL et du RQ de 0,8 à 7%. L'ajout de Zn(EX)₂ a pour conséquence l'apparition d'un deuxième pic excitonique à 362 nm qui reflète la formation de NCs de ZnS. Ces NCs sont éliminés lors de la purification, comme le montre le spectre d'absorption des NCs cœur/coquille après purification. Cet ajout entraîne également la hausse du RQ de 7 à 35% et un déplacement bathochrome de 16 nm des pics excitonique et de PL. Celui-ci peut être dû à la croissance d'une coquille de ZnS sur les NCs d'InP, et contredit les observations d'Haubold et coll. En effet, ils ne constataient pas de translation vers le rouge lors de la croissance d'une coquille de ZnS sur InP et attribuaient cela au fort décalage des niveaux des bandes de valence et de conduction entre InP et ZnS ^[9]. Nos observations se rapprochent en revanche de celles de Micic et coll., qui notaient un déplacement des pics

d'absorption et de PL vers les grandes longueurs d'onde au fur et à mesure de la croissance de la coquille de CdZnSe₂ sur InP [10].

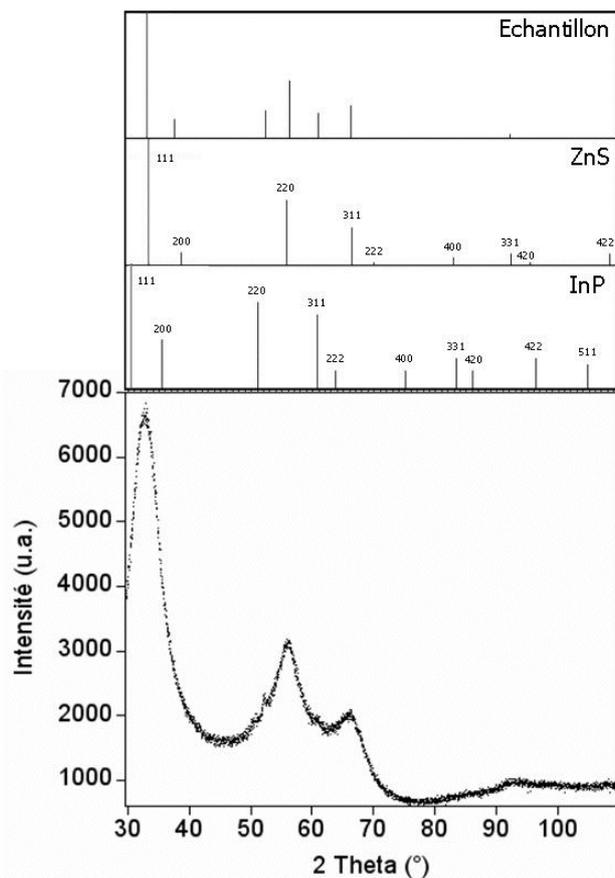


Figure VI-30 : Diffractogramme RX des NCs obtenus ($\lambda=1,789 \text{ \AA}$). Le spectre de diffraction est comparé avec les positions des pics des structures cubiques d'InP (fichier JCPDS : 10-0216) et de ZnS (fichier JCPDS : 05-0566).

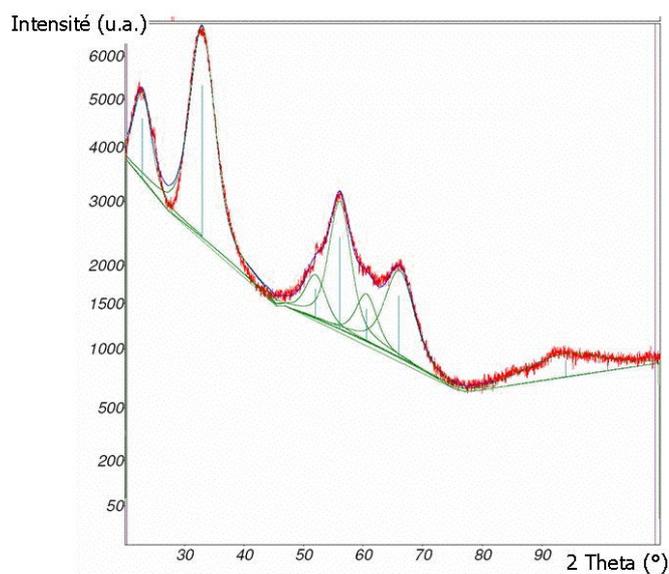


Figure VI-31 : En bleu, ajustement gaussien du spectre de diffraction des NCs obtenus. Les pics sont représentés en vert et le spectre initial en rouge.

L'analyse par DRX (Figure VI-30) révèle un spectre très différent de celui du cœur d'InP (Figure VI-2). En effet, les principaux pics présents correspondent à la structure de ZnS, notamment les réflexions (111), (220) et (311) qui sont prédominantes. La structure d'InP apparaît sur le diffractogramme par les raies correspondant aux réflexions (220) et (311) respectivement à 51° et 61°. Un calcul de la taille des cristallites par la formule de Scherrer à partir de l'ajustement gaussien présenté Figure VI-31 donne une taille de 2,7 nm pour InP et 2,4 nm pour ZnS.

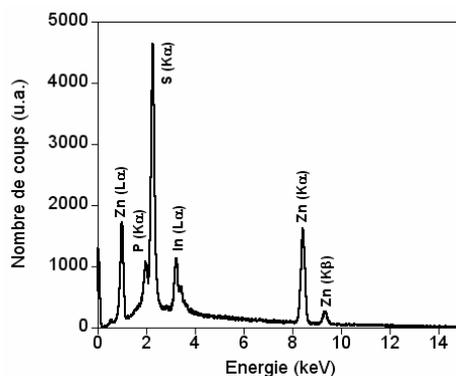


Figure VI-32: Spectre EDX des NCs obtenus

L'analyse par EDX de l'échantillon témoin de la forte présence de Zn et de S (Figure VI-32), confirmant la présence de ZnS. La composition déterminée est 7,4% d'In, 8,3% de P, 38,9% de Zn et 45,4% de S. Les ratios In:P et Zn:S sont respectivement 0,89:1 et 0,86:1, révélant un léger excès de P et de S. L'excès de phosphore peut provenir de la présence de molécules de TOP à la surface des NCs. L'excès de soufre est probablement la conséquence de l'excès de soufre dans $Zn(EX)_2$ qui conduit à des NCs avec une surface riche en S. Le ratio Zn:In est 5,3:1 dans les NCs alors que les quantités introduites correspondent à un rapport de 13,8:1. Cette différence indique que la déposition des précurseurs n'est pas totale. Au moins une partie de cet écart provient de la consommation de précurseurs de Zn et de S par la nucléation de particules de ZnS indiquée par le spectre d'absorption UV-Visible (Figure VI-28).

L'échantillon a en outre été examiné sur le MET TITAN situé à Minatec par Jean-Luc Rouvière, chercheur au CEA-Grenoble. Le mode utilisé est alors le STEM (Microscopie électronique à transmission à balayage, anglais *Scanning Transmission Electron Microscopy*). Cet appareil est muni d'une sonde EDX qui permet de faire de l'analyse chimique locale, mais pour l'instant cette analyse n'est pas quantitative mais qualitative. Grâce à la précision de l'appareil, l'analyse chimique est possible zone par zone et donc particule par particule. L'examen de plusieurs zones de l'échantillon indique l'existence des 4 éléments dans les particules : In, P, Zn et S (Figure VI-33), ce qui confirme la présence de ZnS.

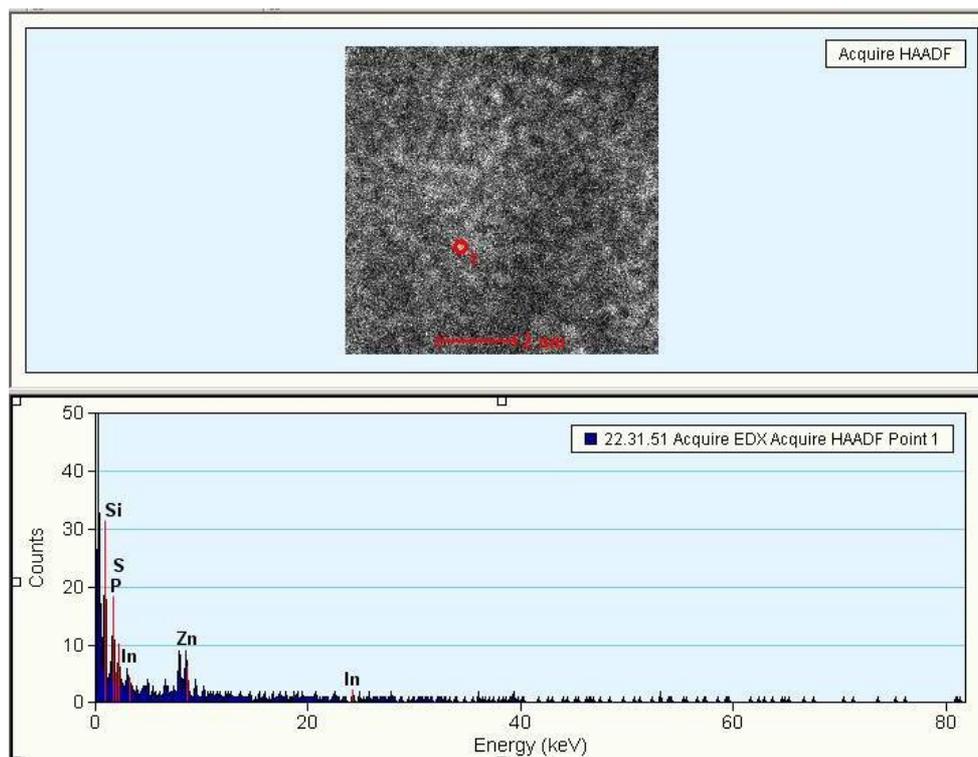


Figure VI-33 : Photo MET. Le spectre EDX associé correspond à la particule entourée d'un cercle rouge sur la photo.

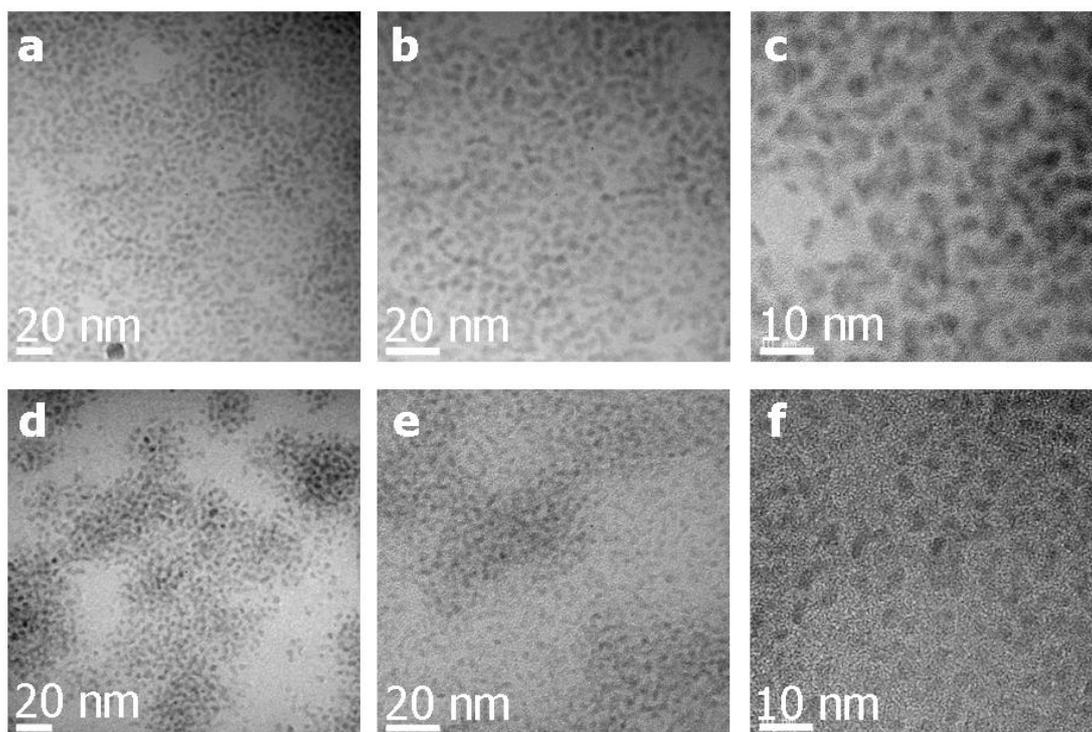


Figure VI-34 : a, b, c) Photos MET-HR des NCs cœurs ; d, e, f) Photos du cœur/coquille correspondant. Les photos a et d, b et e, et c et f sont deux par deux au même grandissement.

La Figure VI-34 représente les photos MET-HR du cœur et du cœur/coquille obtenus. Ces images sont relativement délicates à exploiter, notamment à cause de la petite taille des particules qui rend l'observation difficile. Le contraste est moins prononcé que pour les autres types de NCs. Une analyse de la taille et de la dispersion en taille pour le cœur et le cœur/coquille indique que leurs tailles moyennes sont similaires : 3,1 nm. La dispersion en taille est de 13,5% pour le cœur et 12% pour le cœur/coquille. Au vu de ces résultats, il est difficile de conclure. En effet, on ne voit pas d'augmentation de taille entre le cœur et le cœur/coquille, mais si l'on considère que l'ajout de $ZnSt_2$ fait diminuer la taille d'un peu plus d'une demie MC (correspondant au déplacement hypsochrome de 24 nm), le maintien de la taille après réaction pourrait signifier la croissance d'au moins une demie MC de ZnS. La quantité déposée peut être supérieure car le ZnS est difficile à voir au MET à cause de son faible contraste. Ces observations confirment que les précurseurs introduits ne sont pas déposés en totalité, car nous avons ajouté du Zn et du S pour la croissance de 7 MCs. Afin de voir si les NCs ont une meilleure résistance au photoblanchiment que les cœurs correspondants, nous avons effectué un test de photostabilité.

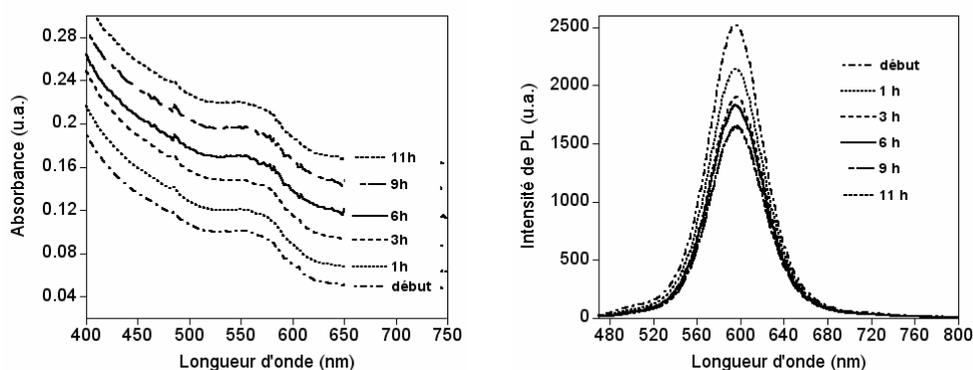


Figure VI-35: Evolution des spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{ex}=450$ nm) au cours du test de photostabilité

Ce test, dont les résultats sont présentés Figure VI-35, révèle une très forte amélioration de la photostabilité après croissance de la coquille. En effet, la PL diminue de 34% puis se stabilise au bout d'environ 8 h d'irradiation. Les spectres de PL après 9 et 11 heures d'irradiation sont confondus. Le spectre d'absorption reste stable tout au long de l'exposition aux UV. Le RQ après 11 heures d'irradiation est de 30%.

Cet essai est prometteur. L'amélioration significative de la stabilité ainsi que les modifications du spectre obtenu par DRX et l'observation de Zn et de S en EDX tendent à prouver que du ZnS a été déposé sur les NCs d'InP, même si l'augmentation de taille n'est pas flagrante lors de l'observation MET. Il est plus que probable que la surface a été modifiée et passivée. Ceci montre que la croissance d'une coquille de ZnS sur InP est possible en 1 heure à partir de précurseurs non pyrophoriques. Dans le but d'améliorer les résultats obtenus, la même synthèse a été réalisée avec une température plus élevée et une injection plus lente du $Zn(EX)_2$.

VI.4.4.1.d Essai InP/ZnS₃ : modification de la température et de la vitesse d'injection de Zn(EX)₂

Les cœurs sont synthétisés selon la synthèse type (§ VI.2.1), sauf la température d'injection qui est 315°C au lieu de 300°C. Les NCs obtenus mesurent environ 2,8 nm. Comme mentionné précédemment, le protocole pour la croissance de la coquille est similaire à **InP/ZnS₂**, à l'exception de la température d'injection du Zn(EX)₂ qui est 260°C au lieu de 230°C et la vitesse d'introduction de Zn(EX)₂ qui est 2 fois plus faible.

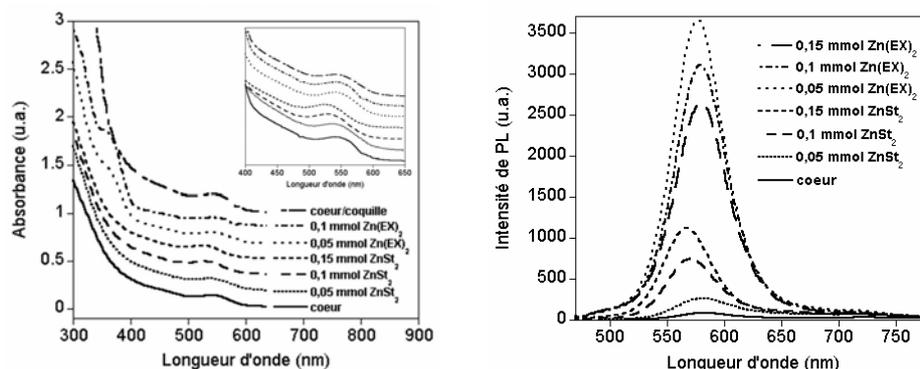


Figure VI-36: Spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{\text{ex}}=450$ nm) au cours de l'ajout de ZnSt₂ puis de Zn(EX)₂ à 260°C. En encadré sur le spectre d'absorption, les pics excitoniques des échantillons ont été agrandis pour une meilleure lisibilité.

L'évolution des spectres d'absorption et de PL (Figure VI-36) au cours de la croissance est analogue à l'expérience **InP/ZnS₂**. Les pics se déplacent vers le bleu de 20 nm au cours de l'introduction de ZnSt₂ puis vers le rouge de 18 nm suite à l'addition de Zn(EX)₂. L'ajout de Zn(EX)₂ entraîne la nucléation de particules de ZnS révélée par un épaulement vers 360 nm sur le spectre d'absorption. Ces NCs sont éliminés au cours de l'étape de purification. L'intensité de PL est nettement plus importante après la réaction. Le RQ passe de 1% à 12% par traitement au ZnSt₂ puis de 12 à 44% après ajout de Zn(EX)₂.

L'analyse par MET-HR indique que les cristaux cœurs mesuraient 2,8 nm avec une dispersion en taille de 12% (Figure VI-37 a et b). Après ajout de ZnSt₂ et Zn(EX)₂, la taille des cristaux est 8,3 nm et la dispersion en taille a légèrement diminué de 12 à 11% (Figure VI-37 c à f). Les cristaux restent sphériques. Les quantités de précurseurs ajoutées correspondent à environ 7 MCs de ZnS, ce qui mènerait à une taille de 7 nm si tout le ZnS s'était déposé. Or la taille observée est supérieure à 7 nm. Deux explications sont possibles. Il est sûr que tout le ZnS ne s'est pas déposé sur les particules car il y a eu nucléation de NCs de ZnS lors de l'ajout de Zn(EX)₂. Il est donc possible que le ZnS restant ne se soit déposé que sur une partie des particules en quantité plus importante, équivalente à 9 MCs. Dans ce cas il y aurait dans l'échantillon deux populations : des particules d'InP et des NCs d'InP/ZnS. Une autre explication pourrait être que notre évaluation des quantités d'InP est erronée car nous nous situons au bord de la corrélation décrite § VI.4.2, et

mène à une surestimation de la quantité réelle de NCs. Des analyses complémentaires sont nécessaires pour pouvoir comprendre avec certitude ce qui se passe.

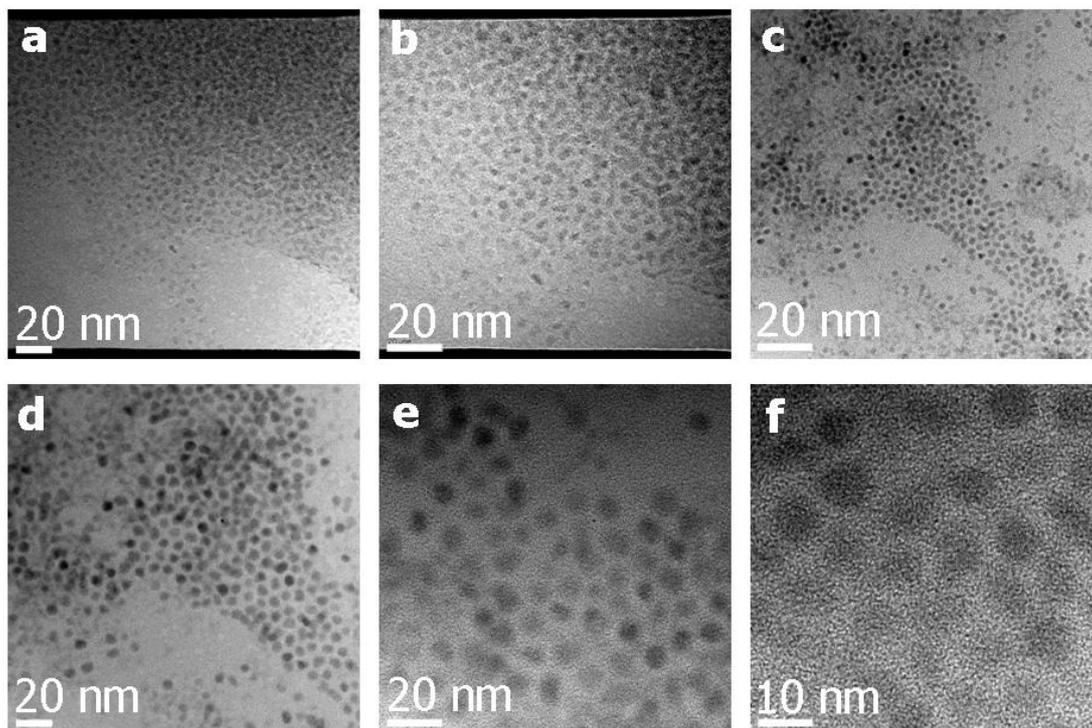


Figure VI-37 : a, b) Photos MET-HR du cœur d'InP ; c, d, e, f) Photos MET-HR du cœur/coquille à différents grossissements. Les photos a et d, et b et e sont au même grossissement.

Les NCs ont également été regardés sur un Microscope Electronique à Balayage (MEB) (Figure VI-38) muni d'une sonde EDX. L'analyse EDX donne la composition suivante : 8% In, 9,4% P, 37,2% Zn et 45,4% S. Les ratios In:P et Zn:S sont respectivement 0,85:1 et 0,82:1. Comme pour **InP/ZnS₂**, l'analyse EDX indique un léger excès de P et S par rapport à In et Zn. Le ratio Zn:In théorique était de 18,8:1 et le ratio observé dans les NCs est 4,7:1, ce qui indique que les précurseurs pour la coquille ne se déposent pas totalement. De même que pour **InP/ZnS₂**, la nucléation de particules de ZnS a été observée sur le spectre d'absorption UV-visible. On observe un ratio Zn:In inférieur à celui des particules **InP/ZnS₂** alors que, d'après la taille des particules, il devrait être très supérieur. Comme mentionné dans le paragraphe précédent, une explication possible est que le ZnS ne se soit déposé que sur une partie des particules.

L'examen de quelques particules isolées sur le MET TITAN témoigne de la présence des 4 éléments à l'intérieur de chaque particule : In, P, Zn et S (Figure VI-39). Ceci nous indique qu'il y a bien à la fois du ZnS et de l'InP dans les particules et tendrait à prouver que, contrairement à l'attaque chimique à l'HF, l'attaque par ZnSt₂ ne bloque pas la surface par rapport à une éventuelle croissance de coquille^[10]. Cependant, nous n'avons à l'heure actuelle pas pu affiner l'analyse pour vérifier

que le Zn et le S se trouvent en périphérie des particules alors que l'In et le P se situeraient plutôt au centre.

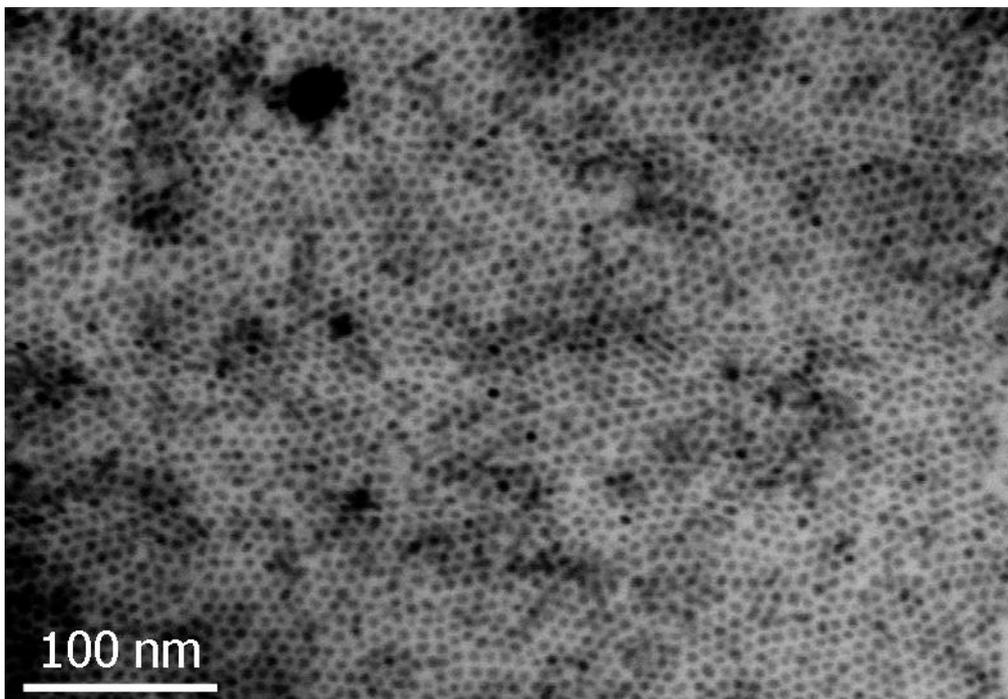


Figure VI-38 : Photo prise au microscope électronique à balayage des NCs cœur/coquille.

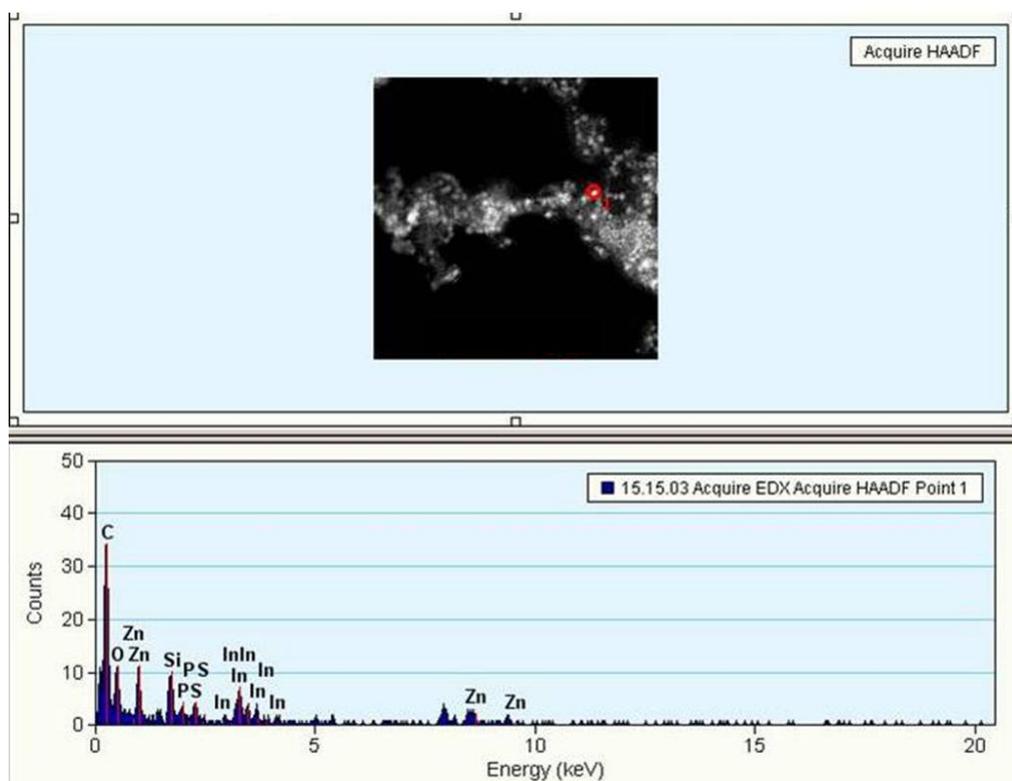


Figure VI-39 : Photo MET. Le spectre EDX associé correspond à la particule entourée d'un cercle rouge sur la photo.

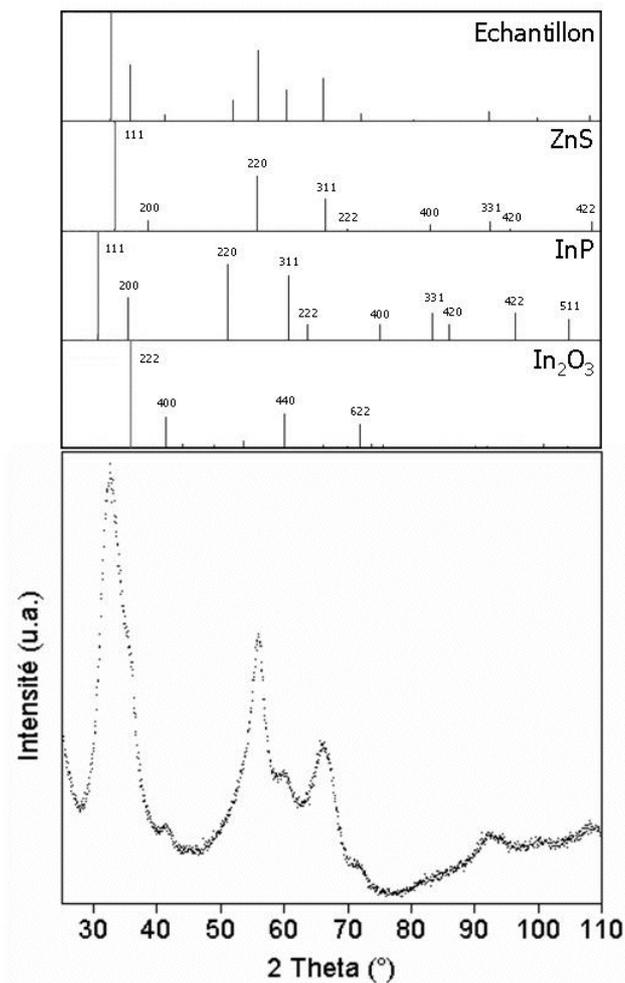


Figure VI-40 : Diffractogramme RX des NCs obtenus ($\lambda=1,789 \text{ \AA}$). Le spectre de diffraction est comparé avec les positions des pics des structures cubiques d'InP (fichier JCPDS : 10-0216), d'In₂O₃ (fichier JCPDS : 71-2195) et de ZnS (fichier JCPDS : 05-0566).

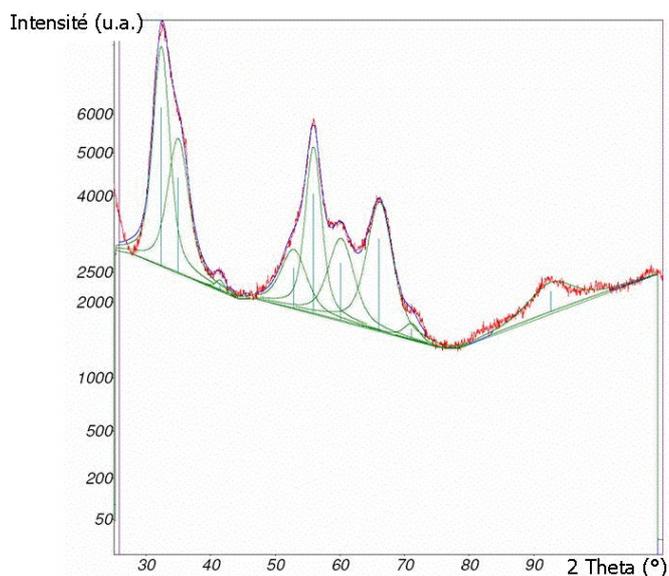


Figure VI-41 : En bleu, ajustement gaussien du spectre de diffraction des NCs obtenus. Les pics sont représentés en vert et le spectre initial en rouge.

Sur l'analyse par DRX (Figure VI-40), les pics sont plus fins que pour **InP/ZnS2**, reflétant la formation de particules plus grandes et corroborant les observations faites au MET. La taille déterminée par la formule de Scherrer d'après l'ajustement gaussien du spectre de diffraction (Figure VI-41) est 2,4 nm pour InP et 3,8 nm pour ZnS. Les pics de l'échantillon appartiennent à la fois au spectre de ZnS et d'InP. En effet, les pics à 32°, 56° et 66° correspondent aux réflexions (111), (220) et (311) de ZnS, alors que l'épaule à 50° et le pic à 60° semblent provenir respectivement des réflexions (220) et (311) d'InP. La présence d'InP est plus marquée que lors de l'essai **InP/ZnS2**. On observe une très légère contribution d'In₂O₃, probablement due à la formation de quelques particules d'oxyde d'indium de 6 nm environ, par les pics à 41° et 72°.

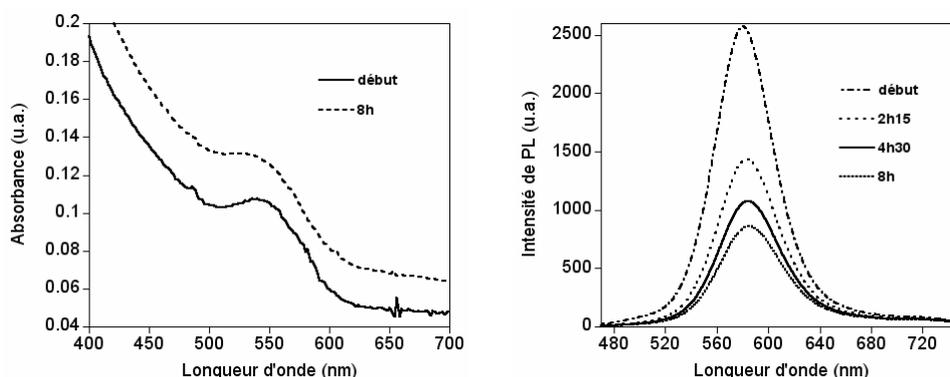


Figure VI-42: Evolution des spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{\text{ex}}=450$ nm) au cours du test de photostabilité.

Afin de tester la résistance des NCs au photoblanchiment, une étude de stabilité a été faite. Au cours de l'irradiation, la PL ne cesse de diminuer. Au bout de 8 heures, l'intensité a déjà chuté de 67%. Le pic de PL ne présente pas de déplacement hypsochrome, mais un déplacement bathochrome de 5 nm. La définition du pic excitonique se dégrade au cours de l'irradiation et il se déplace vers les faibles longueurs d'onde de 10 nm. Ce test révèle donc une augmentation de photostabilité par rapport aux NCs d'InP, mais moindre que pour l'essai **InP/ZnS2**. Le RQ après 8 heures d'éclairement est 16%. Le résultat de ce test pourrait être expliqué par la présence de populations d'InP et d'InP/ZnS. La diminution de l'intensité de PL serait alors due à la dégradation des particules d'InP sous éclairement alors que les NCs d'InP/ZnS sont stables sous irradiation.

Les NCs de 8,3 nm obtenus par ce protocole contiennent à la fois de l'In, du P, du Zn et du S. Les résultats présentés sont les observations que nous avons faites à l'heure actuelle. Les expériences ont été effectuées à la fin de la thèse et des analyses plus fines et plus poussées, notamment l'analyse XPS et l'analyse chimique locale plus précise, sont en cours d'investigation. Ceci permettra certainement de lever certaines interrogations, notamment quant à la composition réelle des particules et la situation de l'InP et du ZnS à l'intérieur des particules.

VI.4.4.1.e Conclusion : des résultats prometteurs

La synthèse **InP/ZnS1** montre qu'il est possible de faire croître une fine coquille de ZnS par ajout de Zn(EX)₂. Le RQ obtenu est 45% après réaction et 22% après 17 heures d'irradiation. Il est difficile de déterminer l'influence du Zn dans ce cas car le précurseur contient à la fois les atomes de Zn et S.

Les synthèses **InP/ZnS2** et **InP/ZnS3** conduisent, malgré des conditions expérimentales quasi-similaires, à des résultats disparates. Les seules différences sont la température et la vitesse d'introduction de Zn(EX)₂. L'introduction étant assez lente même dans le cas d'**InP/ZnS2**, sa vitesse n'est probablement pas le facteur à l'origine des divergences de résultats obtenus. L'augmentation de la température d'injection de Zn(EX)₂ (**InP/ZnS3**) conduit visiblement à une meilleure déposition de la coquille de ZnS, car la différence de taille est alors importante. Cependant, contrairement à ce que l'on pouvait attendre, les NCs **InP/ZnS3**, supposés être recouverts d'une grosse couche de ZnS, sont moins stables sous irradiation que les NCs **InP/ZnS2**. Il est possible que la coquille de ZnS ne soit pas déposée sur toutes les particules pour **InP/ZnS3**, comme cela a été observé par Haubold et al.^[9]. Une analyse par XPS de ces 2 échantillons, avant et après essai de croissance de la coquille, devrait permettre de mieux comprendre le mécanisme réactionnel mis en jeu. Malheureusement, nous n'avons pour l'instant pas eu la possibilité d'effectuer ces manipulations.

VI.4.4.2 Double coquille de ZnSe/ZnS

Comme dans le cas des NCs de CdSe, nous avons par la suite étudié la synthèse de NCs d'InP recouverts par une double coquille de ZnSe/ZnS. Deux voies ont été essayées pour la croissance de ce type de coquille :

- 1) *in situ* sans ajout de ZnSt₂
- 2) *in situ* en ajoutant d'abord le ZnSt₂ puis les précurseurs pour ZnSe et ZnS.

Les résultats sont présentés ci-dessous.

VI.4.4.2.a Méthode 1) : sans ajout de ZnSt₂

Lors de cet essai, les NCs d'InP ne sont pas purifiés. Les précurseurs pour 2 MCs de ZnSe sont ajoutés en 20 minutes au mélange réactionnel. L'addition se fait à 230°C au moyen d'un pousse-seringue sous la forme de ZnSt₂ dilué dans l'ODE et de sélénium dissout dans l'ODE. Les précurseurs pour 4 MCs de ZnS sont ensuite introduits en 40 minutes à la même température sous la forme d'un mélange de ZnSt₂ et Zn(EX)₂ dans l'ODE.

Les spectres d'absorption et de PL se décalent vers les grandes longueurs d'onde au fur et à mesure de l'ajout (Figure VI-43), semblant indiquer une croissance cristalline. L'intensité du pic de PL augmente régulièrement au cours de la réaction, le RQ passant de 1,7 à 50%. La PL des défauts, dont l'intensité était importante par rapport à la PL des NCs d'InP, devient insignifiante. Dans le but de confirmer l'éventuelle croissance de coquille, un test de stabilité est effectué.

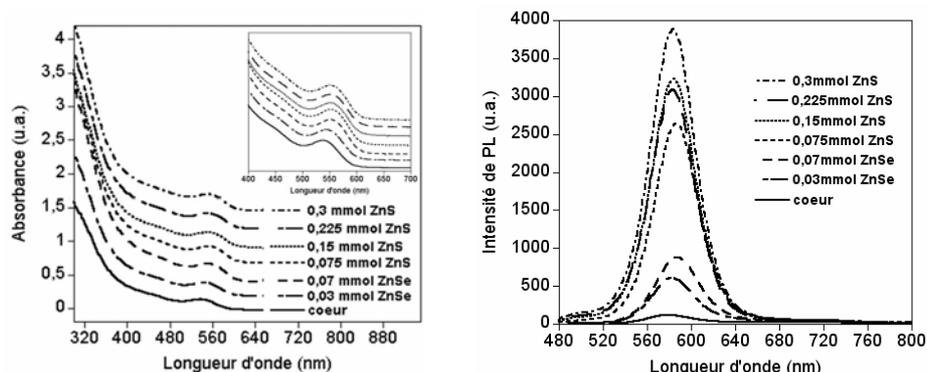


Figure VI-43 : Evolution des spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{ex}=450$ nm) au cours de l'essai de croissance d'une double coquille de ZnSe/ZnS *in situ* sans ajout de ZnS₂. En encadré sur le spectre d'absorption, les pics excitoniques des échantillons ont été agrandis pour une meilleure lisibilité.

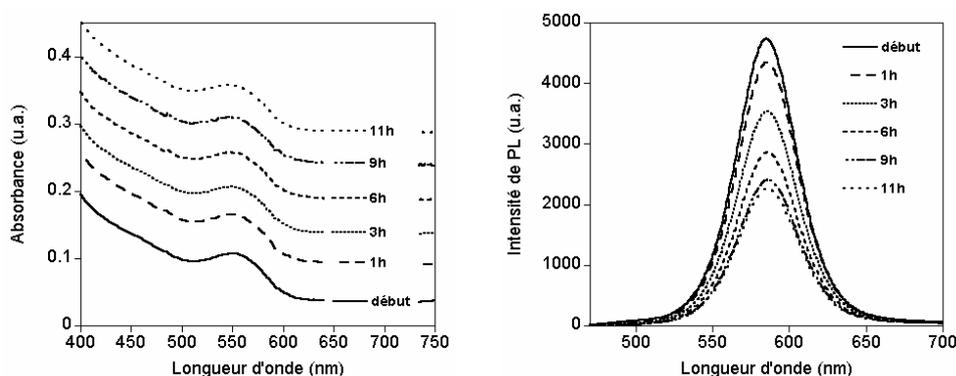


Figure VI-44: Evolution des spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{ex}=450$ nm) au cours de l'irradiation sous UV ($\lambda=365$ nm) des NCs d'InP/ZnSe/ZnS obtenus

Lors de ce test, aucun déplacement du pic excitonique n'est observé. Le pic de PL se déplace vers le rouge d'environ 1 nm (Figure VI-44). L'intensité de ce pic décroît progressivement tout au long de l'irradiation, mais la vitesse de diminution se réduit après 9 heures d'éclairement. Le RQ passe de 50 à 33% en 11 heures d'irradiation. Les NCs sont beaucoup plus stables que les NCs d'InP seuls, ce qui montre que la réaction a modifié leur surface et accru leur résistance à l'éclairement.

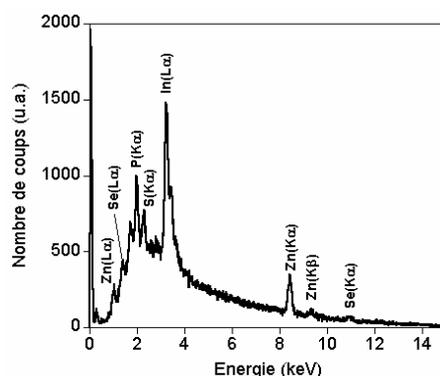


Figure VI-45: Spectre EDX des NCs obtenus

L'analyse EDX (Figure VI-45) révèle la composition suivante : 23,8% de P ; 17,2% de S ; 20,1% de Zn ; 3,1% de Se et 35,8% d'In. Les pics de tous les éléments souhaités sont détectés, ce qui tend à prouver qu'il y a bien du ZnSe et du ZnS dans l'échantillon. Les petits pics à 1,7 et 2,6 keV correspondent respectivement au Si du substrat et au Cl du chloroforme utilisé pour la solubilisation des NCs. Pour cet échantillon la TOP n'a pas été utilisée et les NCs contiennent plus d'In que de P. Ceci est en accord avec l'attribution de l'excès de P à la présence de TOP pour les synthèses **InP/ZnS2** et **InP/ZnS3**. Le rapport Zn/(Se+S) est très proche de 1, ce qui est cohérent. Le fait que les pourcentages de Zn, Se et S soient plus faibles que ceux d'In et de P indique que seule une faible partie des précurseurs s'est déposée car le ratio théorique In:Zn était 1:19 et le ratio déterminé par EDX est 1,78:1. Les ratios S:Se théorique et expérimental sont proches, respectivement 5,5:1 et 5:1.

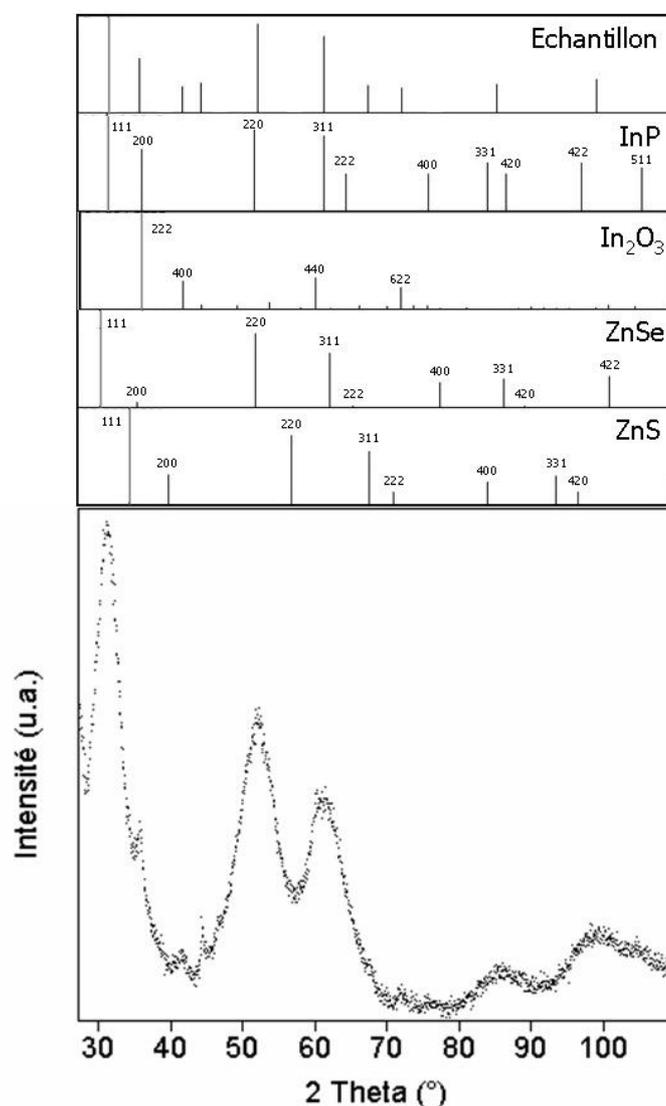


Figure VI-46 : Diffractogramme RX des NCs obtenus ($\lambda=1,789 \text{ \AA}$). Le spectre de diffraction de l'échantillon est comparé avec les positions des pics des structures cubiques d'InP (fichier JCPDS : 10-0216), d'In₂O₃ (fichier JCPDS : 71-2195), de ZnS (fichier JCPDS : 05-0566) et de ZnSe (JCPDS : 80-0021).

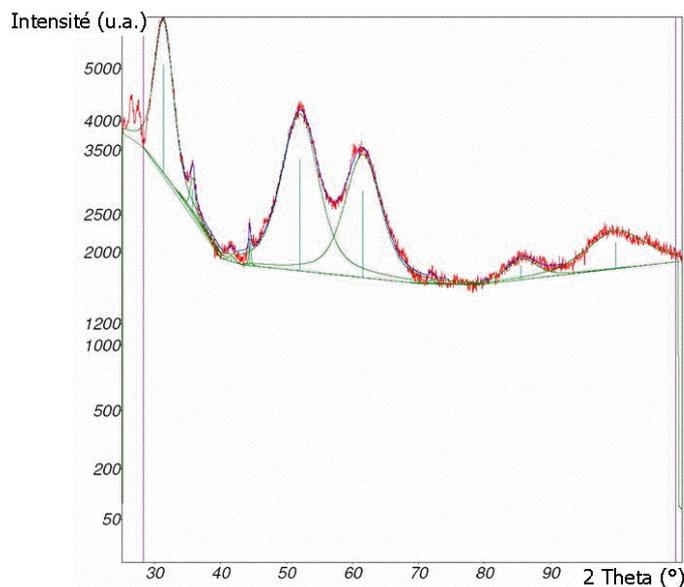


Figure VI-47 : En bleu, ajustement gaussien du spectre de diffraction des NCs obtenus. Les pics sont représentés en vert et le spectre initial en rouge.

L'analyse par DRX (Figure VI-46) présente des variations par rapport au spectre des NCs d'InP (Figure VI-2). Tout d'abord, la présence d' In_2O_3 est révélée par les pics à 41 et 72° et par l'augmentation de l'intensité relative du pic à 35,5° par rapport à la raie (200) d'InP à cause de la contribution de la réflexion (222) d' In_2O_3 . L'apparition de la structure In_2O_3 est due à la formation de quelques particules de 10 nm de diamètre environ d'après la formule de Scherrer. Le pic de la réflexion (220) est légèrement décalé par rapport à la structure InP et il y a présence d'un petit épaulement à 67°. Ces modifications peuvent provenir d'une compression de la maille cristalline d'InP et d'une contribution de la réflexion (311) de ZnS. Par rapport au spectre de diffraction des NCs d'InP, les intensités relatives des raies (220), (311) et (422) sont plus importantes. Le calcul de la taille des NCs par la formule de Scherrer d'après l'ajustement gaussien du spectre de diffraction (Figure VI-47) conduit à une taille de 3,1 nm.

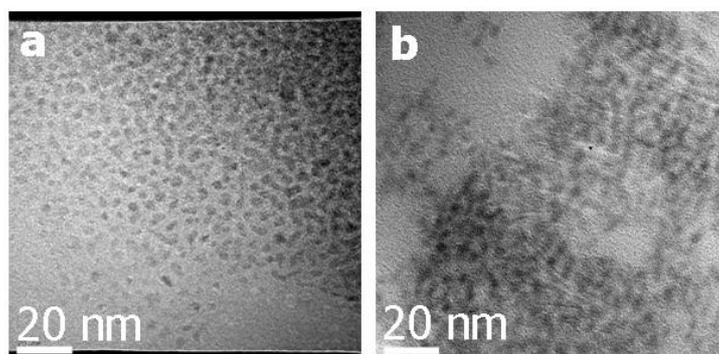


Figure VI-48 : Photos MET-HR des NCs cœur (a) et cœur/coquille (b) obtenus au même grandissement

L'examen par MET-HR (Figure VI-48) révèle une taille moyenne de 3,5 nm, en assez bon accord avec la taille déterminée par DRX, avec une dispersion en taille

de 10,5%. La réaction a donc eu pour conséquence une augmentation de la taille moyenne des NCs de 0,7 nm, correspondant à la croissance d'une coquille d'épaisseur environ 1,1 MC.

Ces caractérisations, notamment l'évolution des spectres au cours de la réaction et le test de stabilité, témoignent d'un changement dans les propriétés optiques et la résistance à l'éclairement des NCs après essai de croissance de coquille. L'analyse par EDX révèle la présence des éléments des matériaux de coquille, mais en quantité relativement faible. Le spectre de DRX montre de petits changements pouvant résulter de la présence de la coquille par rapport à celui du cœur. Au vu de ces résultats et surtout de l'augmentation de la photostabilité, nous pouvons dire que la surface a été modifiée, et pas uniquement par l'action du ZnSt_2 . La coquille est néanmoins assez fine, comme en témoigne les photos prises au MET.

VI.4.4.2.b Méthode 2) : ajout de ZnSt_2 puis des précurseurs de ZnSe et ZnS

L'essai précédent a conduit à la formation d'une fine coquille autour des NCs d'InP. Dans le but d'obtenir une coquille plus épaisse, nous avons essayé de faire croître une double coquille de ZnSe/ZnS en injectant d'abord le ZnSt_2 à température plus élevée (260°C) puis successivement les précurseurs de Se, le Se/ODE , et de S, le $\text{Zn}(\text{EX})_2$, à 230°C.

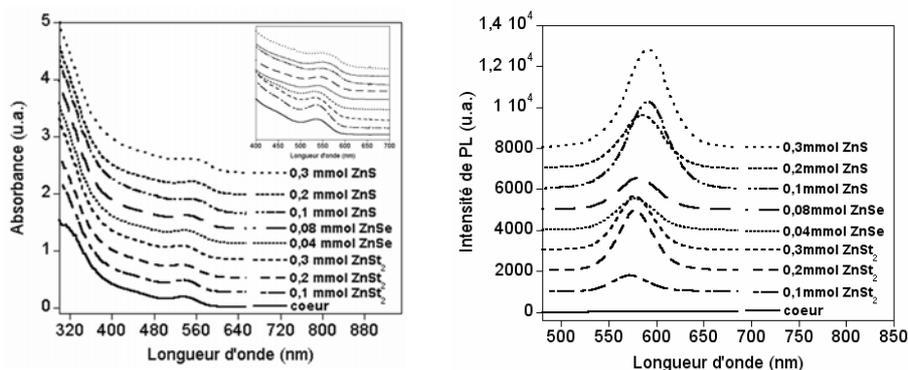


Figure VI-49 : Evolution des spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{\text{ex}}=450$ nm) au cours de l'essai de croissance d'une double coquille de ZnSe/ZnS *in situ* avec ajout de ZnSt_2 . En encadré sur le spectre d'absorption, les pics excitoniques des échantillons ont été agrandis pour une meilleure lisibilité.

Les pics excitoniques et de PL se déplacent vers le bleu de 14 nm lors de l'ajout de ZnSt_2 puis vers le rouge de 6 nm au cours de l'addition du Se/ODE et de 4 nm pendant l'ajout de $\text{Zn}(\text{EX})_2$ (Figure VI-49). Cette évolution est conforme à ce que l'on attendait. L'intensité du pic de PL augmente au fur et à mesure de la réaction, le RQ évoluant progressivement de 2 à 75%. Afin de voir si la résistance de l'échantillon à l'éclairement s'est améliorée, un test de photostabilité est effectué.

L'irradiation pendant 11 heures entraîne un déplacement hypsochrome du pic excitonique de 6 nm mais pas de déplacement du pic de PL (Figure VI-50). Les NCs obtenus ont une stabilité beaucoup plus importante que les NCs d'InP cœur, cependant l'intensité de PL ne cesse de se détériorer au long de l'irradiation, même si

la vitesse de dégradation est moindre après 6 heures d'éclairement. Le RQ des NCs après 11 heures d'irradiation est 19%.

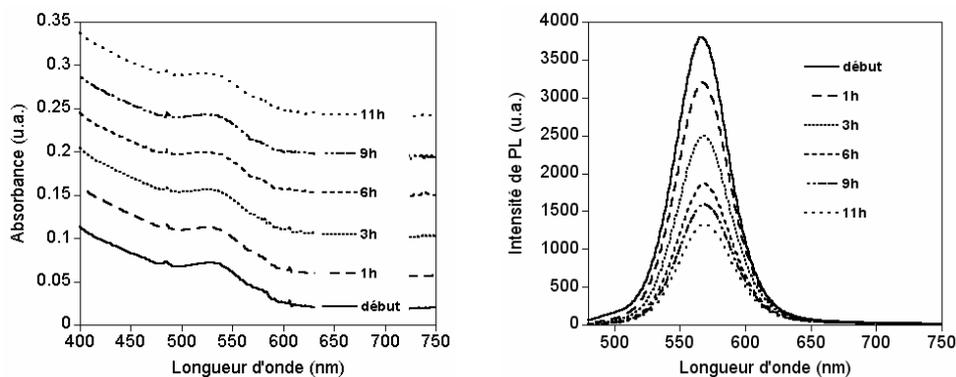


Figure VI-50 : Evolution des spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{ex}=450$ nm) au cours de l'irradiation sous UV ($\lambda_{ex}=365$ nm) des NCs d'InP/ZnSe/ZnS obtenus

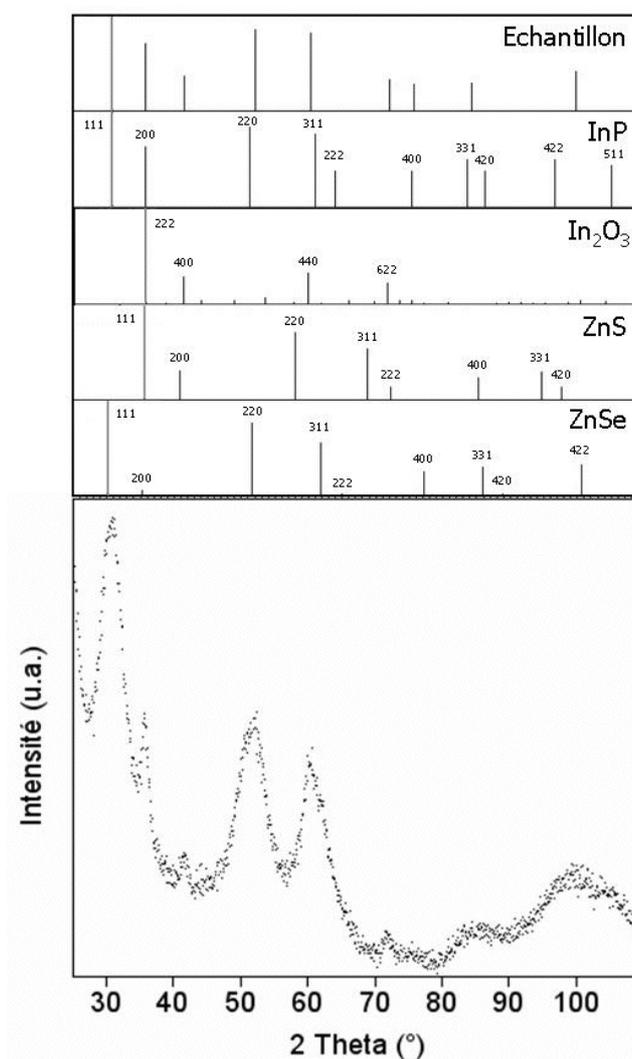


Figure VI-51 : Diffractogramme RX des NCs obtenus ($\lambda=1,789$ Å). Le spectre de diffraction de l'échantillon est comparé avec les positions des pics des structures cubiques d'InP (fichier JCPDS : 10-0216), d'In₂O₃ (fichier JCPDS : 71-2195), de ZnS (fichier JCPDS : 05-0566) et de ZnSe (JCPDS : 80-0021).

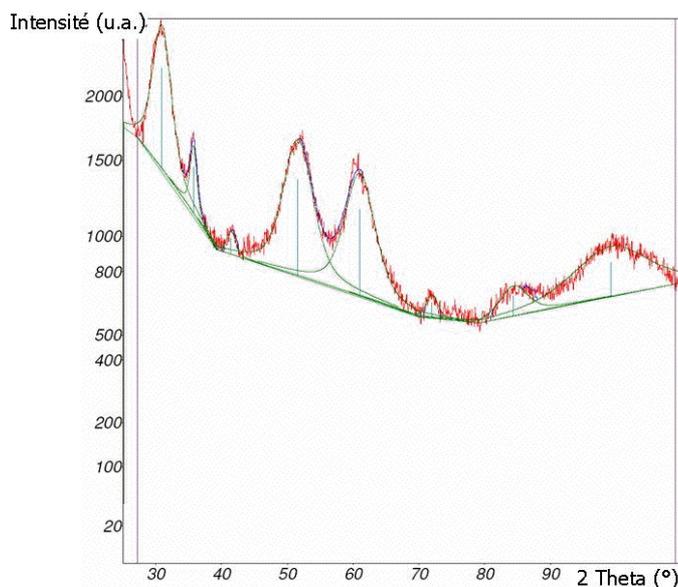


Figure VI-52 : En bleu, ajustement gaussien du spectre de diffraction des NCs obtenus. Les pics sont représentés en vert et le spectre initial en rouge.

L'analyse par DRX (Figure VI-51) révèle la présence de quelques grosses particules d' In_2O_3 comme lors de l'essai précédent. Leur diamètre calculé d'après la formule de Scherrer est environ 6,3 nm. Comme lors de l'essai précédent, la réflexion (220) d'InP est légèrement décalée vers les grands angles et les intensités relatives des raies (220), (311) et (422) sont plus importantes dans l'échantillon que pour les NCs d'InP. Le calcul de la taille des NCs par la formule de Scherrer appliquée à l'ajustement gaussien du spectre de diffraction (Figure VI-52) donne 3,1 nm.

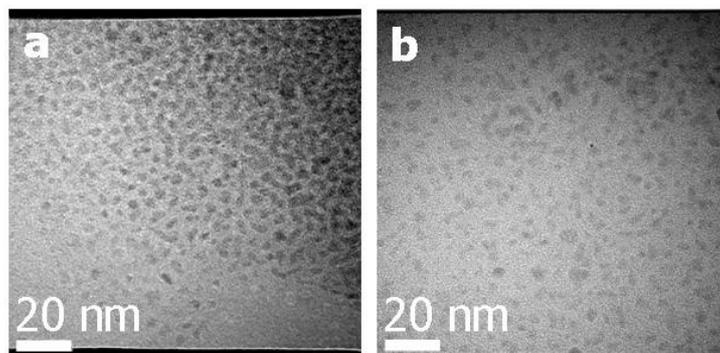


Figure VI-53: Photos MET-HR des NCs cœur (a) et cœur/coquille (b) obtenus au même grandissement

La MET-HR (Figure VI-53) montre que la taille moyenne après ajout des précurseurs pour la coquille est 3,2 nm, ce qui est en très bon accord avec la taille calculée par DRX. Le cœur/coquille présente une augmentation de la taille de 0,4 nm par rapport au cœur, soit environ 0,6 MC. Comme les pics excitonique et d'émission se déplacent de 14 nm vers le bleu au cours de l'ajout de ZnSt_2 , ce qui correspond à une diminution de la taille d'approximativement 0,3 MC, l'augmentation totale de taille par ajout des précurseurs de ZnSe et ZnS est équivalente à 1 MC environ. La dispersion en taille reste relativement grande, environ 10,5%.

VI.4.4.2.c Conclusion : de légères améliorations

Les essais de croissance de double coquille de ZnSe/ZnS montrent la croissance de fines coquilles d'épaisseur environ 1 MC. L'ajout de ZnSt₂ avant les précurseurs permet l'obtention de RQ finaux plus élevés. Le RQ des NCs cœur/double coquille lors de nos essais atteint très souvent des valeurs supérieures à 30% et peut s'élever jusqu'à 75%. La stabilité des NCs obtenus est fortement améliorée par rapport aux NCs cœur seuls et cœur auxquels on a ajouté du ZnSt₂. Cependant, l'analyse par DRX et MET se révèle délicate et indique la présence de coquilles d'épaisseur faible.

VI.4.4.3 Conclusion sur la croissance de coquilles de semi-conducteurs II-VI

Les essais présentés dans ce paragraphe montrent que la croissance de coquille de semi-conducteurs II-VI est possible sur les NCs d'InP sans précurseurs pyrophoriques et en une heure environ. Cette croissance peut se faire *in situ* par simple ajout des précurseurs correspondants. Pour la croissance de coquilles sur des NCs préalablement purifiés, il est nécessaire d'ajouter du ZnSt₂, à cause de l'oxyde se formant à la surface des NCs dès leur mise en contact avec l'air.

Les RQ des systèmes InP/ZnS et InP/ZnSe/ZnS sont comparables. L'échantillon le plus stable, **InP/ZnS₂**, a été obtenu par croissance d'une coquille de ZnS. Alors que les résultats des autres essais sont cohérents et semblent montrer que des coquilles fines mais pouvant être résistantes peuvent être ajoutées aux NCs d'InP, l'expérience **InP/ZnS₃** soulève de nombreuses questions. Il semble que les NCs de 8,3 nm contiennent à la fois de l'InP et du ZnS, cependant leur stabilité n'est pas aussi importante que ce que l'on pourrait attendre d'un système avec une telle épaisseur de coquille.

VI.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse de NCs d'InP, qui est pour l'instant le meilleur candidat potentiel pour le remplacement de CdSe. La synthèse des cœurs en solvant non-coordinant est plus contraignante que pour CdSe, notamment à cause de l'utilisation d'un précurseur de phosphore pyrophorique, que nous n'avons à l'heure actuelle pas réussi à remplacer. Le changement de la taille des NCs obtenus reste un challenge, car malgré la modification de plusieurs paramètres expérimentaux, l'obtention de plusieurs tailles avec des spectres d'émission bien séparés n'est pas triviale. Le RQ des NCs d'InP est très faible, en général inférieur à 1% à cause des liaisons pendantes des atomes de P qui se situent en surface des NCs.

En ajoutant de l'oléylamine dans le but d'essayer d'améliorer l'efficacité de PL ainsi que la dispersion en taille, nous avons observé la formation d'une coquille d'In₂O₃ autour des NCs d'InP, menant à des RQ de l'ordre de 5-10%. En effet, la

réaction entre l'oléylamine et l'acide myristique entraîne la formation d'eau et ainsi d'oxyde d'indium.

Afin d'améliorer le RQ et la photostabilité des NCs, nous nous sommes ensuite intéressés à la croissance de coquilles sur les NCs cœurs. Ceci nous a permis de découvrir que l'ajout de ZnSt_2 aux NCs d'InP a pour conséquence une augmentation importante de la PL jusqu'à des RQ supérieurs à 30%. La croissance de ces coquilles a permis d'accroître fortement la résistance des NCs à l'éclairement. Pour 2 protocoles quasi-similaires de croissance de coquille de ZnS, les résultats sont disparates. Une synthèse a engendré des NCs de 3,1 nm très stables sous irradiation alors que l'autre a généré des NCs de 8,3 nm moins résistants. Le mécanisme réactionnel est délicat à déterminer. Une analyse XPS pourrait permettre de lever certains doutes. Les essais de croissance de doubles coquilles de ZnSe/ZnS ont engendré la déposition de fines couches. Les cristaux obtenus ont des RQ très élevés pouvant atteindre 75%, néanmoins leur photostabilité pourrait certainement être améliorée par la croissance de coquilles plus épaisses.

La Figure VI-54 montre les photos de NCs d'InP/ZnSe/ZnS et InP/ZnS obtenus au cours des différents essais de croissance de coquille. La 1^{ère} et la 2^{ème} couleur sont respectivement les échantillons obtenus après la tentative de croissance de double coquille de ZnSe/ZnS avec et sans ajout de ZnSt_2 . La 3^{ème} couleur correspond à l'échantillon **InP/ZnS2**. La couleur la plus rouge est faite à partir de cœurs ayant subi une injection secondaire de précurseur de phosphore (§ VI.2.3). Ces résultats sont encourageants car le RQ des NCs peut être important même après plusieurs heures d'irradiation sous UV et nous avons réussi à obtenir différentes couleurs de NCs assez luminescents. En outre, les NCs présentés sont obtenus sans précipitation sélective en taille, ce qui n'est à notre connaissance pas le cas dans la littérature. Il reste à mieux comprendre le mécanisme d'attaque par le Zn et de croissance de coquille afin d'améliorer encore le RQ et la stabilité des NCs obtenus.

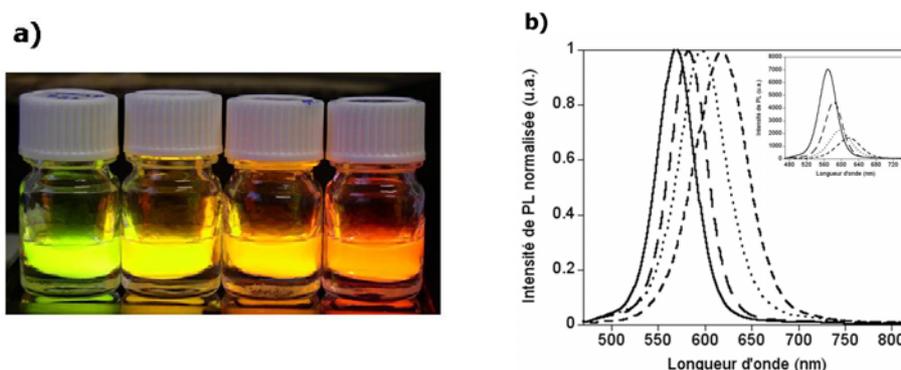


Figure VI-54 : a) Photos de 4 couleurs de NCs obtenues sous excitation UV ($\lambda_{\text{ex}}=365$ nm). Les deux premières couleurs correspondent aux NCs d'InP/ZnSe/ZnS obtenus respectivement avec et sans ajout de ZnSt_2 (§ VI.4.4.2.b et § VI.4.4.2.a). La troisième couleur correspond à **InP/ZnS2** (§ VI.4.4.1.c). La quatrième couleur correspond à un essai de croissance de coquille de ZnSe/ZnS sur des NCs d'InP obtenus par injection secondaire du précurseur de phosphore (§ VI.2.3). ; b) Spectres d'émission ($\lambda_{\text{ex}}=450$ nm) des 4 couleurs présentées sur la partie a) normalisés. Les spectres avant normalisation sont présentés en encadré en haut à droite. Pour ces spectres, comme l'absorbance des échantillons est la même à la longueur d'onde d'excitation, les intensités sont comparables.

Partie expérimentale

Caractérisations

Le MEB utilisé est un microscope de type Zeiss Ultra-55. Le MET équipé d'une sonde EDX est un microscope de type TITAN-FEI, opérant à 300 kV. Les images sont faites en mode STEM, avec un couplage à un détecteur annulaire champ sombre à grands angles (anglais HAADF : *High Angle Annular Dark Field*).

Synthèse de nanocristaux d'InP de diamètre 2,5 nm : InP2.5

Cette synthèse est faite sous atmosphère inerte. 0,1 mmol d'acétate d'indium, 0,3 mmol d'acide myristique et 5 g d'octadécène sont introduits dans un ballon tricol de 50 ml. Le mélange est dégazé pendant 1h à 100°C et ensuite chauffé à 300°C sous flux d'argon. 0,05 mmol de P(TMS)₃ diluées dans 2 g d'octadécène sont injectées rapidement. On laisse alors la température décroître jusqu'à 270°C et on la garde à cette température pendant la croissance des NCs. Après 10 minutes de croissance, on stoppe la réaction en retirant la source de chaleur. Les nanocristaux sont purifiés par ajout d'un équivalent d'un mélange CH₃OH/CHCl₃ (1:1) et 10 équivalents d'acétone, puis centrifugation.

UV-Vis : 554 nm. PL : 600 nm (FWHM : 60 nm). RQ : 0,3%.

Synthèse de nanocristaux d'InP/In₂O₃ de diamètre 6 nm

La synthèse de nanocristaux d'InP recouverts par une coquille d'In₂O₃ se fait selon le même protocole que la synthèse de nanocristaux **InP2.5**, sauf que l'on ajoute 0,1 mmol d'oléylamine au mélange initial et que la température d'injection est 270°C au lieu de 300°C.

UV-Vis : 528 nm. PL : 583 nm (FWHM : 55 nm). RQ : 6%.

Croissance de nanocristaux d'InP par injection secondaire de P(TMS)₃

Dans ce cas, la synthèse des nanocristaux est effectuée comme **InP2.5**, sauf qu'après 10 minutes de croissance, on injecte à l'aide d'un pousse-seringue 0,025 mmol de P(TMS)₃ dans 2 g ODE à 20 ml/h à la température de 250°C.

UV-Vis : 582 nm. PL : 619 nm (FWHM : 85 nm). RQ : 0,3%.

Chauffage à 260°C

Après synthèse des NCs type **InP2.5**, on laisse le milieu refroidir pendant 2 heures, puis on le chauffe ensuite à 260°C pendant 1 h.

UV-Vis : 556 nm. PL : 599 nm (FWHM : 70,9 nm). RQ : 1,5%.

Ajout d'AS à 260°C

Après synthèse des NCs type **InP2.5**, on laisse le milieu refroidir pendant 45 minutes, puis on ajoute 0,3 mmol d'AS dans 4 ml d'ODE à l'aide d'un pousse-seringue en 15 minutes à 260°C. On laisse ensuite le mélange à cette température pendant 15 minutes.

UV-Vis : 540 nm. PL : 587 nm (FWHM : 59,5 nm). RQ : 3,2%.

Ajout de ZnSt₂ à 260°C

Le protocole est le même que pour l'ajout d'AS sauf que l'on ajoute 0,3 mmol de ZnSt₂ dans 4 ml d'ODE.

UV-Vis : 522 nm. PL : 567 nm (FWHM : 53,8 nm). RQ : 34,3%.

Synthèse de NCs de ZnS de 3 nm de diamètre

7 g d'ODE sont placés dans un ballon tricol et dégazés sous vide primaire (10⁻¹ mbar, 30 minutes). 0,15 mmol de ZnSt₂ dans 2 ml d'ODE, suivies de 0,15 mmol de Zn(EX)₂ dans 2 ml d'ODE, sont introduites à 260°C au moyen d'un pousse-seringue respectivement à la vitesse de 10 ml/h et 2,5 ml/h. Le milieu est ensuite laissé 15 minutes à 260°C. Les NCs sont précipités comme les NCs d'InP.

UV-Vis : 363 nm. PL : 437 nm.

*Essais de croissance de coquille de ZnS***InP/ZnS1**

Les NCs sont synthétisés selon le protocole **InP2.5**, à l'exception de la température d'injection qui est 315°C. Après synthèse, on laisse refroidir le milieu puis on ajoute 0,3 mmol de Zn(EX)₂ dans 4 ml d'ODE à 260°C en 15 minutes à l'aide d'un pousse-seringue.

UV-Vis : 548 nm. PL : 580 nm (FWHM : 44,5 nm). RQ : 45%.

	Ajout (mmol)	UV-Vis	PL	FWHM (nm)
<i>Cœur InP</i>	-	538	578	45,8
<i>Zn(EX)₂</i>	0,15	542	578	44,5
<i>Zn(EX)₂</i>	0,3	544	578	44,5
<i>15 min</i>	0,3	548	580	44,5

Tableau VI-2 : Evolution des propriétés optiques au cours de la réaction.

InP/ZnS2

Les cristaux cœurs sont synthétisés comme ceux de 2,5 nm, excepté que la température d'injection du P(TMS)₃ est 315°C au lieu de 300°C et que la quantité d'InAc₃ est 0,075 mmol. Les NCs obtenus ont un diamètre de 3,1 nm. Après purification, les NCs (0,07 μmol) se trouvant dans 3 ml d'hexane sont placés dans un ballon tricol de 50 ml avec 7 g d'ODE. Le milieu est dégazé sous vide primaire (10⁻¹ mbar, 30 minutes) afin d'enlever l'hexane et l'oxygène contenu dans l'ODE. Le montage est ensuite rempli d'argon et le milieu est chauffé à 260°C. A cette température, 0,15 mmol de ZnSt₂ dans 1,9 ml d'ODE sont introduites à l'aide d'un pousse-seringue à la vitesse de 10 ml/h. Puis 0,15 mmol de Zn(EX)₂ dans 1,9 ml de TOP sont injectées également au moyen d'un pousse-seringue à 230°C à la vitesse de 5 ml/h.

UV-Vis : 554 nm. PL : 597 nm (FWHM : 61,4 nm). RQ : 35%. Dispersion en taille: 12%.

	Ajout (mmol)	UV-Vis	PL	FWHM (nm)
<i>Cœur InP</i>	-	562	604	67,1
<i>ZnSt₂</i>	0,05	562	602	67,5
<i>ZnSt₂</i>	0,1	542	586	58,1
<i>ZnSt₂</i>	0,15	538	581	56,2
<i>Zn(EX)₂</i>	0,05	552	596	61,4
<i>Zn(EX)₂</i>	0,1	554	597	61,9
<i>Zn(EX)₂</i>	0,15	554	597	61,4

Tableau VI-3 : Evolution des propriétés optiques au cours de la réaction.

InP/ZnS3

Les NCs d'InP utilisés dans ce cas sont synthétisés selon le protocole de **InP2.5** à l'exception de la température d'injection qui est de 315°C au lieu de 300°C. Les NCs ont un diamètre de 2,8 nm. Le protocole de synthèse pour la coquille est le même que pour **InP/ZnS2**, sauf que la température pour l'ajout de Zn(EX)₂ est 260°C et la vitesse de cet ajout est 2,5 ml/h.

UV-Vis : 542 nm. PL : 580 nm (FWHM : 54,8 nm). RQ : 44%. Dispersion en taille: 11%.

	Ajout (mmol)	UV-Vis	PL	FWHM (nm)
<i>Cœur InP</i>	-	544	582	60
<i>ZnSt₂</i>	0,05	536	581	64,7
<i>ZnSt₂</i>	0,1	528	570	55,3
<i>ZnSt₂</i>	0,15	524	567	52
<i>Zn(EX)₂</i>	0,05	538	577	53,4
<i>Zn(EX)₂</i>	0,1	540	579	56,2
<i>Zn(EX)₂</i>	0,15	542	580	54,8

Tableau VI-4 : Evolution des propriétés optiques au cours de la réaction.

Essais de croissance de double coquille de ZnSe/ZnS

Méthode 1) : *in situ* sans ajout de ZnSt₂

Les NCs sont synthétisés selon le protocole **InP2.5** sauf la température d'injection qui est 315°C. Après les 10 minutes de croissance, on laisse le mélange refroidir, puis les quantités pour 2 MCs de ZnSe (0,07 mmol de ZnSt₂ dans 0,87 ml d'ODE + 0,78 ml de Se/ODE 0,09 M) sont introduites au moyen d'un pousse-seringue en 20 minutes à 230°C. Ensuite 0,075 mmol de Zn(EX)₂ dans 0,9 ml d'ODE et 0,225 mmol de ZnSt₂ dans 2,8 ml d'ODE sont injectées en 40 minutes à 230°C également à l'aide d'un pousse-seringue. Après ajout le chauffage est enlevé et les NCs sont précipités puis redispersés dans l'hexane.

UV-Vis : 552 nm. PL : 582 nm (FWHM : 47,3 nm). RQ : 50%. Dispersion en taille: 10,5%.

	Ajout (mmol)	UV-Vis	PL	FWHM (nm)
<i>Cœur InP</i>	-	538	579	50,2
<i>Se/ODE</i>	0,03	544	582	47,3
<i>Se/ODE</i>	0,07	552	587	46,6
<i>Zn(EX)₂</i>	0,075	552	586	48
<i>Zn(EX)₂</i>	0,15	552	584	47,3
<i>Zn(EX)₂</i>	0,225	552	583	47,3
<i>Zn(EX)₂</i>	0,3	552	582	47,3

Tableau VI-5 : Evolution des propriétés optiques au cours de la réaction.

Méthode 2) : in situ avec ajout de ZnSt₂ puis des précurseurs de Se et S

Les NCs sont synthétisés selon le protocole **InP2.5** sauf la température d'injection qui est 315°C. Après les 10 minutes de croissance, on laisse le mélange refroidir, puis 0,43 mmol de ZnSt₂ dans 5,4 ml d'ODE sont introduites à 260°C en 15 minutes. Ensuite 0,08 mmol de Se, sous la forme de 0,9 ml de Se/ODE 0,09 M, sont injectées en 15 minutes à 227°C au moyen d'un pousse-seringue. Par la suite 0,088 mmol de Zn(EX)₂ dans 1,1 ml d'ODE sont injectées en 30 minutes à l'aide d'un pousse-seringue à 230°C.

UV-Vis : 532 nm. PL : 573 nm (FWHM : 47 nm). RQ : 75%. Dispersion en taille: 10,5%.

	Ajout (mmol)	UV-Vis	PL	FWHM (nm)
<i>Cœur InP</i>	-	536	581	52,3
<i>ZnSt₂</i>	0,05	530	575	52,3
<i>ZnSt₂</i>	0,1	524	568	48,9
<i>ZnSt₂</i>	0,15	522	565	47,7
<i>Se/ODE</i>	0,04	524	566	46,1
<i>Se/ODE</i>	0,08	528	569	47,7
<i>Zn(EX)₂</i>	0,05	530	570	47,4
<i>Zn(EX)₂</i>	0,1	530,5	570,5	48
<i>Zn(EX)₂</i>	0,15	531,5	571	47,4
<i>Zn(EX)₂</i>	0,2	532	573	47

Tableau VI-6 : Evolution des propriétés optiques au cours de la réaction.

Bibliographie

- [1] Xu, S.; Kumar, S.; Nann, T. **Rapid Synthesis of High-Quality InP Nanocrystals** *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128(4)*, 1054-1055.
- [2] Talapin, D. V.; Gaponik, N.; Borchert, H.; Rogach, A. L.; Haase, M.; Weller, H. **Etching of Colloidal InP Nanocrystals with Fluorides: Photochemical Nature of the Process Resulting in High Photoluminescence Efficiency** *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106(49)*, 12659-12663.
- [3] Micic, O. I.; Cheong, H. M.; Fu, H.; Zunger, A.; Sprague, J. R.; Mascarenhas, A.; Nozik, A. J. **Size-Dependent Spectroscopy of InP Quantum Dots** *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101(25)*, 4904-4912.
- [4] Battaglia, D.; Peng, X. **Formation of High Quality InP and InAs Nanocrystals in a Noncoordinating Solvent** *Nano Lett.* **2002**, *2(9)*, 1027-1030.
- [5] Reiss, P.; Bleuse, J.; Pron, A. **Highly Luminescent CdSe/ZnSe Core/Shell Nanocrystals of Low Size Dispersion** *Nano Lett.* **2002**, *2(7)*, 781-784.
- [6] Peng, X.; Schlamp, M. C.; Kadavanich, A. V.; Alivisatos, A. P. **Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility** *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119(30)*, 7019-7029.
- [7] Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. **Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals** *J. Phys. Chem.* **1996**, *100(2)*, 468-471.
- [8] 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(46)*, 9463-9475.
- [9] Haubold, S.; Haase, M.; Kornowski, A.; Weller, H. **Strongly Luminescent InP/ZnS Core-Shell Nanoparticles** *Chemphyschem* **2001**, *2*, 331-334.
- [10] Micic, O. I.; Smith, B. B.; Nozik, A. J. **Core-Shell Quantum Dots of Lattice-Matched ZnCdSe₂ Shells on InP Cores: Experiment and Theory** *J. Phys. Chem. B.* **2000**, *104(51)*, 12149-12156.
- [11] Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Mekis, I.; Haubold, S.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. **Synthesis and Surface Modification of Amino-Stabilized CdSe, CdTe and InP Nanocrystals** *Colloids Surf. A* **2002**, *202*, 145-154.
- [12] Micic, O. I.; Ahrenkiel, S. P.; Nozik, A. J. **Synthesis of Extremely Small InP Quantum Dots and Electronic Coupling in Their Disordered Solid Films** *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 4022-4024.
- [13] Micic, O. I.; Sprague, J. R.; Curtis, C. J.; Jones, K. M.; Machol, J. L.; Nozik, A. J.; Giessen, H.; Fluegel, B.; Mohs, G.; Peyghambarian, N. **Synthesis and Characterization of InP, GaP, and GaInP₂ Quantum Dots** *J. Phys. Chem.* **1995**, *99(19)*, 7754-7759.
- [14] Micic, O. I.; Curtis, C. J.; Jones, K. M.; Sprague, J. R.; Nozik, A. J. **Synthesis and Characterization of InP Quantum Dots** *J. Phys. Chem.* **1994**, *98(19)*, 4966-4969.
- [15] Lucey, D. W.; MacRae, D. J.; Furis, M.; Sahoo, Y.; Cartwright, A. N.; Prasad, P. N. **Monodispersed InP Quantum Dots Prepared by Colloidal Chemistry in a Noncoordinating Solvent** *Chem. Mater.* **2005**, *17(14)*, 3754-3762.
- [16] Guzelian, A. A.; Katari, J. E. B.; Kadavanich, A. V.; Banin, U.; Hamad, K.; Juban, E.; Alivisatos, A. P.; Wolters, R. H.; Arnold, C. C.; Heath, J. R. **Synthesis of**

- Size-Selected, Surface-Passivated InP Nanocrystals** *J. Phys. Chem.* **1996**, *100(17)*, 7212-7219.
- [17] Green, M.; O'Brien, P. **The Synthesis of III–V Semiconductor Nanoparticles Using Indium and Gallium Diorganophosphides as Single-Molecular Precursors** *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 629 - 636.
- [18] Micic, O. I.; Sprague, J.; Lu, Z.; Nozik, A. J. **Highly Efficient Band-Edge Emission from InP Quantum Dots** *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68(22)*, 3150-3152.
- [19] Seo, W. S.; Jo, H. H.; Lee, K.; Park, J. T. **Preparation and Optical Properties of Highly Crystalline, Colloidal, and Size-Controlled Indium Oxide Nanoparticles** *Adv. Mater.* **2003**, *15(10)*, 795-797.
- [20] Nedeljkovic, J. M.; Micic, O. I.; Ahrenkiel, S. P.; Miedaner, A.; Nozik, A. J. **Growth of InP Nanostructures via Reaction of Indium Droplets with Phosphide Ions: Synthesis of InP Quantum Rods and InP-TiO₂ Composites** *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126(8)*, 2632-2639.
- [21] Li, L. S.; Pradhan, N.; Wang, Y.; Peng, X. **High Quality ZnSe and ZnS Nanocrystals Formed by Activating Zinc Carboxylate Precursors** *Nano Lett.* **2004**, *4(11)*, 2261-2264.
- [22] Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. **Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices** *Science* **2000**, *287*, 1989-1992.
- [23] Cao, Y. W.; Banin, U. **Growth and Properties of Semiconductor Core/Shell Nanocrystals with InAs Cores** *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122(40)*, 9692-9702.
- [24] Yu, W. W.; Qu, L.; Guo, W.; Peng, X. **Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals** *Chem. Mater.* **2003**, *15(14)*, 2854-2860.
- [25] Schmelz, O.; Mews, A.; Basche, T.; Herrmann, A.; Mullen, K. **Supramolecular Complexes from CdSe Nanocrystals and Organic Fluorophors** *Langmuir* **2001**, *17(9)*, 2861-2865.
- [26] Baskoutas, S.; Terzis, A. F. **Size-Dependent Band Gap of Colloidal Quantum Dots** *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 013708.
- [27] Talapin, D. V. **Experimental and Theoretical Studies on the Formation of Highly Luminescent II-VI, III-V and Core-Shell Semiconductor Nanocrystals** *PhD Thesis* **2002**, *Hamburg*, 149 p.
- [28] Qu, L.; Peng, X. **Control of Photoluminescence Properties of CdSe Nanocrystals in Growth** *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2049-2055.
- [29] Fu, H.; Zunger, A. **InP Quantum Dots: Electronic Structure, Surface Effects, and the Redshifted Emission** *Phys. Rev. B* **1997**, *56(3)*, 1496-1508.
- [30] Adam, S.; Talapin, D. V.; Borchert, H.; Lobo, A.; McGinley, C.; De Castro, A. R. B.; Haase, M.; Weller, H.; Möller, T. **The Effect of Nanocrystal Surface Structure on the Luminescence Properties: Photoemission Study of HF-etched InP Nanocrystals** *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 084706.
- [31] Micic, O. I.; Nozik, A. J.; Lifshitz, E.; Rajh, T.; Poluektov, O. G.; Thurnauer, M. C. **Electron and Hole Adducts Formed in Illuminated InP Colloidal Quantum Dots Studied by Electron Paramagnetic Resonance** *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106(17)*, 4390-4395.
- [32] Adam, S. **Spectroscopic Investigation of Deposited InP Nanocrystals and Small Cu Clusters** *PhD Thesis* **2004**, *Hamburg*, 145 p.
- [33] Micic, O. I.; Jones, K. M.; Cahill, A.; Nozik, A. J. **Optical, Electronic, and Structural Properties of Uncoupled and Close-Packed Arrays of InP Quantum Dots** *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102(49)*, 9791-9796.

- [34] Langof, L.; Ehrenfreund, E.; Lifshitz, E.; Micic, O. I.; Nozik, A. J. **Continuous-Wave and Time-Resolved Optically Detected Magnetic Resonance Studies of Nonetched/Etched InP Nanocrystals** *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*(7), 1606-1612.
- [35] Youssef, S. B. **Optical Properties of Zn-doped InP Single Crystals** *Physica A* **1997**, *235*(3-4), 334-344.
- [36] Jarzabek, B.; Weszka, J.; Burian, A.; Poczowski, G. **Optical Properties of Amorphous Thin Films of the Zn-P System** *Thin Solid Films* **1996**, *279*(1-2), 204-208.
- [37] Aldana, J.; Wang, Y. A.; Peng, X. **Photochemical Instability of CdSe Nanocrystals Coated by Hydrophilic Thiols** *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*(36), 8844-8850.
- [38] Myung, N.; Bae, Y.; Bard, A. J. **Enhancement of the Photoluminescence of CdSe Nanocrystals Dispersed in CHCl₃ by Oxygen Passivation of Surface States** *Nano Lett.* **2003**, *3*(6), 747-749.
- [39] Bowen Katari, J. E.; Colvin, V. L.; Alivisatos, A. P. **X-ray Photoelectron Spectroscopy of CdSe Nanocrystals with Applications to Studies of the Nanocrystal Surface** *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*(15), 4109-4117.
- [40] Querner, C. **Synthèse et Caractérisation de Matériaux Hybrides Organiques-Inorganiques à Base d'Architectures Pi-Conjuguées et de Nanocristaux de Semi-Conducteurs II-VI** *Thèse de doctorat* **2005**, Université Joseph Fourier, 213 p..
- [41] Joo, J.; Na, H. B.; Yu, T.; Yu, J. H.; Kim, Y. W.; Wu, F.; Zhang, J. Z.; Hyeon, T. **Generalized and Facile Synthesis of Semiconducting Metal Sulfide Nanocrystals** *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(36), 11100-11105.

Chapitre VII

Synthèse de nanocristaux à grande échelle

VII.1 INTRODUCTION.....	225
VII.2 MONTAGE D'UN DISPOSITIF POUR L'AUGMENTATION DE L'ECHELLE DE SYNTHÈSE	226
VII.3 SYNTHÈSE DES NANOCRISTAUX CŒURS DE CdSe	227
<i>VII.3.1 Déroulement de la synthèse.....</i>	<i>227</i>
VII.3.1.1 Nucléation et croissance des nanocristaux dans le réacteur	227
VII.3.1.2 Un nouveau protocole pour la purification	228
<i>VII.3.2 Synthèse des 3 tailles de nanocristaux décrites dans le Chapitre II avec une augmentation de l'échelle d'un facteur 20</i>	<i>229</i>
VII.4 CROISSANCE DE DOUBLES COQUILLES DE CdS/ZNS	232
<i>VII.4.1 Des résultats prometteurs sur les nanocristaux de 5 nm... ..</i>	<i>233</i>
<i>VII.4.2 ... Améliorés sur les nanocristaux de 4 nm.....</i>	<i>236</i>
VII.5 SYNTHÈSE DE NANOCRISTAUX DE $Cd_{1-x}Zn_xSe$ AUGMENTÉE D'UN FACTEUR 40 ..	239
VII.6 CONCLUSION.....	242
PARTIE EXPERIMENTALE.....	243
BIBLIOGRAPHIE.....	246

VII.1 Introduction

La volonté d'obtention de grands lots de nanocristaux est motivée par les nombreuses applications technologiques potentielles de ces systèmes (cf Chapitre I § I.4). Suite au travail sur la simplification de la synthèse exposé dans les chapitres précédents, nous nous sommes intéressés à l'augmentation de l'échelle de synthèse.

Comme mentionné dans le Chapitre I § I.5, peu de synthèses conduisant à la formation de quantités supérieures à quelques centaines de mg de NCs existent dans la littérature. Des synthèses en microréacteurs sont développées pour l'instant pour CdSe et CdS, mais, jusqu'à récemment, les propriétés optiques des NCs obtenus n'étaient pas comparables à celles des NCs synthétisés en batch. Comme nous voulons ensuite transposer notre système à la synthèse de NCs d'InP qui sont beaucoup plus sensibles aux conditions de synthèse (cf Chapitre VI), nous avons choisi de faire l'extrapolation en discontinu.

Peng et coll. décrivent la synthèse de 2,5 g de NCs de CdSe/CdS, mais aucun détail n'est donné sur la synthèse des cœurs de CdSe à grande échelle ^[1]. De plus, cette synthèse est faite dans un mélange d'ODE, de TOPO et d'octadécylamine, ces 2 derniers solvants étant solides à température ambiante. Plus récemment, Zhong et coll. ont développé une synthèse dans l'oléylamine permettant l'obtention à l'échelle du gramme de NCs de CdSe émettant dans le rouge ^[2]. Lim et coll. ont produit 3 g de NCs de CdSe/CdS/ZnS de structure cubique à partir de CdO, d'AO, de TOP-Se, d'octanethiol et d'acétate de zinc dans l'AO et la trioctylamine (TOA) ^[3]. Ceci représente un progrès, même si l'AO et la TOA sont des précurseurs relativement chers (5500 €/kg pour l'AO et 268 €/l pour la TOA).

Kim et coll. ont synthétisé 200 g de NCs de CdSe/ZnSe sans purification intermédiaire en se basant sur l'utilisation de l'excès de Se introduit lors de la synthèse du cœur comme précurseur pour la coquille ^[4]. Selon ce principe, il est possible de faire croître une coquille de ZnS sur les NCs de CdSe/ZnSe obtenus. L'intérêt de ce protocole est que, pour les coquilles, les précurseurs sont injectés rapidement à basse température puis déposés par chauffage à 240°C. Cependant, aucun détail n'est donné sur le dispositif utilisé pour l'injection rapide de quantités importantes de précurseur de Se.

Nous avons choisi de construire un montage permettant la synthèse de plusieurs grammes de NCs avec une injection automatisée. Pour cela, il nous a d'abord fallu mener une étude sur l'appareillage nécessaire et nous munir de matériel capable de contenir les quantités utilisées, tout en respectant les conditions de synthèse (haute température, atmosphère inerte, produits corrosifs). Ce montage a été choisi afin d'être sécuritaire. Une fois équipés, nous avons commencé par synthétiser trois tailles de CdSe cœurs avec des quantités multipliées par 20 par rapport aux synthèses décrites dans le Chapitre II. Nous nous sommes ensuite intéressés à la croissance de coquilles sur les cœurs obtenus, puis à l'augmentation de l'échelle de la synthèse de NCs de Cd_{1-x}Zn_xSe exposée dans le Chapitre IV. Ces différentes étapes sont décrites dans ce chapitre.

VII.2 Montage d'un dispositif pour l'augmentation de l'échelle de synthèse

Le but de l'augmentation de l'échelle de synthèse est d'obtenir plusieurs grammes de nanocristaux ayant de bonnes propriétés optiques en une synthèse. Les quantités utilisées sont augmentées d'un facteur 20 par rapport à celles employées dans le Chapitre II pour la synthèse des cœurs de CdSe. Le volume global après injection sera d'environ 1 litre, c'est pourquoi un réacteur de 2 litres a été acquis. Ce volume, beaucoup plus grand que le volume de liquide en fin de synthèse, permettra de ne pas générer de surpression malgré les vapeurs présentes (notamment les vapeurs de solvant). Le réacteur est équipé d'un couvercle maintenu par un collier pour la sécurité. Ce couvercle possède 5 entrées : une pour la sonde de température qui plonge dans le milieu, une pour l'agitateur, une pour le réfrigérant, qui est un réfrigérant à serpentin permettant la condensation des vapeurs, une pour l'entrée du liquide injecté et la dernière pour les prélèvements faits au cours de la synthèse. Un agitateur mécanique puissant muni d'une hélice marine à 4 ailettes assure l'homogénéité du milieu de façon ininterrompue. En effet, une bonne agitation est un point critique pour l'obtention de NCs monodisperses. Le milieu est chauffé au moyen d'un grand bain de sels fondus. Le liquide à injecter est placé dans un flacon muni d'un bouchon multivoies permettant à la fois la circulation d'argon et le passage du liquide lors de l'injection (Figure VII-1 c). Les vannes et adaptateurs pour les rodages sont en téflon. La circulation d'argon se fait en deux endroits : sur le flacon contenant le liquide à injecter et en haut du réfrigérant.

Le point le plus critique de l'augmentation de l'échelle de synthèse est l'automatisation du système d'injection. En effet, celle-ci doit être quasi-instantanée si l'on veut séparer les processus de nucléation et de croissance (Chapitre I, § I.2). Si on compte que l'on injecte la moitié du volume réactionnel et que le volume final est 1 litre, le volume à injecter est 333 ml en 1 à 2 secondes, ce qui correspond à un débit de 10 à 20 l/min. Ceci peut être réalisé à l'aide d'une pompe péristaltique de marque Watson Marlow, présentée Figure VII-1 b, qui a un débit réglable entre 0,001 et 18 l/min. Cette pompe est équipée d'un tuyau fait d'un matériau résistant chimiquement aux produits qui vont circuler à l'intérieur. Le reste du montage est en téflon, verre et acier inoxydable. Ainsi, toute l'installation, présentée Figure VII-1 a, résiste aux attaques chimiques.

Lors des premiers essais, un problème de reproductibilité du volume injecté s'est posé. En effet, pour avoir une injection reproductible, la pompe doit être amorcée et le tuyau plein du liquide à introduire préalablement à l'injection. Pour remédier à cette difficulté, nous avons ajouté une vanne en téflon entre la pompe et le réacteur. Ainsi, avant la synthèse, le tuyau est rempli jusqu'à cette vanne qu'on garde alors fermée jusqu'à l'injection. En même temps qu'on déclenche l'injection à l'aide d'une pédale reliée à la pompe, la vanne est ouverte.

La queue de l'injection est un autre problème. En effet, l'injection du volume principal est très rapide, mais il reste après dans le tuyau du liquide qui coule dans le milieu réactionnel pendant quelques secondes après l'injection. Dans le but d'éliminer cette petite quantité qui pourrait entraîner une dégradation de la dispersion en taille,

la vanne citée auparavant, située entre la pompe et le réacteur, est refermée dès que l'injection est terminée.

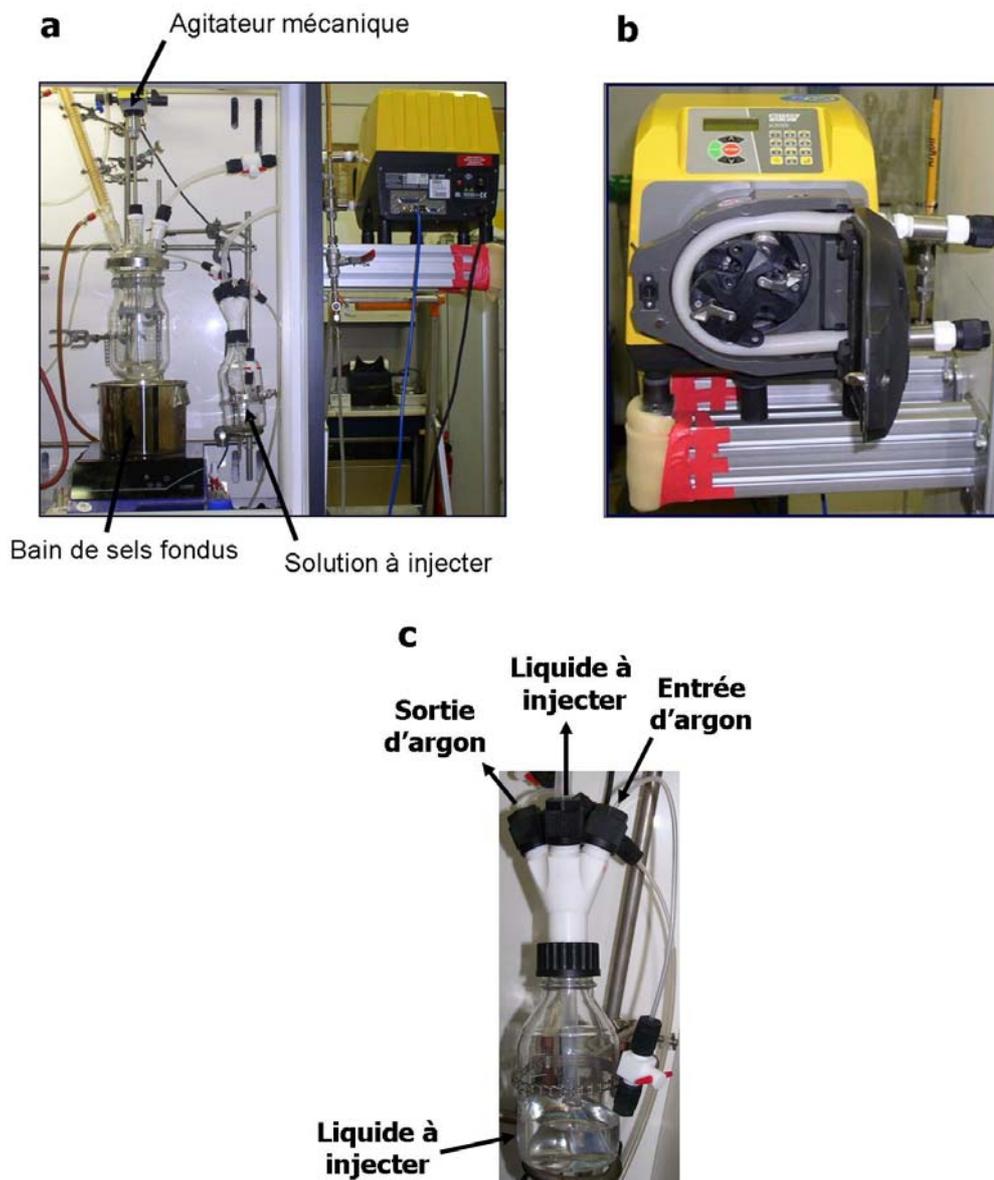


Figure VII-1 : Photos du montage utilisé pour la synthèse grande échelle

VII.3 Synthèse des nanocristaux cœurs de CdSe

VII.3.1 Déroulement de la synthèse

VII.3.1.1 Nucléation et croissance des nanocristaux dans le réacteur

La synthèse se déroule globalement comme la synthèse de CdSe à plus petite échelle décrite dans le Chapitre II. Les précurseurs sont pesés puis introduits dans le réacteur. Le milieu est dégazé sous vide primaire (10^{-1} mbar, 45 minutes) puis le

montage est rempli d'argon. Le réacteur est ensuite plongé dans le bain de sels fondus et, quand la température atteint la valeur fixée (250 ou 300°C selon le cas), le TOP-Se (dilué dans l'ODE le cas échéant) est injecté par pression de la pédale reliée à la pompe. La température descend alors d'environ 40°C comme à petite échelle puis revient à sa valeur initiale en 3 minutes environ. La température du milieu est maintenue à 250°C (respectivement 300°C) pendant 20 minutes, après quoi la réaction est arrêtée par retrait du chauffage. Dans un souci de simplification du protocole, des essais à petite échelle en n'injectant que le TOP-Se (sans dilution avec de l'ODE et de l'oléylamine) ont été réalisés pour les NCs de 3,6 et 4,5 nm de diamètre. Les propriétés optiques résultantes sont similaires à celles obtenues lorsque l'on dilue le TOP-Se. Par conséquent nous avons choisi de n'injecter à grande échelle que le TOP-Se, réduisant ainsi considérablement le volume à introduire. Ce changement n'est pas possible dans le cas des NCs de 6 nm de diamètre car le volume injecté serait alors très faible (20 ml). Le TOP-Se sera dilué avec de l'ODE dans ce cas.

La Figure VII-2 présente des photos du milieu réactionnel au cours de la réaction. Sur la première photo, les réactifs sont en train d'être dégazés. La couleur blanche est due au stéarate de cadmium et à l'acide stéarique, qui sont en-dessous de leur point de fusion. La deuxième photo montre le milieu réactionnel chaud après la synthèse, alors que sur la troisième photo il a refroidi, et est par conséquent de couleur plus claire [5].

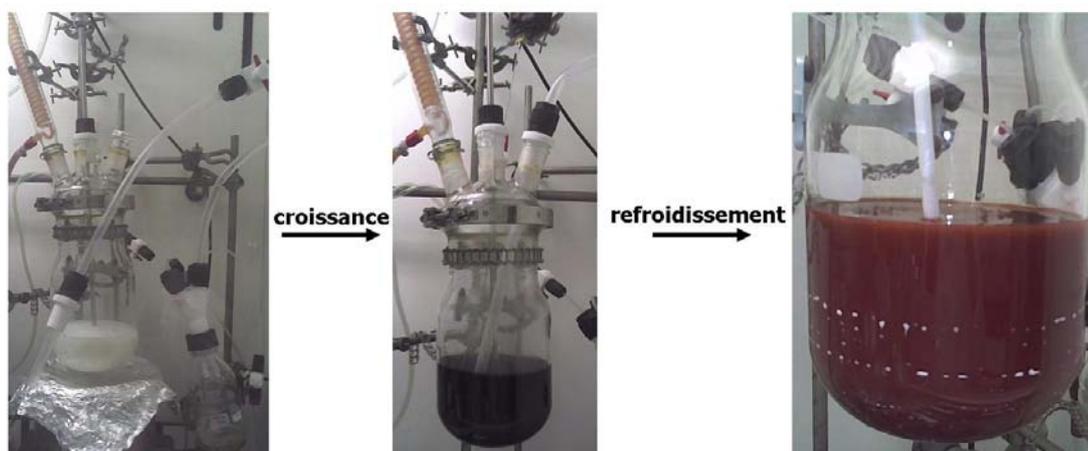


Figure VII-2 : Photos du mélange réactionnel au cours de la synthèse. **A gauche**, avant synthèse. **Au milieu**, après synthèse à chaud. **A droite**, après synthèse et refroidissement.

VII.3.1.2 Un nouveau protocole pour la purification

Chaque synthèse produit plus de 2 grammes de nanocristaux. La purification de grandes quantités n'est pas aisée. En effet, un des inconvénients de l'utilisation de l'acide stéarique est, comme mentionné dans la partie expérimentale du Chapitre II, qu'il précipite lorsque la température devient trop basse, car sa température de fusion est d'environ 70°C. Vu qu'il est introduit en grande quantité, la purification est une étape délicate. Comme nous ne disposons que d'une centrifugeuse pouvant contenir 4 flacons de 60 ml maximum en même temps (il faudrait environ 25

flacons), la purification par centrifugation devient trop longue. Elle est alors effectuée sur un fritté possédant une vanne 3 voies sous lequel on place un ballon de récupération du solvant (Figure VII-3). Le mélange réactionnel est introduit sur le fritté puis le vide est fait au-dessous du fritté afin d'accélérer la descente du solvant. Il faut veiller à ce que le milieu reste toujours assez chaud (environ 80°C) afin d'éviter la précipitation de l'acide stéarique et le colmatage du fritté. Pour cela, on chauffe le mélange à l'aide d'un pistolet à chaleur. Les NCs précipités sont récupérés sur le fritté. Ils peuvent être redispersés dans l'hexane par introduction de solvant sur le fritté et ajout d'un flux d'argon d'abord du bas vers le haut afin de disperser les cristaux dans l'hexane puis du haut vers le bas pour récupérer les cristaux solubilisés dans le ballon de récupération.

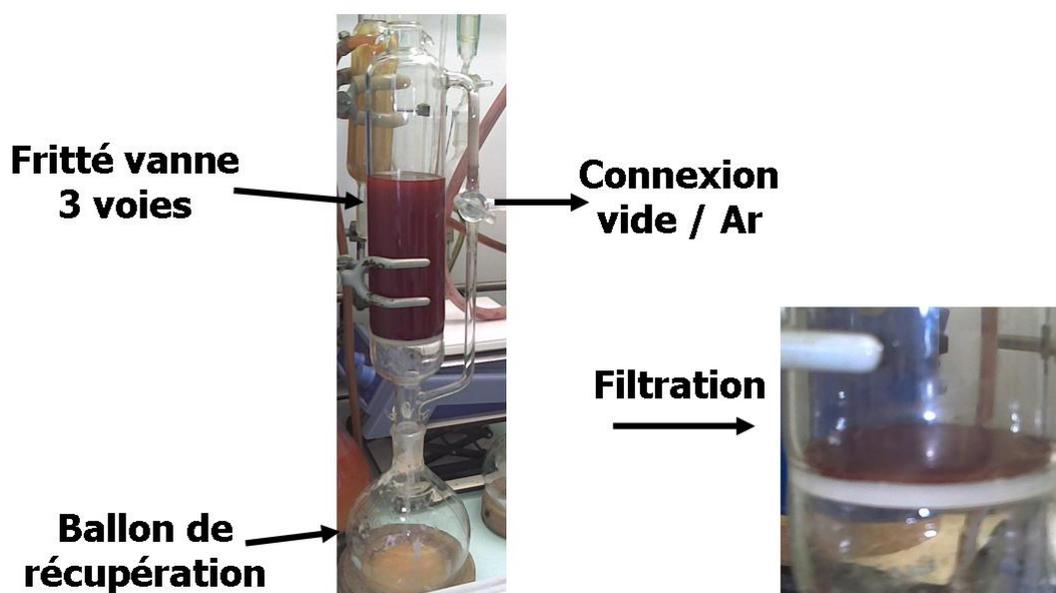


Figure VII-3 : Appareillage utilisé pour la purification des nanocristaux

VII.3.2 Synthèse des 3 tailles de nanocristaux décrites dans le Chapitre II avec une augmentation de l'échelle d'un facteur 20

Les 3 tailles de NCs décrites dans le Chapitre II ont été synthétisées dans le réacteur en multipliant les quantités de réactifs par 20.

L'évolution des spectres d'absorption et de PL au cours de la croissance des NCs de 5 nm de diamètre est la même que lors des manipulations à plus petite échelle, c'est-à-dire un déplacement vers les plus grandes longueurs d'onde des pics excitonique et d'émission au cours de la réaction, indiquant une croissance cristalline (Figure VII-4). Cette évolution est similaire pour les autres tailles. Le pic excitonique est bien défini, révélant une bonne cristallinité des NCs obtenus. La largeur à mi-hauteur du pic d'émission est assez faible (environ 32 nm), ce qui témoigne d'une dispersion en taille correcte, très légèrement supérieure à celle des NCs produits à l'échelle inférieure. La stabilité de la dispersion en taille est probablement due à l'agitation mécanique puissante et ininterrompue. Lors d'un essai qui n'est pas

présenté dans ce manuscrit, la pale était mal fixée et l'agitation a été suspendue pendant quelques dizaines de secondes. La distribution en taille s'en est très nettement ressentie puisque la FWHM était alors de 42 nm.

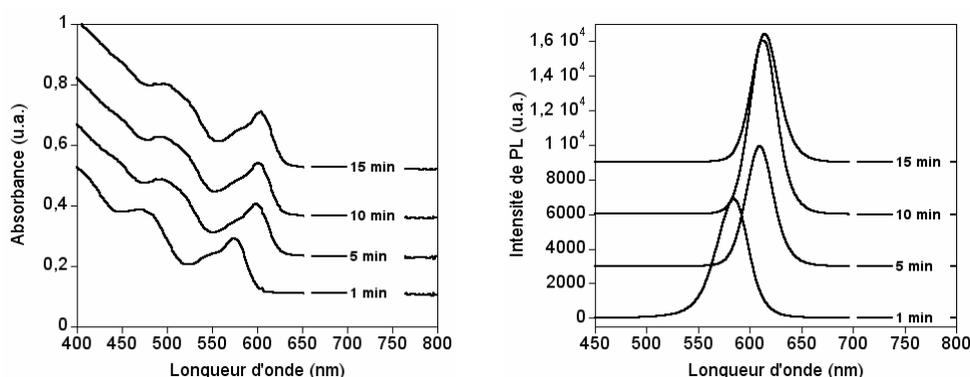


Figure VII-4 : Evolution des spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{\text{ex}}=400$ nm) au cours de la croissance des nanocristaux de CdSe de taille moyenne

La Figure VII-5 représente les spectres d'absorption et d'émission des 3 tailles de nanocristaux de CdSe synthétisées dans le réacteur. Les NCs obtenus mesurent respectivement 4, 5 et 6,7 nm. Ces tailles sont légèrement supérieures à celles observées à l'échelle laboratoire. La différence de taille peut provenir de l'agitation plus efficace que l'agitation magnétique, qui influence la cinétique de nucléation et croissance des NCs. Les pics excitoniques sont marqués et la largeur à mi-hauteur des pics d'émission est relativement faible, environ 32 nm pour les 3 tailles.

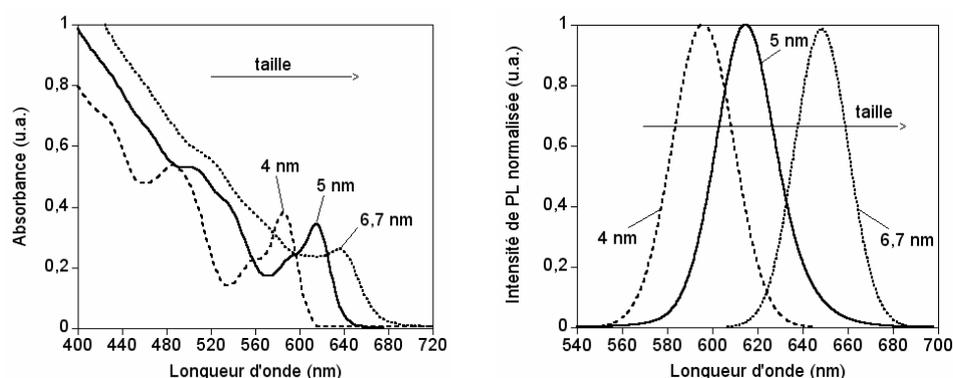


Figure VII-5 : Spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{\text{ex}}=400$ nm) des 3 tailles de nanocristaux de CdSe synthétisées dans le réacteur

Les NCs sont cristallisés selon la structure CdSe wurtzite (Figure VII-6). En effet, le spectre RX est similaire à celui présenté le Chapitre II (cf Figure II-6) et au spectre de référence de cette structure. Les raies (002), (110) et (112) apparaissent très nettement. L'atténuation des réflexions des raies (102) et (103) peut être due à la présence de défauts de structure zinc blende le long de l'axe [002], très typique des NCs de SC II-VI [6, 7].

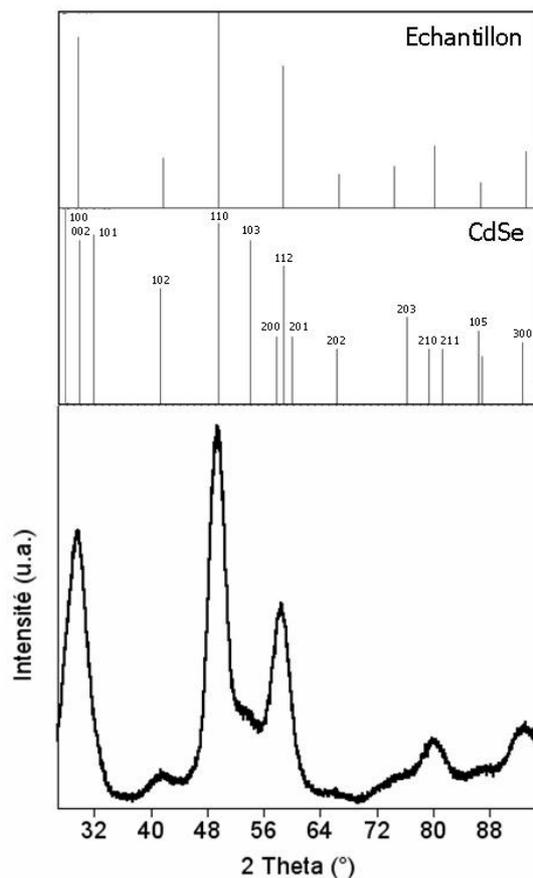


Figure VII-6 : Diffractogramme RX des NCs de CdSe de 5 nm de diamètre ($\lambda=1,789 \text{ \AA}$). Le spectre de diffraction de l'échantillon est comparé avec les positions des pics des structures wurtzite de CdSe (fichier JCPDS : 8-0459).



Figure VII-7: Photos des 3 tailles de cœurs de nanocristaux sous lumière ambiante (à gauche) et sous excitation ultraviolette ($\lambda_{\text{ex}}=365 \text{ nm}$) (à droite)

Les 3 tailles de NCs synthétisées dans le réacteur ont une fluorescence dans l'orange-rouge (Figure VII-7), comme leurs homologues à petite échelle. Leurs rendements quantiques de PL sont respectivement 8,9%, 37,6% et 1,8% de la plus petite à la plus grande taille. Conformément à ce qui a été observé dans la littérature en solvant coordinant^[8] et à ce que l'on a décrit dans le Chapitre II, § II.2.7 et II.2.8, les NCs pour lesquels il y a présence d'oléylamine au cours de la synthèse ont un RQ beaucoup plus important. Les rendements de réaction sont respectivement

88, 93 et 62% de la plus petite à la plus grande taille. Ces valeurs sont comparables avec celles obtenues lors des synthèses à petite échelle (Chapitre II, § II.2.7).

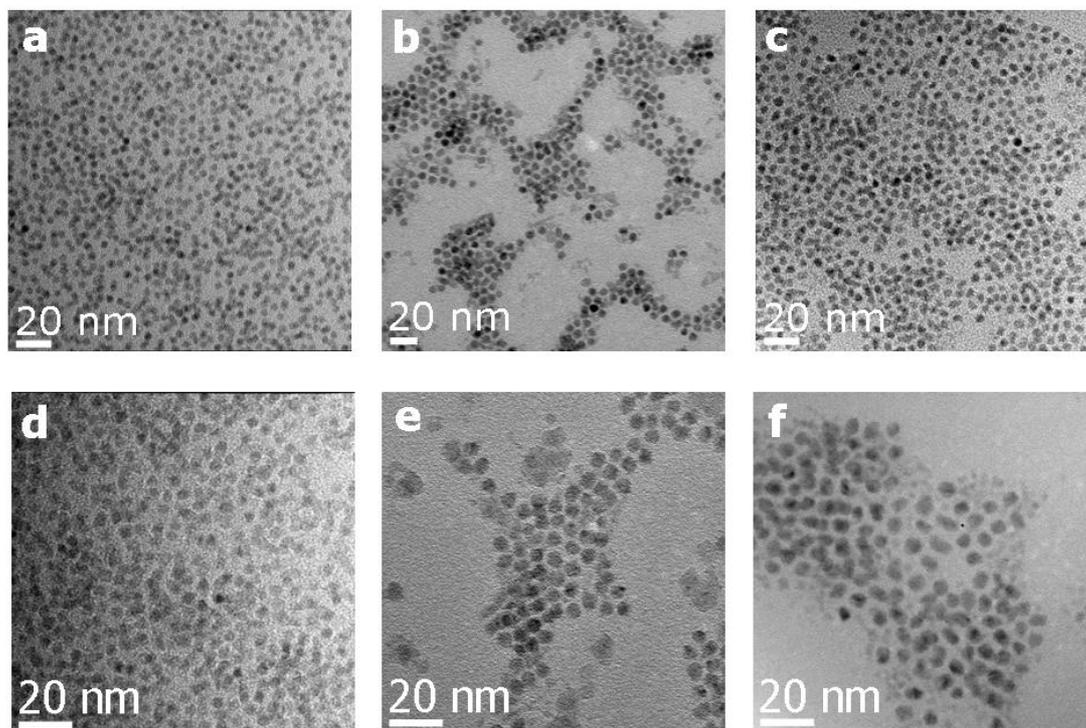


Figure VII-8: Photos MET-HR des 3 tailles de nanocristaux de CdSe obtenus lors de la synthèse dans le réacteur. **a) et d)** : NCs de 4 nm ; **b) et e)** : NCs de 5 nm ; **c) et f)** : NCs de 6,7 nm. Les photos d, e et f sont au même grandissement.

La Figure VII-8 montre les photos MET-HR des NCs obtenus, de diamètre respectivement 4, 5 et 6,7 nm à différents grandissements. Les NCs formés sont sphériques et monodisperses et la différence de taille se voit nettement sur les photos d, e et f qui sont au même grandissement. La dispersion en taille est d'environ 7,5% pour les 3 tailles.

VII.4 Croissance de doubles coquilles de CdS/ZnS

Afin d'accroître la photostabilité et le RQ des NCs de CdSe, une double coquille de CdS/ZnS est ajoutée à leur surface, comme dans le Chapitre II, § II.3. Le protocole expérimental est similaire à celui décrit dans le Chapitre II. Les NCs dans l'hexane sont introduits dans le réacteur avec de l'ODE et de l'oléylamine. Le milieu est ensuite dégazé afin d'enlever l'hexane puis les précurseurs de CdS, Cd(EX)₂ et CdSt₂, sont introduits dans le réacteur au moyen d'un pousse-seringue. Ensuite les précurseurs pour ZnS, Zn(EX)₂ et ZnSt₂, sont injectés également à l'aide d'un pousse-seringue. Les deux essais présentés dans cette partie ont été réalisés par Nicolas Nerambourg, post-doctorant au laboratoire SPrAM/LEMOH.

VII.4.1 Des résultats prometteurs sur les nanocristaux de 5 nm...

Lors de cet essai, les quantités de précurseurs introduites correspondent à 1 MC de CdS et 2,5 MCs de ZnS. La température de réaction est 225°C.

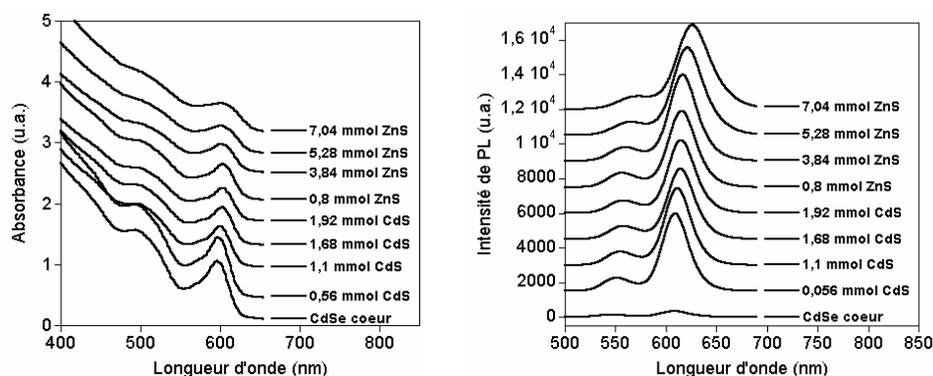


Figure VII-9 : Evolution des spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{\text{ex}}=400$ nm) au cours de la croissance d'une double coquille de CdS/ZnS sur des NCs de CdSe de 5 nm de diamètre

L'évolution des spectres d'absorption et de PL au cours de la croissance de la double coquille est montrée Figure VII-9. Elle est conforme à ce que l'on attendait et à ce qui a été observé dans le Chapitre II, c'est-à-dire un déplacement vers le rouge des spectres d'absorption et de PL au fur et à mesure de la croissance de la coquille. Le petit pic à 550 nm sur le spectre de PL correspond à l'émission de petits NCs de CdSe contenus dans l'échantillon cœur, qui seront éliminés lors de la purification. Le pic excitonique, très bien défini au début de la réaction, s'élargit et s'aplatit un peu au cours de la croissance de la coquille. Ceci est une indication de la détérioration de la dispersion en taille des NCs, de même que l'augmentation de la FWHM du pic d'émission de 33,3 à 39,7 nm. L'intensité de PL augmente progressivement au cours de la réaction.

Le diffractogramme RX (Figure VII-10) révèle que la structure de base des NCs est, comme décrit lors de la croissance de coquilles sur CdSe dans le Chapitre II, la structure CdSe wurtzite. Les pics de CdSe, notamment les raies (110) et (112), sont légèrement décalés vers les grands angles, indiquant une compression de la maille de CdSe. Par rapport au spectre RX du cœur de CdSe (Figure VII-6), la raie (002) à 31° est un peu élargie vers les plus grands angles et son intensité relative est modifiée. Alors qu'elle était la deuxième réflexion la plus intense pour le cœur, elle est la plus importante pour le cœur/coquille. Ceci doit provenir de l'apport des réflexions (002) de CdS et ZnS. La raie (112) à 60° s'élargit vers les grands angles, probablement à cause de la contribution des réflexions (112) des coquilles de CdS et ZnS.

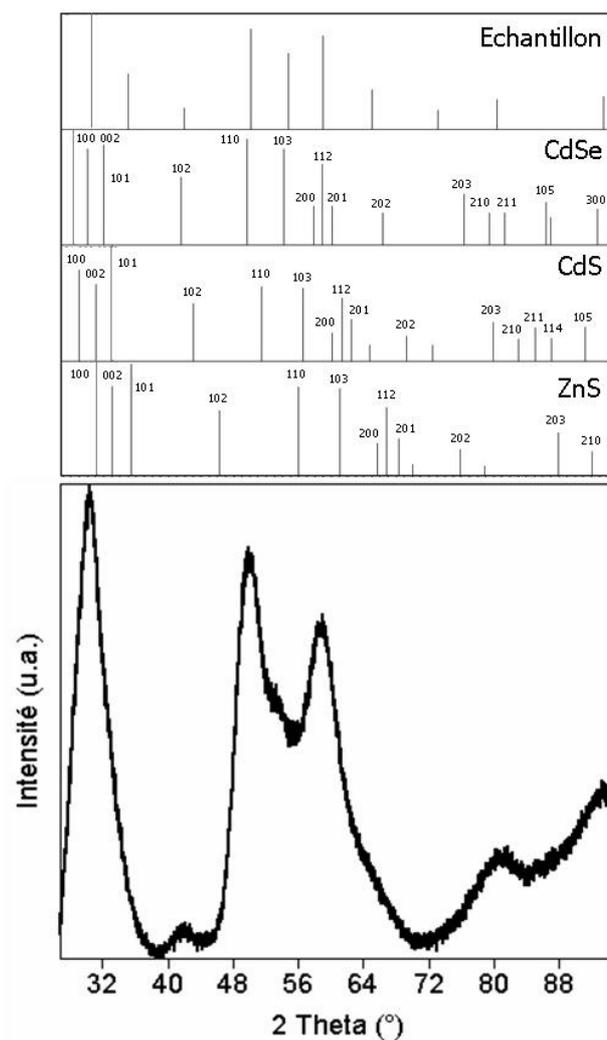


Figure VII-10 : Diffractogramme RX des NCs cœur/coquille obtenus ($\lambda=1,789 \text{ \AA}$). Le spectre de diffraction de l'échantillon est comparé avec les positions des pics des structures wurtzite de CdSe (fichier JCPDS : 8-0459), CdS (fichier JCPDS : 80-0006) et ZnS (fichier JCPDS : 80-0007).

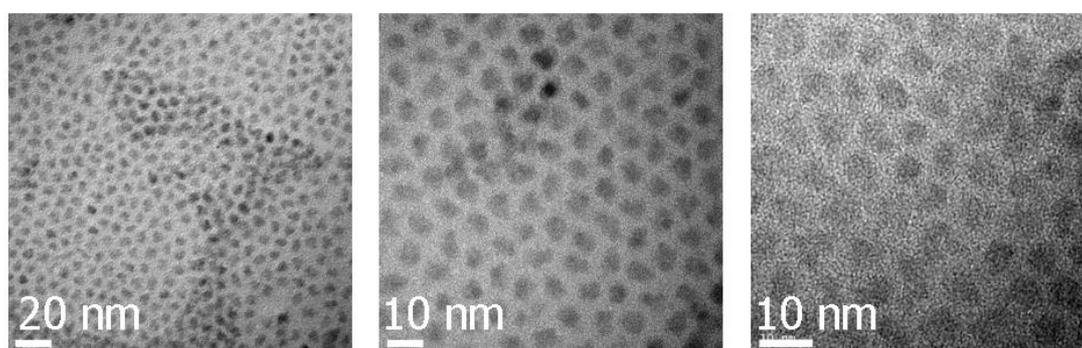


Figure VII-11 : Photos MET-HR des NCs de CdSe/CdS/ZnS à différents grossissements

L'analyse par MET-HR (Figure VII-12) témoigne d'une augmentation de taille de 1,7 nm entre le cœur et le cœur/double coquille, correspondant à une coquille de 3 MCs, ce qui est légèrement inférieur aux quantités de précurseurs introduites (1

MC de CdS et 2,5 MCs de ZnS). Au départ nous voulions faire croître 3 MCs de ZnS, mais, au vu de l'augmentation de la largeur de raie de PL, nous avons jugé préférable de stopper l'ajout des précurseurs avant la fin. La forme des NCs devient plus facettée après croissance de la coquille (Figure VII-11). La dispersion en taille de 7,5% pour le cœur passe à 11% pendant la croissance de la coquille.

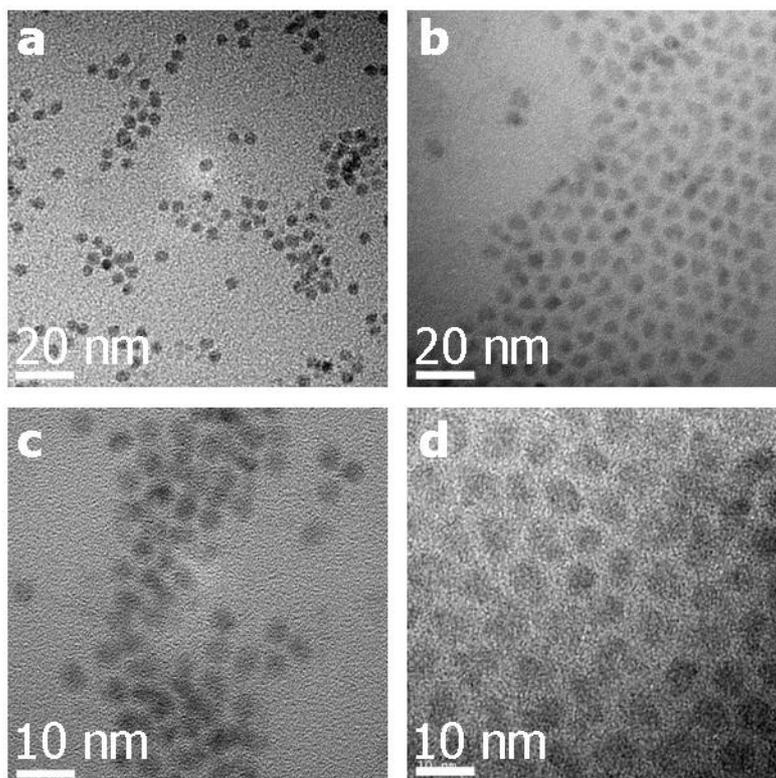


Figure VII-12 : a) et c) : Photos MET-HR du cœur de CdSe à différents grandissements ; b) et d) : Photos des NCs de CdSe/CdS/ZnS au même grandissement que les cœurs (a et b, et c et d sont au même grandissement)

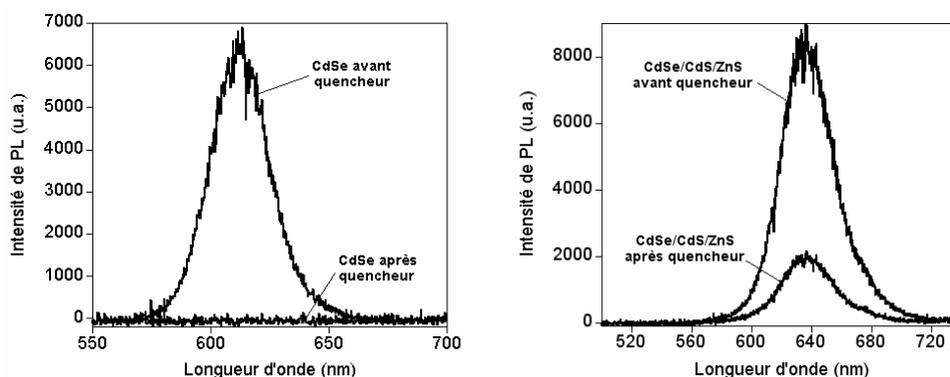


Figure VII-13 : Evolution de l'intensité de PL ($\lambda_{\text{ex}}=400$ nm) lors de l'ajout du 4-méthylbenzène-thiol à des NCs de CdSe (**gauche**) et de CdSe/CdS/ZnS (**droite**)

Afin d'éprouver la stabilité des NCs de CdSe/CdS/ZnS, nous avons procédé à l'ajout d'un thiol aromatique, le 4-méthylbenzène-thiol. Cette expérience démontre

que les NCs cœur/coquille sont plus stables que les NCs de CdSe correspondants. En effet, l'ajout du thiol annihile totalement la PL du cœur, mais pas celle du cœur/double coquille (Figure VII-13). Celui-ci conserve 23% de son intensité de PL, ce qui équivaut à environ 40% en tenant compte du facteur de dilution entraîné par l'ajout de la solution de thiol. Les thiols, agissant en tant qu'accepteurs de trous, sont connus pour diminuer l'efficacité d'émission des NCs, notamment celle des NCs de CdSe [9, 10] et CdSe/CdS [11]. L'ajout de la coquille de ZnS, si elle est bien déposée, doit affaiblir l'impact des thiols sur la PL [11]. C'est ce que l'on observe, même si la diminution de l'intensité de PL semble indiquer que la coquille n'est pas assez épaisse ou présente des trous.



Figure VII-14: Photos des NCs de CdSe/CdS/ZnS sous lumière ambiante et sous excitation UV ($\lambda_{ex}=365$ nm)

Les photos des NCs de CdSe/CdS/ZnS sous lumière ambiante et excités par une lampe UV ($\lambda_{ex}=365$ nm) sont présentées Figure VII-14. Les NCs obtenus sont très brillants, la coquille accroît le rendement quantique de fluorescence de 37,6% à 52%.

VII.4.2 ... Améliorés sur les nanocristaux de 4 nm

Lors de la synthèse précédente, plusieurs indices tendent à prouver la croissance d'une coquille, notamment les changements dans le spectre obtenu par DRX, l'augmentation de taille sur les images MET et l'amélioration de la stabilité lors de l'ajout d'un thiol aromatique. Nous avons essayé de faire croître une double coquille de CdS/ZnS sur des NCs de 4 nm de diamètre afin d'obtenir une seconde taille de NCs cœur/coquille à grande échelle. L'essai se déroule globalement de la même manière que le précédent, sauf quelques conditions de croissance qui sont modifiées. Ainsi, l'injection de CdS est plus lente et se fait à température plus basse (200°C) pour que la réaction soit assez lente et que la dispersion en taille se dégrade le moins possible. Après l'ajout de tous les précurseurs pour CdS, le milieu est laissé à 230°C pendant 10 minutes, jusqu'à ce que les pics n'évoluent plus. Ceci permet de s'assurer que tous les précurseurs ont bien réagi. La température lors de la croissance de la coquille de ZnS est 235°C.

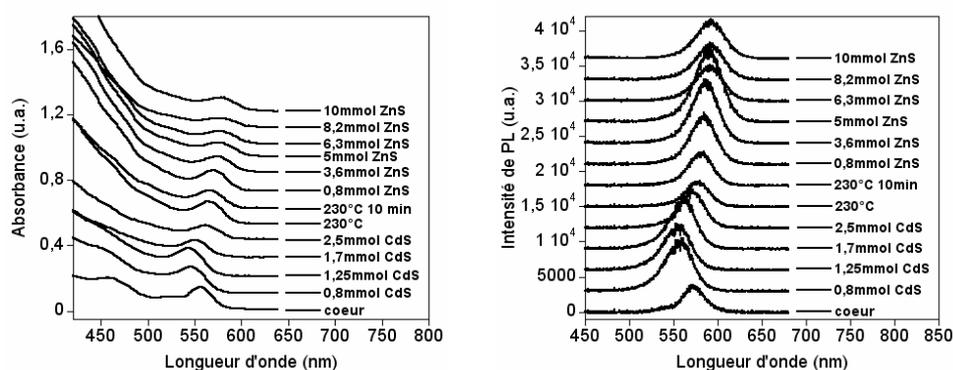


Figure VII-15 : Evolution des spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{\text{ex}}=400$ nm) au cours de la croissance d'une double coquille de CdS/ZnS sur des NCs de CdSe de 4 nm de diamètre

Contrairement à ce qui était attendu, les pics d'absorption et de PL se déplacent vers les faibles longueurs d'onde au début de l'ajout de CdS. Ceci peut être dû à l'enlèvement d'une couche supérieure des NCs de CdSe par les précurseurs de CdS. Après l'ajout d'environ la moitié des précurseurs de CdS, les pics excitoniques et d'émission se déplacent vers les grandes longueurs d'onde, et ce jusqu'à la fin de la réaction. Ainsi, après addition de la totalité des précurseurs pour CdS, les pics reviennent à peu près à leurs positions initiales. Ils ont ensuite un déplacement bathochrome de 18 nm lors de l'addition des précurseurs de ZnS. Ce décalage est en accord avec la croissance d'une coquille. Le pic excitonique est moins marqué après la réaction qu'avant, sans doute à cause de la dégradation de la dispersion en taille, qui est également reflétée par l'accroissement de la FWHM. Celle-ci augmente fortement au début de l'ajout de CdS (de 29,2 à 37,5 nm), ce qui coïncide avec le décalage des pics vers le bleu. Elle diminue pendant la suite de l'ajout de CdS et le chauffage à 230°C, puis augmente à nouveau au cours de l'addition de ZnS. L'accroissement de la FWHM au cours de l'ajout de ZnS est peut-être la conséquence d'une température un peu trop élevée.

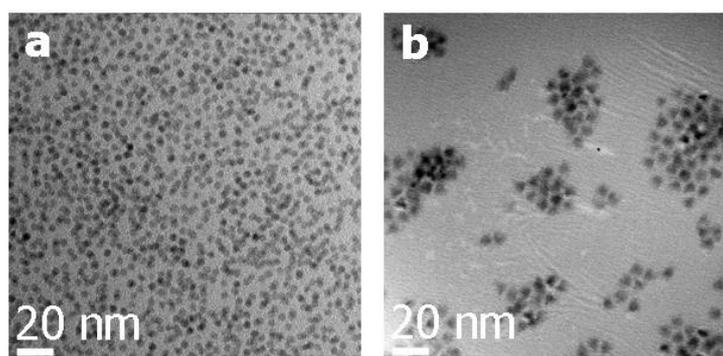


Figure VII-16 : Photos MET-HR du cœur (a) et du cœur/coquille (b) au même grandissement

Les photos prises au MET montrent bien la différence de taille entre le cœur et le cœur/coquille (Figure VII-16). Les particules de CdSe/CdS/ZnS mesurent 6,2 nm alors que les particules de cœur mesureraient 4 nm. L'épaisseur de la coquille déposée est donc 2,2 nm, ce qui correspond à 3,5 MCs et est donc à peu près équivalent aux

quantités de précurseurs introduites pour la coquille. Le cœur/coquille a une dispersion en taille de 10%, il est plus polydispersé que le cœur. Sa forme n'est plus tout à fait sphérique mais semble légèrement triangulaire (Figure VII-17).

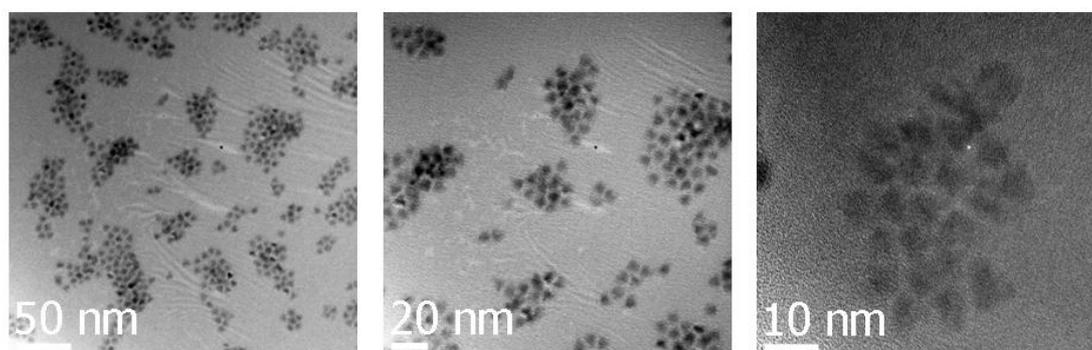


Figure VII-17 : Photos MET-HR des NCs de CdSe/CdS/ZnS à différents grossissements

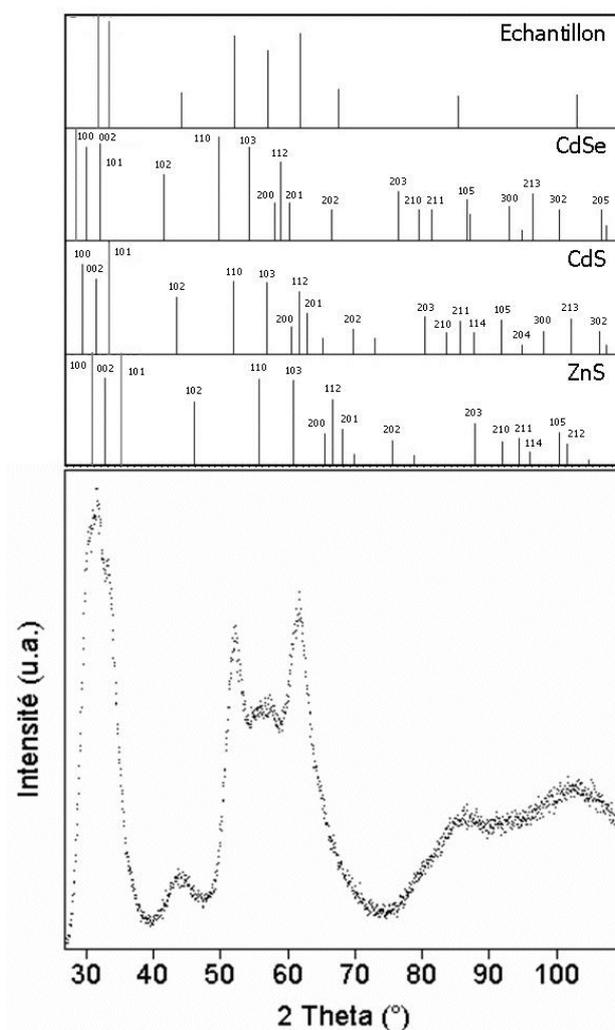


Figure VII-18 : Diffractogramme RX des NCs cœur/coquille obtenus ($\lambda=1,789 \text{ \AA}$). Le spectre de diffraction de l'échantillon est comparé avec les positions des pics des structures wurtzite de CdSe (fichier JCPDS : 8-0459), CdS (fichier JCPDS : 80-0006) et ZnS (fichier JCPDS : 80-0007).

L'analyse par DRX (Figure VII-18) confirme la présence de la coquille. En effet, les pics des réflexions (002), (102), (110), (103), (112) et (202) sont nettement décalés vers les plus grands angles par rapport à la structure de référence CdSe wurtzite. Ceci indique une compression de la maille de CdSe. Le décalage est plus prononcé que lors de la synthèse précédente, probablement parce que la coquille est plus épaisse lors de cet essai. Le pic à 31° devient la contribution la plus importante, alors qu'il était la seconde pour le cœur. En plus du décalage mentionné précédemment, il s'élargit très nettement vers les grands angles, vraisemblablement à cause de l'apport des réflexions (002) de CdS et ZnS.

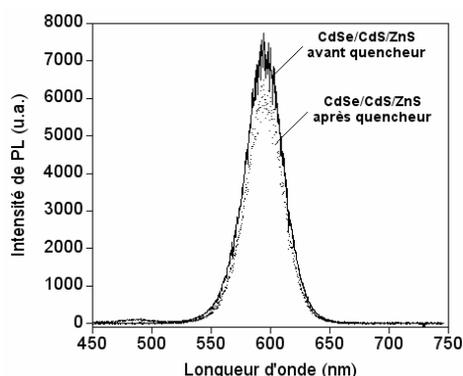


Figure VII-19: Evolution de l'intensité de PL ($\lambda_{ex}=400$ nm) lors de l'ajout du 4-méthylbenzèthiol aux NCs de CdSe/CdS/ZnS obtenus

L'ajout de 4-méthylbenzèthiol aux NCs entraîne une dégradation de l'intensité de PL beaucoup moins prononcée que pour l'échantillon précédent. Pour cet essai, après l'addition de quelques gouttes de thiol, il subsiste encore 80% de la luminescence (Figure VII-19) et, si on prend en compte le facteur de dilution, l'intensité de PL ne varie quasiment pas. Ceci est un signe qu'une coquille de très bonne qualité a été déposée.

La croissance de coquille à grande échelle s'avère délicate, en particulier le contrôle de la largeur de raie de PL. Les caractérisations, notamment les photos MET, la DRX et l'ajout d'un thiol aromatique, indiquent clairement que l'on a bien fait croître une double coquille sur les NCs de CdSe, plus épaisse dans le second cas. D'autres synthèses pourraient permettre d'optimiser les paramètres pour d'autres tailles ou matériaux de cristaux cœurs.

VII.5 Synthèse de nanocristaux de $Cd_{1-x}Zn_xSe$ augmentée d'un facteur 40

Nous avons également essayé d'extrapoler la synthèse de NCs de $Cd_{1-x}Zn_xSe$ dans le réacteur en multipliant les quantités décrites dans le Chapitre IV par un facteur 40. Dans un souci de simplicité et étant donné que nous n'avions pas observé de différence entre l'injection simultanée et l'injection successive du précurseur de Zn puis de Cd dans le Chapitre IV, nous avons choisi d'introduire les précurseurs de zinc

et de cadmium simultanément. La synthèse se déroule comme à plus petite échelle. L'ODE et l'oléylamine sont introduits en quantités égales (80 g de chaque) dans le réacteur puis dégazés sous vide primaire (10^{-1} mbar, 15 minutes). Le montage est remis sous argon et 50 ml de TOP-Se 0,4 M sont placés dans le réacteur. Le milieu est ensuite chauffé à 320°C puis 1,2 mmol de CdSt_2 et 3,2 mmol de ZnSt_2 dans 80 ml de TOP sont injectées à l'aide de la pompe péristaltique. On laisse la température descendre à 310°C après l'injection et on la maintient à cette valeur pendant toute la durée de la réaction.

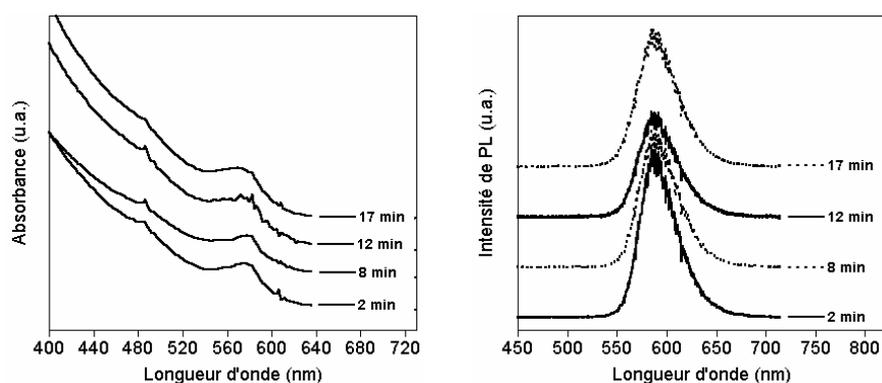


Figure VII-20: Evolution des spectres d'absorption et de PL ($\lambda_{\text{ex}}=400$ nm) au cours de la synthèse de NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ dans le réacteur

L'évolution des spectres d'absorption et de PL au cours de la synthèse est présentée Figure VII-20. Le déplacement des pics excitonique et d'émission vers le bleu au cours de la croissance n'est pas très marqué dans ce cas, il n'est en effet que de 3 nm. Le pic excitonique n'est pas très bien défini mais, comme on l'a mentionné dans le Chapitre IV (§ IV.2.3.3), ceci est dû dans le cas des NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ à la combinaison des distributions de taille et de composition. La FWHM du pic de PL est assez large (49 nm). Cette expérience n'a pas fonctionné comme celles décrites dans le Chapitre IV, dans le sens où il semblerait que l'on ait incorporé moins de Zn. La cause pourrait être que, le ZnSt_2 étant peu soluble dans la TOP, la solution à introduire a pu démixer avant l'injection, faussant les quantités réellement mises en jeu dans le réacteur. Un moyen de remédier à cela serait l'ajout d'un agitateur dans la solution à injecter pour garder la solution homogène entre sa mise en place dans le flacon et l'injection.

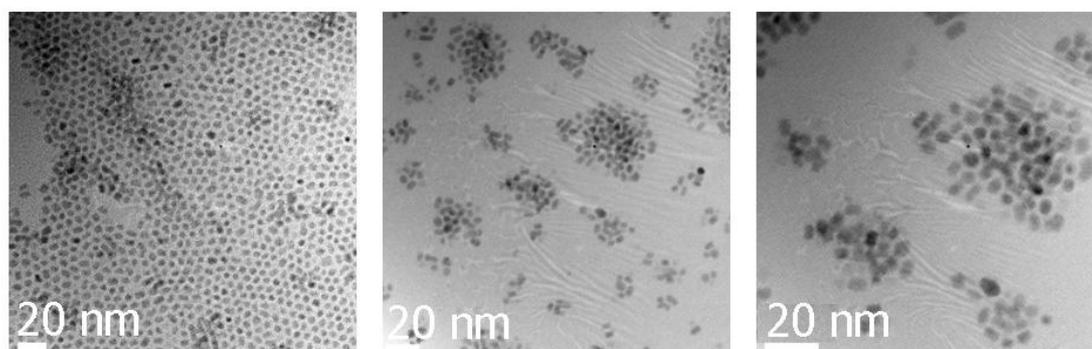


Figure VII-21 : Photos MET-HR des NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ obtenus à différents grossissements

L'examen des particules au MET-HR (Figure VII-21) montre qu'elles sont sphériques, de diamètre moyen 5,1 nm avec une dispersion en taille de 10%. Si les particules n'étaient composées que de CdSe, pour un diamètre de 5 nm, leur maximum d'absorbance devrait être à 610 nm. Or le pic excitonique pour cet échantillon se situe à 570 nm. Ce décalage hypochrome de la longueur d'onde d'absorption par rapport aux NCs de CdSe indique la présence de Zn dans cet échantillon.

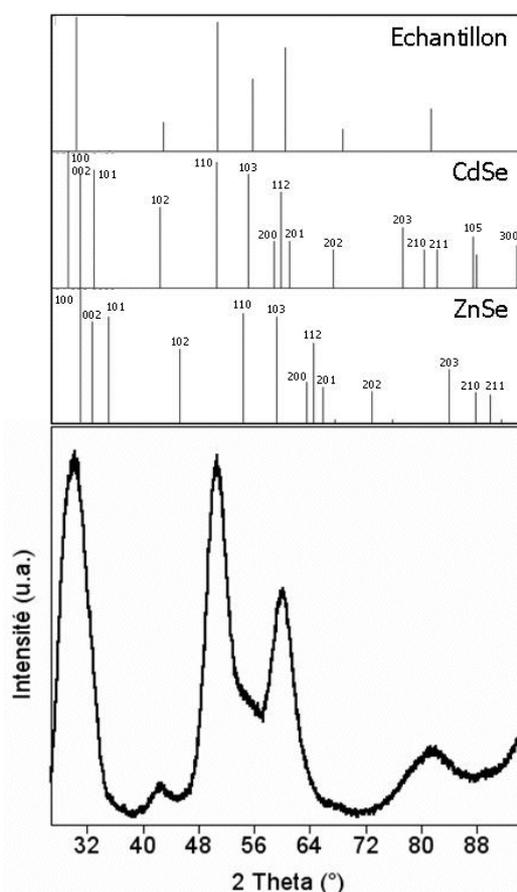


Figure VII-22 : Diffractogramme RX des NCs de $Cd_{1-x}Zn_xSe$ synthétisés dans le réacteur ($\lambda=1,789 \text{ \AA}$). Le spectre de diffraction de l'échantillon est comparé avec les positions des pics des structures wurtzite de CdSe (fichier JCPDS : 8-0459) et ZnSe (fichier JCPDS : 80-0008).

L'analyse par DRX (Figure VII-22) montre que les NCs obtenus ont une structure plus proche de la structure wurtzite de CdSe que de celle de ZnSe, ce qui est cohérent avec leur émission à 585 nm. Les pics des réflexions (102), (110) et (112) sont légèrement décalés vers les grands angles par rapport au spectre de référence de CdSe, beaucoup moins que lors de la synthèse des NCs émettant dans le vert (Chapitre IV, § IV.2.3.3). Ce décalage provient de l'incorporation de Zn dans la structure CdSe. L'incorporation de Zn se reflète également dans la valeur du paramètre de maille c calculée qui est 6,87 Å dans ces NCs alors qu'elle est de 6,26 Å dans le ZnSe type wurtzite et 7,01 Å dans le CdSe type wurtzite.

Les photos des NCs de $Cd_{1-x}Zn_xSe$ sous lumière ambiante et excités par une lampe UV ($\lambda_{ex}=365 \text{ nm}$) (Figure VII-23) montrent que les NCs obtenus sont très brillants, leur rendement quantique de fluorescence est 64%.



Figure VII-23: Photos des NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ sous lumière ambiante et sous excitation UV ($\lambda_{\text{ex}}=365 \text{ nm}$)

Cette expérience montre la possibilité de former des NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ en grande quantité. L'incorporation progressive de Zn ne s'est pas produite comme à petite échelle, mais le problème de démixion du mélange à injecter pourrait facilement être résolu dans des essais ultérieurs, comme mentionné précédemment.

VII.6 Conclusion

Dans ce chapitre, le montage acquis pour les synthèses à grande échelle, ainsi que la synthèse de 3 tailles de cœurs de CdSe, la croissance d'une double coquille de CdS/ZnS sur ces cœurs et la synthèse de NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ dans le réacteur sont décrits.

L'extrapolation de la synthèse a posé quelques problèmes, notamment pour l'automatisation du système d'injection. La solution proposée est une pompe péristaltique. L'appareillage est entièrement en verre, inox et téflon afin d'assurer la résistance chimique. Ce montage permet la synthèse de lots de plus de 2 grammes de NCs de CdSe.

La synthèse de NCs de CdSe a été réalisée par multiplication des quantités du Chapitre II par 20. Les NCs obtenus sont sphériques et ont de bonnes propriétés optiques, similaires à celles de leurs homologues produits à petite échelle.

La croissance de coquilles a été réalisée avec le même protocole qu'à petite échelle. Une double coquille de CdS/ZnS a ainsi été ajoutée sur deux tailles de cœurs, ce qui se traduit par une augmentation de la taille des NCs au MET et par une nette amélioration de leur stabilité et de leur RQ qui atteint des valeurs de 50-60%. Néanmoins, le contrôle de la dispersion en taille s'avère plus difficile.

Finalement, la synthèse de NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ en multipliant les quantités par 40 a été testée. Les NCs obtenus sont de composition $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Se}$, montrant que la quantité de Zn incorporée est inférieure à celle obtenue à petite échelle. Ceci est sans doute dû à d'un problème d'homogénéisation des précurseurs, qui devrait pouvoir être résolu assez facilement. Les NCs sont très luminescents et leur stabilité pourrait être améliorée après croissance d'une coquille de ZnS à leur surface.

Partie expérimentale

Nanocristaux cœurs de CdSe

Synthèse de nanocristaux de 5 nm de diamètre

Avant la synthèse, le flacon qui va contenir le TOP-Se et le tuyau de la pompe sont dégazés pendant 1h. Ensuite, 8 mmol de CdSt₂, 184 mmol d'AS, 280 ml d'oléylamine et 186 ml d'ODE sont introduits dans le réacteur puis le milieu est dégazé pendant 45 minutes. Le montage est ensuite rempli d'argon et mis à chauffer à 250°C. Quand cette température est atteinte, 100 ml de TOP-Se 0,4 M sont injectés rapidement au milieu par une pression sur la pédale de la pompe préalablement réglée pour injecter ce volume. Le milieu est laissé à 250°C pendant 15 minutes puis la réaction est arrêtée par retrait du chauffage.

La purification est faite avant que la température du mélange n'atteigne la température ambiante. On ajoute 500 ml d'acétone quand la température est de 80°C puis 200 ml d'éthanol quand la température atteint 50°C et enfin 300 ml d'acétone quand la température est de 40°C. La séparation se fait à l'aide d'un fritté avec une vanne 3 voies (Figure VII-3). Il faut que le milieu reste suffisamment chaud pour que l'acide stéarique ne précipite pas afin d'éviter les risques de colmatage du fritté. On récupère ainsi sur le fritté 2,3 g de nanocristaux que l'on redisperse dans l'hexane.

UV-Vis : 600 nm. PL : 614 nm (FWHM : 31,7 nm). Rendement : 2,3 g (93%). RQ : 37,6%.

Synthèse de nanocristaux de 4 nm de diamètre

La synthèse se déroule de la même manière que pour les nanocristaux de 5 nm de diamètre, sauf que les quantités introduites sont 8 mmol de CdSt₂, 184 mmol de SA, 200 mmol d'oléylamine et 400 ml d'ODE.

UV-Vis : 586 nm. PL : 597 nm (FWHM : 31,5 nm). Rendement : 2,1 g (88%). RQ : 8,9%.

Synthèse de nanocristaux de 6,7 nm de diamètre

La synthèse se déroule de la même manière que pour les nanocristaux de 5 nm de diamètre, sauf que les quantités introduites sont 16 mmol de CdSt₂, 784 mmol de SA et 106,6 ml d'ODE. Le mélange à injecter est constitué de 170 ml d'ODE et 20 ml de TOP-Se. La température d'injection est 290°C et la température de croissance 280°C.

UV-Vis : 636 nm. PL : 648 nm (FWHM : 32 nm). Rendement : 2 g (62%). RQ : 1,8%.

Croissance de coquilles sur les NCs cœurs de CdSe

Croissance d'une double coquille de CdS(1 MC)/ZnS(2,5 MCs) sur des NCs de CdSe de 5 nm

La moitié d'un batch de NCs de 5 nm de diamètre (soit 2,5 μmol de NCs) dans 6 ml d'hexane est placée avec 278 ml d'ODE et 278 ml d'oléylamine dans le réacteur. Le milieu est dégazé afin d'enlever l'hexane puis remis sous argon. Le mélange est ensuite chauffé à 225°C. La quantité correspondant à 1 MC de CdS est injectée en 15 minutes dans le réacteur à l'aide d'un pousse-seringue : 1,92 mmol de CdS sous la forme de 0,48 mmol de Cd(EX)₂ dans 6 ml de TOP et 1,44 mmol de CdSt₂ dans 18 ml d'ODE. Ensuite la quantité correspondant à 2,5 MCs de ZnS est injectée en 1h également à l'aide d'un pousse-seringue : 7,04 mmol de ZnS sous la forme de 1,76 mmol de Zn(EX)₂ dans 22 ml de TOP et 5,28 mmol de ZnSt₂ dans 66 ml d'ODE.

UV-Vis : 604 nm. PL : 626 nm (FWHM : 39,7 nm). RQ : 52%. Masse: 942 mg.

	Ajout (mmol)	UV-Vis	PL	FWHM (nm)
<i>Cœur CdSe</i>	-	596	608	33,3
<i>CdS</i>	0,56	598	609	31,1
<i>CdS</i>	1,1	600	611	31,1
<i>CdS</i>	1,68	601	614	31,7
<i>CdS</i>	1,92	602	615	32,2
<i>ZnS</i>	0,8	602,5	616	32,8
<i>ZnS</i>	3,84	603,3	617	31,7
<i>ZnS</i>	5,28	604	621	36,7
<i>ZnS</i>	7,04	604	626	39,7

Tableau VII-1 : Evolution des propriétés optiques des NCs au cours de la croissance d'une double coquille de CdS/ZnS sur des NCs de CdSe de 5 nm de diamètre

Croissance d'une double coquille de CdS(1,3 MCs)/ZnS(2,5 MCs) sur des NCs de CdSe de 4 nm

5 μmol de NCs dans 5 ml d'hexane sont placées avec 222 ml d'ODE et 222 ml d'oléylamine dans le réacteur. Le milieu est dégazé sous vide primaire (10^{-1} mbar, 30 minutes) afin d'enlever l'hexane puis remis sous argon. Le mélange est ensuite chauffé à 200°C. A cette température, la quantité correspondant à 1,3 MC de CdS est introduite en 30 minutes dans le réacteur au moyen d'un pousse-seringue : 0,62 mmol de Cd(EX)₂ dans 7,8 ml de TOP et 1,88 mmol de CdSt₂ dans 21,7 ml d'ODE. La température est alors augmentée jusqu'à 230°C et le milieu laissé à cette température pendant 10 minutes. Après cela, la quantité correspondant à environ 2,5 MCs de ZnS est introduite à 235°C en 45 minutes dans le milieu à l'aide d'un pousse-seringue : 2,5 mmol de Zn(EX)₂ dans 31 ml de TOP et 7,5 mmol de ZnSt₂ dans 98 ml d'ODE.

UV-Vis : 582 nm. PL : 592 nm (FWHM : 37,9 nm). RQ : 60%. Masse: 596 mg.

	Ajout (mmol)	UV-Vis	PL	FWHM (nm)
<i>Coeur CdSe</i>	-	556	573	29,2
<i>CdS</i>	0,8	546	558	37,5
<i>CdS</i>	1,25	544	556	37,5
<i>CdS</i>	1,7	550	562	34,6
<i>CdS</i>	2,5	558	572	33,3
<i>230°C</i>		564	578	32,5
<i>230°C 10min</i>		564	582	32,5
<i>ZnS</i>	0,8	570	585	35
<i>ZnS</i>	3,6	574	587	35,8
<i>ZnS</i>	5	574	590	37,1
<i>ZnS</i>	6,3	578	591	36,6
<i>ZnS</i>	8,2	580	592	36,6
<i>ZnS</i>	10	582	592	37,9

Tableau VII-2 : Evolution des propriétés optiques des NCs au cours de la croissance d'une double coquille de CdS/ZnS sur des NCs de CdSe de 4 nm de diamètre

Nanocristaux de $Cd_{1-x}Zn_xSe$

Synthèse de NCs de $Cd_{1-x}Zn_xSe$ avec une augmentation d'un facteur 40 par rapport au Chapitre IV

80 g d'ODE et 80 g d'oléylamine sont introduits dans le réacteur puis dégazés sous vide primaire (10^{-1} mbar, 15 minutes). Le montage est remis sous argon et 50 ml de TOP-Se 0,4 M sont placés dans le réacteur. Le milieu est ensuite chauffé à 320°C puis 1,2 mmol de CdSt₂ et 3,2 mmol de ZnSt₂ dans 80 ml de TOP sont injectées dans le milieu à l'aide de la pompe péristaltique. On laisse la température descendre à 310°C après l'injection et on la maintient à cette valeur pendant les 17 minutes que dure la réaction. Le chauffage est ensuite retiré afin de stopper la réaction. Une fois le milieu refroidi, 250 ml d'acétone et 200 ml d'EtOH sont ajoutés dans au milieu réactionnel afin de précipiter les NCs. Ils sont récupérés par filtration sur un fritté muni d'une vanne 3 voies (Figure VII-3) comme décrit dans le § VII.3.1.2.

UV-Vis : 570 nm. PL : 588 nm (FWHM : 49 nm). RQ : 64%. Rendement : 764 mg (80%).

Bibliographie

- [1] Li, J. J.; Wang, Y. A.; Guo, W.; Keay, J. C.; Mishima, T. D.; Johnson, M. B.; Peng, X. **Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals Using Air-Stable Reagents via Successive Ion Layer Adsorption and Reaction** *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(41), 12567-12575.
- [2] Zhong, X.; Feng, Y.; Zhang, Y. **Facile and Reproducible Synthesis of Red-Emitting CdSe Nanocrystals in Amine with Long-Term Fixation of Particle Size and Size Distribution** *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*(2), 526-531.
- [3] Lim, J.; Jun, S.; Jang, E.; Baik, H.; Kim, H.; Cho, J. **Preparation of Highly Luminescent Nanocrystals and Their Application to Light-Emitting Diodes** *Adv. Mater.* **2007**, *19*(15), 1927-1932.
- [4] Kim, J.I.; Lee, J-K. **Sub-kilogram-Scale One-Pot Synthesis of Highly Luminescent and Monodisperse Core/Shell Quantum Dots by the Successive Injection of Precursors** *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2077-2082.
- [5] Dai, Q.; Song, Y.; Li, D.; Chen, H.; Kan, S.; Zou, B.; Wang, Y.; Deng, Y.; Hou, Y.; Yu, S.; Chen, L.; Liu, B.; Zou, G. **Temperature Dependence of Band Gap in CdSe Nanocrystals** *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *439*(1-3), 65-68.
- [6] 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*(46), 9463-9475.
- [7] Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. **Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites** *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706-8715.
- [8] Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. **Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine-Trioctylphosphine Oxide-Trioctylphosphine Mixture** *Nano Lett.* **2001**, *1*(4), 207-211.
- [9] Wuister, S. F.; de Mello Donega, C.; Meijerink, A. **Influence of Thiol Capping on the Exciton Luminescence and Decay Kinetics of CdTe and CdSe Quantum Dots** *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*(45), 17393-17397.
- [10] Bullen, C.; Mulvaney, P. **The Effects of Chemisorption on the Luminescence of CdSe Quantum Dots** *Langmuir* **2006**, *22*(7), 3007-3013.
- [11] Munro, A. M.; Jen-La Plante, I.; Ng, M. S.; Ginger, D. S. **Quantitative Study of the Effects of Surface Ligand Concentration on CdSe Nanocrystal Photoluminescence** *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*(17), 6220-6227.

Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse a couvert le développement de la synthèse de différents types de nanocristaux fluorescents de semi-conducteurs II-VI et III-V en vue de leur production à plus grande échelle. Les principaux intérêts de ces NCs pour de nombreuses applications (marquage biologique, diodes électroluminescentes, etc.) sont : la possibilité d'ajuster leur couleur d'émission avec leur taille, leur rendement quantique de fluorescence élevé et leur stabilité. Nos études ont d'abord porté sur le système le plus connu, le CdSe, puis sur d'autres semi-conducteurs II-VI (CdS, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$) et III-V (InP).

Le système réactionnel choisi est basé sur la méthode d'injection rapide des précurseurs dans un solvant organique à température élevée. Cette approche permet de séparer temporellement la nucléation et la croissance des NCs, ce qui donne accès à de faibles dispersions en taille (<10%). Dans le but de l'augmentation de l'échelle de synthèse, les précurseurs et solvants ont été sélectionnés selon les critères de faible coût, disponibilité commerciale et facilité de manipulation (stabilité à l'air, toxicité).

Nous avons effectué un plan d'expériences avec la méthode de Taguchi afin de déterminer l'influence de différents facteurs (concentration en réactifs, nature du ligand, température, ...) sur la taille et la dispersion en taille des NCs de CdSe avec un minimum d'expériences. Ce plan nous a permis d'obtenir avec un faible nombre d'expériences 3 tailles de NCs de CdSe distinctes émettant dans l'orange-rouge. Nous avons aussi pu remarquer que la synthèse de NCs de CdSe plus petits que 3 nm n'est pas facile avec le système choisi.

Dans le but d'améliorer le rendement quantique de fluorescence des NCs de CdSe et d'augmenter leur stabilité, nous avons fait croître une coquille d'un semi-conducteur à gap plus grand à leur surface (CdS, ZnS). Afin d'éviter l'utilisation de réactifs pyrophoriques pour la croissance de coquille, nous avons développé de nouveaux précurseurs pour les coquilles de CdS et ZnS, l'éthylxanthate de cadmium et l'éthylxanthate de zinc. Ces précurseurs monomoléculaires sont stables à l'air, faciles à synthétiser, peu chers et se décomposent à des températures adaptées (environ 150°C) pour la croissance de coquilles. Les systèmes cœur/double coquille CdSe/ZnSe/ZnS et CdSe/CdS/ZnS obtenus ont des RQ compris entre 45 et 60%.

La synthèse de NCs de CdS a également été réalisée, menant à des NCs émettant dans le bleu (à 463 nm) avec un rendement quantique de 41%, le meilleur obtenu jusqu'à présent. L'approche a été adaptée à la synthèse de NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$, ceci constituant la première synthèse colloïdale de ce matériau sans utilisation de réactifs pyrophoriques. Les NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ permettent d'obtenir une fluorescence allant du bleu à l'orange en fonction de leur composition. Nous avons observé que la variation de la longueur d'onde d'émission en fonction de la

composition suit la tendance du matériau massif, avec un décalage de 320 meV pour des NCs de 4,3 nm de diamètre, dû au phénomène de confinement quantique. Nous avons obtenu des NCs émettant dans le vert à 531 nm avec un rendement quantique de 67%.

Un mélange dans certaines proportions des NCs émettant dans le bleu, le vert et le rouge a permis de générer de la lumière blanche stable dans le temps. L'incorporation de ce mélange dans du PMMA n'altère pas la couleur blanche.

La synthèse de NCs d'InP s'est avérée beaucoup plus délicate que celles de ses homologues II-VI. En effet, une faible variation dans les conditions de synthèse entraîne une dégradation complète des NCs obtenus. Nous avons réussi à obtenir 2 tailles de NCs avec des spectres d'émission bien séparés. Trois nouvelles méthodes ont été développées pour améliorer le faible rendement quantique de fluorescence des NCs cœurs. Premièrement, une coquille d'oxyde d'indium a été ajoutée à la surface des NCs cœurs, permettant d'atteindre des RQ de l'ordre de 5-10%. Deuxièmement, le traitement des NCs par le stéarate de zinc a engendré une légère décroissance de la taille des NCs ainsi qu'un accroissement important de leur RQ jusqu'à des valeurs de l'ordre de 30%. Troisièmement, une coquille d'un semi-conducteur à gap plus grand a été ajoutée à la surface des NCs. Deux types de systèmes ont été testés : InP/ZnS et InP/ZnSe/ZnS. Les NCs obtenus ont des RQ de luminescence généralement supérieurs à 30% et pouvant atteindre 75%. La stabilité des NCs cœur/coquille est fortement accrue par rapport aux NCs d'InP. L'échantillon le plus stable a été obtenu après croissance d'une coquille de ZnS.

Pour la synthèse de quantités plus importantes un montage permettant une injection automatisée des précurseurs dans un réacteur a été développé. Ceci a rendu possible la synthèse de NCs avec une augmentation de l'échelle d'un facteur 20 à 40 par rapport aux synthèses faites à l'échelle laboratoire. Des lots d'entre 2 et 3 grammes de trois tailles de NCs de CdSe ont été obtenus, sans dégradation des propriétés optiques par rapport à l'échelle laboratoire. Des doubles coquilles de CdS/ZnS ont été ajoutées à la surface des NCs de CdSe de 4 et 5 nm synthétisés, menant à des lots de l'ordre d'un gramme de NCs cœur/double coquille avec des RQ de luminescence respectivement de 60 et 52%. Un lot de 760 mg de NCs de $Cd_{1-x}Zn_xSe$ a également été produit.

La synthèse dans le réacteur peut facilement être adaptée à d'autres matériaux (par exemple InP ou $CuInS_2$), dont le développement est en cours au LEMOH. Ces matériaux pourraient être utilisés pour la génération de lumière blanche, et par la suite pour la fabrication de LEDs blanches à partir de nanocristaux sans Cd. Dans le but de l'utilisation des nanocristaux produits pour le marquage biologique ou pour le marquage d'objets, il faudrait étudier le transfert des nanocristaux dans l'eau. On peut également envisager de produire dans le réacteur des nanoparticules ayant des propriétés à la fois fluorescentes et magnétiques, intéressantes pour les applications biologiques.



CdS/ZnS

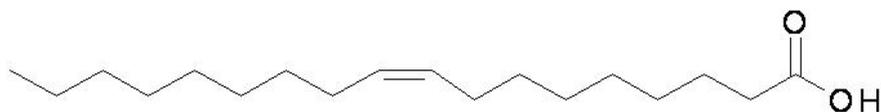
InP/ZnS

$Cd_{1-x}Zn_xSe/ZnS$

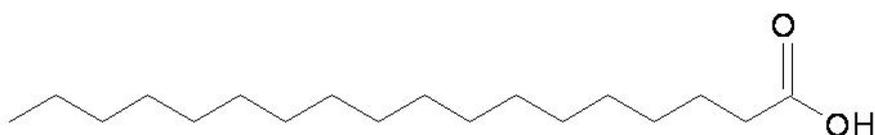
CdSe/CdS/ZnS

Glossaire

Acide oléique : principal acide carboxylique utilisé dans la littérature comme ligand pour la synthèse de NCs de semi-conducteurs en solvant non-coordinant.



Acide stéarique : acide carboxylique utilisé comme ligand pour la synthèse de NCs de semi-conducteurs. La seule différence avec l'acide oléique (cf Acide oléique) est l'absence de double liaison.



Alias : Deux facteurs ou interactions sont dits aliasés s'ils ne peuvent pas être déterminés indépendamment l'un de l'autre.

Bathochrome : Un déplacement bathochrome est un déplacement vers les grandes longueurs d'onde.

Effet d'un facteur à un niveau : variation de la réponse étudiée due au facteur seul, quand on passe du centre du domaine d'étude à ce niveau.

Facteur : variable sur laquelle l'expérimentateur peut agir, qui peut être continue ou discontinue.

Fluorescence : émission de lumière provoquée par l'absorption d'un flux incident (de lumière, d'un rayonnement électromagnétique X ou d'électrons) puis la désexcitation rapide des électrons des couches atomiques externes du corps luminescent, cette perte d'énergie se traduisant par l'émission d'une nouvelle radiation électromagnétique. Si sa longueur d'onde se situe dans la partie visible du spectre, il y a fluorescence.

Fonctionnalisation : dans une acception large, adaptation d'un objet chimique, physique ou biologique pour lui faire exécuter les fonctions recherchées. Dans le cas des NCs, la fonctionnalisation consiste en le changement du ligand de surface pour un autre ligand qui permet par exemple de changer la solubilité des NCs.

FWHM: Full Width at Half-Maximum en anglais, en français largeur à mi-hauteur. Ce terme désigne la largeur à mi-hauteur du pic d'émission qui est représentative de la dispersion en taille d'un échantillon de NCs.

HDA : hexadécylamine. Solvant coordonnant.



Hypsochrome : Un déplacement hypsochrome est un déplacement vers les faibles longueurs d'onde.

Interaction entre deux facteurs : Il y a interaction entre 2 facteurs lorsque l'effet d'un des facteurs dépend du niveau de l'autre facteur.

Ligand : toute molécule pouvant se lier à une autre, en particulier molécule organique capable de se lier à la surface des NCs et d'assurer ainsi la stabilité colloïdale.

Maturation d'Ostwald : dernière phase de la croissance cristalline qui a lieu quand il n'y a plus assez de précurseurs en solution pour permettre une croissance homogène. Au cours de cette phase, les petites particules se dissolvent au profit des grosses, ce qui a souvent pour conséquence une augmentation de la dispersion en taille.

Micelle : organisation sphérique de molécules comprenant une partie hydrophile et une partie hydrophobe. En milieu aqueux, l'organisation d'une micelle est telle que les parties hydrophiles se trouvent à l'extérieur et les parties hydrophobes au centre.

Monocouche: Une monocouche est composée de particules qui se trouvent côte-à-côte, avec aucune particule au-dessus des autres.

Monodisperse : Un échantillon est dit monodisperse si la distribution en taille des NCs qui le constituent est faible, typiquement inférieure à 10 %. Le contraire de monodisperse est polydisperse.

Nucléation : étape de formation des germes cristallins. Dans notre cas, la nucléation se produit quand la concentration en réactifs est supérieure au seuil de nucléation.

ODE: 1-octadécène. C'est le principal solvant non-coordinant.



Passivation : phénomène, naturel ou provoqué, de modification de la surface d'un matériau qui le rend capable de s'opposer à un processus actif. Par exemple, la couche de passivation (ligands organiques) qui entoure le cœur évite le transfert de

l'excitation (la paire électron-trou) vers des centres de recombinaison non radiative situés à l'interface avec le milieu extérieur.

Photoblanchiment (photobleaching) : trop forte exposition à la lumière excitatrice pouvant annihiler la fluorescence des NCs.

Plan complet : Un plan complet est un plan d'expériences qui permet le calcul des effets de tous les facteurs étudiés ainsi que de toutes les interactions d'ordre 2 entre ces facteurs. Par exemple, si on a 3 facteurs à étudier avec 2 niveaux chacun, le plan complet comportera $2^3 = 8$ expériences.

Plan fractionnaire : Un plan fractionnaire est un plan d'expériences à l'aide duquel on peut déterminer les effets des facteurs et les interactions souhaitées, sans avoir besoin de faire toutes les combinaisons possibles de facteurs. Ce type de plan possède un nombre réduit d'expériences, et mène à la détermination d'un nombre réduit de coefficients présélectionnés du modèle.

Pyrophorique : Un réactif pyrophorique s'enflamme spontanément au contact de l'air.

Rendement quantique de fluorescence : Rapport entre le nombre de photons absorbés et le nombre de photons émis. Il sert à quantifier l'efficacité de fluorescence.

Résolution d'un plan d'expériences : La résolution d'un plan d'expériences indique le degré de précision que l'on peut en attendre quant à la connaissance des effets principaux et des interactions. En effet, pour réduire le nombre d'essais, il faut perdre un peu d'information et la résolution d'un plan quantifie cette perte. Les interactions sont dites d'ordre n s'il s'agit de l'interaction de n effets de facteurs principaux. Généralement,

- un plan est de résolution II si certains effets principaux sont aliasés entre eux.
- un plan est de résolution III si certains effets principaux sont aliasés avec des interactions d'ordre 2.
- un plan est de résolution IV si certains effets principaux sont aliasés avec des interactions d'ordre 3.
- un plan est de résolution V si certains effets principaux sont aliasés avec des interactions d'ordre 4.

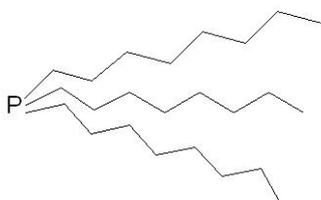
Plus haute est la résolution d'un plan, plus fine est l'information obtenue, mais aussi plus grand est le nombre d'essais.

Solvant coordinant : solvant qui joue également le rôle de ligand des NCs. Un solvant coordinant intervient lors de la nucléation et de la croissance des NCs car il a une forte interaction avec les précurseurs et les nanoparticules formées. Les plus utilisés sont l'oxyde de trioctylphosphine (cf TOPO) et l'hexadécylamine (cf HDA).

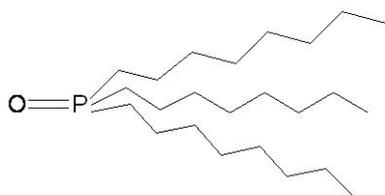
Solvant non-coordinant : Contrairement au solvant coordiant, le solvant non-coordinant ne joue pas le rôle de ligand des NCs. Quand on utilise ce type de solvant, la nucléation et la croissance sont influencées par la quantité de ligands présente dans le milieu réactionnel. Les solvants non-coordinants sont généralement des alcanes ou alcènes à longue chaîne, le plus répandu est le 1-octadécène (cf ODE).

Sursaturation : Le terme sursaturation réfère à une solution qui contient plus d'espèces dissoutes que ce qui pourrait être dissout par le solvant dans des circonstances normales. Il peut aussi faire référence à un composé en phase vapeur qui a une pression (partielle) plus importante que la pression de vapeur de ce composé.

TOP : trioctylphosphine.



TOPO: oxyde de trioctylphosphine. C'est le principal solvant coordiant utilisé.



Communications scientifiques

PUBLICATIONS

Myriam Protière, Peter Reiss **Facile synthesis of monodisperse ZnS capped CdS nanocrystals exhibiting efficient blue emission** *Nano. Res. Lett.* **2006**, 1, 62-67.

Myriam Protière, Peter Reiss **Highly Luminescent Cd_{1-x}Zn_xSe/ZnS Core/Shell Nanocrystals Emitting in the Blue-Green Spectral Range** *Small* **2007**, 3(3), 399-403.

Myriam Protière, Peter Reiss **Amine-induced growth of an In₂O₃ shell on colloidal InP nanocrystals** *Chem. Commun.* **2007**, 2417-2419.

Ung Thi Dieu Thuy, Nguyen Quang Liem, Do Xuan Thanh, Myriam Protière, Peter Reiss **Optical transitions in polarized CdSe, CdSe/ZnSe, and CdSe/CdS/ZnS quantum dots dispersed in various polar solvents** *Appl. Phys. Lett.* **2007** (accepté)

CONGRES

Myriam Protière, Peter Reiss, Olivier Renard **Optimisation d'une synthèse « verte » de nanocristaux de CdSe par la méthode des plans d'expériences** *Nanohybrides 2*, Autrans, France, 06-10 juin 2005.

Myriam Protière, Peter Reiss, Olivier Renard **Optimization of the « green-chemical » synthesis of core and core/shell semiconductor nanocrystals** *NaNaX 2*, Autrans, France, 07-10 janvier 2006.

Myriam Protière, Peter Reiss, Olivier Renard **Génération de lumière blanche à partir de nanocristaux rouges, verts et bleus** *Nanohybrides IV*, Furiani, France, 02-06 juin 2007.

Myriam Protière, Peter Reiss **Highly luminescent and photostable InP/ZnS core/shell nanocrystals** *American Chemical Society Fall Meeting*, Boston, Etats-Unis, 19-23 août 2007.

Synthèse de nanocristaux fluorescents de semi-conducteurs II-VI et III-V - Augmentation de l'échelle de synthèse

Ce travail de thèse concerne le développement de la synthèse de différents types de nanocristaux (NCs) fluorescents de semi-conducteurs II-VI et III-V en vue de leur production à plus grande échelle. Les principaux intérêts de ces NCs pour de nombreuses applications (marquage biologique, diodes électroluminescentes, etc.) sont la possibilité d'ajuster leur couleur d'émission avec leur taille, leur rendement quantique de fluorescence élevé et leur stabilité. Nos études ont d'abord porté sur le système le plus connu, le CdSe, puis sur d'autres semi-conducteurs II-VI (CdS, $Cd_{1-x}Zn_xSe$) et un composé III-V (InP).

Le système réactionnel choisi est basé sur la méthode d'injection rapide des précurseurs dans un solvant organique à température élevée. Dans le but de l'augmentation de l'échelle de synthèse, les précurseurs et solvants ont été sélectionnés selon les critères de faible coût, disponibilité commerciale et facilité de manipulation (stabilité à l'air, toxicité). Nous avons effectué un plan d'expériences avec la méthode de Taguchi afin de déterminer l'influence de différents facteurs (concentration en réactifs, nature du ligand, température, ...) sur la taille et la dispersion en taille des NCs avec un minimum d'expériences.

Pour l'utilisation de quantités plus importantes un montage permettant une injection automatisée des précurseurs dans un réacteur de 2 litres a été développé. Ceci a permis la synthèse de NCs de CdSe avec une augmentation de l'échelle d'un facteur 20. Nous avons ainsi obtenu des lots de plusieurs grammes de trois tailles distinctes de NCs de CdSe monodisperses.

Dans le but d'améliorer le rendement quantique de fluorescence des NCs et d'augmenter leur stabilité, nous avons fait croître une coquille d'un semi-conducteur à gap plus grand à leur surface. Afin d'éviter l'utilisation de réactifs pyrophoriques pour la croissance de coquille, nous avons développé de nouveaux précurseurs pour les coquilles de CdS et ZnS, l'éthylxanthate de cadmium et l'éthylxanthate de zinc. Ces précurseurs monomoléculaires sont stables à l'air, faciles à synthétiser, peu chers et se décomposent à des températures adaptées pour la croissance de coquilles. Les NCs obtenus à base de CdSe, de CdS, de $Cd_{1-x}Zn_xSe$ et d'InP présentaient des rendements quantiques de fluorescence entre 40 et 70%. Un mélange dans certaines proportions des NCs émettant dans le bleu, le vert et le rouge a permis de générer de la lumière blanche stable dans le temps.

Mots-clés : nanocristaux de semi-conducteurs, II-VI, III-V, croissance de coquille, augmentation d'échelle, éthylxanthate

Synthesis of II-VI and III-V fluorescent semiconductor nanocrystals – Scale-up of the synthesis

This work deals with the development of the synthesis of different types of II-VI and III-V fluorescent semiconductor nanocrystals (NCs), with the goal of the up-scale of the production. The main interests of these NCs for many applications (biological labelling, light-emitting devices, ...) are the possibility of adjusting their colour of emission with their size, their high fluorescence quantum yield and their stability. We first studied the most known system, CdSe, then other II-VI semiconductors (CdS, Cd_{1-x}Zn_xSe) and a III-V compound (InP).

The chosen system is based on the method of rapid injection of the precursors in an organic solvent at high temperature. With the aim of the up-scale of the synthesis, precursors and solvents were selected in order to be cheap, commercially available and easy to handle (air-stability, toxicity). We carried out a design of experiments to determine the influence of the different factors (concentration, nature of the ligand, temperature, ...) on the size and size dispersion of the NCs with a minimum of experiments.

For the upscale, equipment which permits an automatic injection of the precursors in a 2 litres reactor has been developed. The synthesis of CdSe NCs with a 20 up-scale factor is possible in this equipment. By this way we obtained batches of several grams of three distinct sizes of monodisperse NCs.

In order to improve the fluorescence quantum yield and the stability of the NCs, we added a shell of a wider band gap semiconductor on their surface. To avoid the use of pyrophoric reagents for the shell growth, we developed new precursors for CdS and ZnS shells: zinc ethylxanthate and cadmium ethylxanthate. These monomolecular precursors are air-stable, easy to synthesize, cheap and decompose at adapted temperatures for the shell growth. The obtained NCs with cores of CdSe, CdS, Cd_{1-x}Zn_xSe and InP had fluorescence quantum yields between 40 and 70 %. A mixture in precise proportions of blue, green and red-emitting NCs lead to stable white light generation.

Keywords: semiconductor nanocrystals, II-VI, III-V, shell growth, up-scale, ethylxanthate