



Nanocristaux luminescents de phosphures d'indium et de zinc: synthèse, enrobage et caractérisation

Héloïse Virieux

► To cite this version:

Héloïse Virieux. Nanocristaux luminescents de phosphures d'indium et de zinc: synthèse, enrobage et caractérisation. Chimie inorganique. INSA de Toulouse, 2013. Français. NNT: . tel-00933595

HAL Id: tel-00933595

<https://theses.hal.science/tel-00933595>

Submitted on 20 Jan 2014

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.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA de Toulouse)

Présentée et soutenue le 16/12/2013 par :

VIRIEUX HÉLOÏSE

**Nanocristaux luminescents de phosphures d'indium et de zinc:
synthèse, enrobage et caractérisation**

JURY

REISS PETER	Chercheur au CEA	Membre du Jury
SCHNEIDER RAPHAËL	Professeur des Universités	Membre du Jury
PIQUEMAL JEAN-YVES	Maître de Conférence	Membre du Jury
GUIRAUD PASCAL	Professeur des Universités	Membre du Jury
NAYRAL CÉLINE	Maître de Conférence	Membre du Jury
DELPECH FABIEN	Maître de Conférence	Membre du Jury
CHAUDRET BRUNO	Directeur de Recherche	Membre du Jury

École doctorale et spécialité :

SDM : Ecole doctorale Science de la Matière

Unité de Recherche :

Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets

Directeur(s) de Thèse :

CHAUDRET Bruno et NAYRAL Céline

Rapporteurs :

REISS Peter et SCHNEIDER Raphaël

Remerciements

Je tiens à remercier Messieurs Peter Reiss, Raphaël Schneider pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse de doctorat, Monsieur Jean-Yves Piquemal pour son examen précis et rigoureux de mon travail et Monsieur Pascal Guiraud pour sa présidence souriante du jury de thèse. Ils m'ont fait l'honneur de juger mon travail. Je leur exprime toute ma gratitude pour le temps consacré à la lecture de mon manuscrit et pour leur participation à la soutenance orale : je les remercie pour leurs questions pertinentes et leurs remarques constructives.

Toute ma reconnaissance va à Monsieur Bruno Chaudret pour avoir accepté d'être mon directeur de thèse durant ces trois ans. J'adresse mes plus sincères remerciements à Madame Céline Nayral et Monsieur Fabien Delpech pour leur encadrement attentif, empreint de patience et de professionnalisme. J'ai énormément bénéficié de leur soutien et de leurs connaissances. De plus, je tiens à les remercier pour les corrections méticuleuses apportées lors de l'écriture de ce manuscrit qui n'aurait pas vu le jour sans leur aide.

Je tiens également à remercier Monsieur Wilfried-Solo Ojo qui a passé beaucoup de temps à m'accompagner lors de l'apprentissage de la synthèse organo-métallique des nanoparticules et qui m'a fait profiter de toutes ses connaissances en chimie. Je suis aussi redevable à Monsieur Simon Cayez pour la formation sur l'utilisation des microscopes électroniques à transmission.

J'aimerais aussi remercier Yannick Coppel du Laboratoire de Chimie de Coordination pour l'aide apportée sur les caractérisations en résonance magnétique nucléaire du solide.

J'adresse également ma gratitude à Messieurs Hervé Martinez et Jean-Charles Dupin pour m'avoir permis de faire les mesures de spectroscopie photo-électronique par rayons X au sein de l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux à Pau. Je tiens particulièrement à remercier Mademoiselle Samantha Soulé pour m'avoir aidée à me familiariser avec l'instrument permettant les mesures, pour sa patience et pour sa gentillesse.

Un grand merci à toute l'équipe de chimie du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets et en particulier à Vinciane, Rym, Cécile, Virginie, Anaïs, Pierre, Marc, Damien, Xiao-Jian, Angélique, Ophélie et Arnaud qui ont contribué et contribuent fortement à la très bonne ambiance qui règne au sein du LPCNO. Je tiens à les remercier chaleureusement pour leur amitié, leur aide et leur soutien. Je n'aurais pas pu espérer meilleur environnement de travail pendant ces trois ans.

Je prends aussi l'opportunité de remercier chaudement mes parents, Sylviane et Jean, qui m'ont soutenue tout le long de cette thèse. Je remercie aussi très fortement Hadrien pour son support constant, sa compréhension et sa patience. Sans lui, la concrétisation de cette thèse aurait été beaucoup plus difficile.

Table des matières

Abréviations	9
Introduction générale	11
I État de l'art sur les nanocristaux semi-conducteurs d'InP	15
I.A Les nanocristaux semi-conducteurs	16
I.A.1 Généralités sur les nanocristaux	16
I.A.2 Structure électronique	17
I.A.3 Propriétés optiques	20
I.B Méthodes de synthèse des nanocristaux d'InP et d'InP/ ZnS	22
I.B.1 Méthodes de synthèse en solution	22
I.B.2 Passivation des nanocristaux d'InP	36
I.C Applications	44
I.C.1 Applications électroniques et optoélectroniques	44
I.C.2 Applications biologiques	46
I.D Conclusion	48
Bibliographie	49
II Synthèse de nanoparticules d'InP et d'InP/ZnS à partir des carboxylates d'indium	53
II.A Introduction	54
II.B Étude des nanoparticules d'InP	54
II.B.1 Synthèse et caractérisations préliminaires	54
II.B.2 Caractérisation fine	57
II.C Étude des objets cœur/coquille InP/ZnS	62
II.C.1 Synthèse et caractérisations préliminaires	62
II.C.2 Caractérisation fine	64
II.C.3 Mécanisme de l'oxydation lors de la synthèse de l'enrobage par ZnS	69
II.C.4 Caractérisation de la sphère de coordination	73
II.D Conclusion	76
Bibliographie	77
III Synthèse de nanoparticules d'InP et d'InP/ZnS à partir d'amidinate d'indium	79
III.A Introduction	81
III.B Système à partir d'amidinate d'indium/acide palmitique/hexadécylamine : 1/3/1	82
III.B.1 Synthèse et caractérisations des nanoparticules d'InP	82
III.B.2 Étude de l'enrobage par ZnS	88

III.C Étude des ratios des ligands	103
III.C.1 Système à partir d'amidinate d'indium/acide palmitique/ hexadécylamine : 1/0/3	103
III.C.2 Système à partir d'amidinate d'indium/acide palmitique/ hexadécylamine : 1/1/3	113
III.C.3 Système à partir d'amidinate d'indium/acide palmitique/ hexadécylamine : 1/2/2	116
III.D Synthèses sous dihydrogène : Système à partir d'amidinate d'indium/acide palmitique/hexadécylamine : 1/3/1	123
III.D.1 Synthèse sous dihydrogène à 150 ° C	123
III.D.2 Synthèse sous dihydrogène à 230 ° C	125
III.D.3 Essai de croissance sous dihydrogène	138
III.D.4 Étude du système de ligands	139
III.E Conclusion	142
Bibliographie	144
IV Synthèse de nanoparticules semi-conductrices de Zn₃P₂	145
IV.A Introduction	146
IV.B Synthèses préliminaires et caractérisations	147
IV.C Synthèse sans ajout de ligand supplémentaire : étude des paramètres	161
IV.C.1 Température et solvant	161
IV.C.2 Température et durée	163
IV.C.3 Précurseur de zinc formé <i>in situ</i>	164
IV.C.4 Ratio des précurseurs	165
IV.C.5 Synthèse sous dihydrogène et montée en température	166
IV.D Essais préliminaires de stabilisation et d'enrobage par ZnS	168
IV.D.1 Enrobage par une couche de ZnS	168
IV.D.2 Stabilisation par échange de ligand	173
IV.E Conclusion	175
Bibliographie	177
Conclusion générale	179
Partie expérimentale	183
A Généralités	186
A.1 Conditionnement de la verrerie	186
A.2 Origine des réactifs de synthèse	186
B Techniques de caractérisation	188
B.1 Microscopie électronique à transmission	188
B.2 Diffraction des rayons X	188
B.3 Spectroscopie photo-électronique X (XPS)	188
B.4 Mesures optiques	189
B.5 Résonance magnétique nucléaire	190
B.6 Infrarouge	191
C Détermination du diamètre des nanoparticules et dispersion en taille	191
C.1 Extrapolation du pic excitonique	191
C.2 Statistiques en microscopie électronique à transmission	192

D	Expériences du chapitre II : Synthèse de nanoparticules d'InP et d'InP/ZnS à partir des carboxylates d'indium	192
D.1	Synthèse de nanoparticules d'InP à partir des carboxylates d'indium dans l'octadécène	192
D.2	Synthèse des objets cœur/coquille InP/ZnS	193
E	Expériences du chapitre III : Synthèse de nanoparticules d'InP et d'InP/ZnS à partir d'amidinate d'indium	196
E.1	Système à partir d'amidinate d'indium/acide palmitique/ hexadécylamine : 1/3/1	196
E.2	Étude de l'enrobage par ZnS	197
E.3	Étude des ratios des ligands	201
E.4	Synthèses sous dihydrogène : Système à partir d'amidinate d'indium/acide palmitique/hexadécylamine : 1/3/1	209
F	Expérience du Chapitre IV : Synthèse de nanoparticules semi-conductrices de Zn_3P_2	213
F.1	Synthèses préliminaires	213
F.2	Synthèse sans ajout de ligand supplémentaire	214
F.3	Essais préliminaires de stabilisation et d'enrobage par du sulfure de zinc	215
F.4	Stabilisation par échange de ligands	216
	Bibliographie	218

Abréviations

NC : Nanocrystal

NP : Nanoparticule

BV : Bande de valence

BC : Bande de conduction

RQ : Rendement Quantique

PL : Photoluminescence

LMH : Largeur à mi-hauteur

UV : Ultra-Violet

MET(HR) : Microscope électronique à transmission (haute résolution)

DRX : Diffraction des rayons X

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy

RMN : Résonance magnétique nucléaire

MAS : Magical Angle Spinning

CP : Cross-Polarization

HP-dec : High-Power Decoupling

DOSY : Diffusion Ordered Spectroscopy

IR : Infra-Rouge

TOP : Trioctylphosphine

TOPO : Oxyde de trioctylphosphine

ODE : Octadéc-1-ène

THF : Tétrahydrofurane

HF : Acide fluorhydrique

AP : Acide palmitique

AM : Acide myristique

OA, OAm : Octylamine

HDA : Hexadécylamine

DDA : Dodécylamine

TMS : Triméthylsilyl

Introduction générale

Les nanocristaux semi-conducteurs (appelés aussi *quantum dots*), de par leur propriétés optiques et électroniques originales dépendantes de leur taille, répondent à différents enjeux de développements actuels, que ce soit dans le domaine de l'énergie (photovoltaïque), de l'optoélectronique (LEDs) ou de la médecine (marqueurs luminescents).

Les nanoparticules luminescentes qui ont été les plus étudiées ces dernières décennies sont composées de matériaux de type II-VI ou IV-VI (alliages d'éléments des groupes 12 et 16, ou 14 et 16) comme CdS, CdSe, CdTe, ou PbS, PbSe, PbTe. L'impact environnemental très négatif de ces éléments a alors dynamisé la recherche de matériaux alternatifs.

Parmi les matériaux envisageables, le phosphore d'indium (semi-conducteur de type III-V) est particulièrement prometteur en raison de la faible toxicité intrinsèque de ses éléments constitutifs et de la large fenêtre de longueurs d'onde accessible. Dans la dernière décennie, la synthèse de nanocristaux d'InP a fait l'objet d'un essor considérable. Toutefois, un défi reste à relever pour contrôler la synthèse de ces objets (notamment leur croissance) et atteindre ainsi les longueurs d'onde d'émission souhaitées, dans la gamme située entre 700-900 nm (notamment pour les applications *in vivo*). Plus récemment, un autre matériau de type II-V, le phosphore de zinc, a attiré notre attention. En effet, Zn_3P_2 allie à la fois le respect de l'environnement (faible toxicité intrinsèque) et un faible coût (ressources naturelles abondantes), pourtant très peu de travaux lui ont été consacrés jusqu'alors.

Ce travail s'inscrit dans la continuité de la thèse d'Arnaud Cros-Gagneux réalisée dans l'équipe (soutenue en mars 2011) et s'insère dans un projet de recherche plus large sur la nano-oncologie. En effet, le Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets est engagé depuis sa création en 2007 dans cette thématique, fédérant des équipes toulousaines de chimistes, de physiciens, de biologistes et de médecins autour de l'usage de nanoparticules magnétiques et/ou luminescentes dans des applications de diagnostic et traitement du cancer. Dans ce contexte, nous nous intéressons

dans ce travail de thèse à la synthèse de nanocristaux luminescents (InP et Zn_3P_2) visant la fenêtre de longueurs d'onde requise pour des applications de détection *in vivo*.

Au sein de l'équipe, les méthodes de synthèses développées sont basées sur la décomposition en solution de précurseurs organométalliques, en présence de ligands stabilisants et en conditions douces (en pression et en température). La force de cette approche est d'offrir la possibilité d'un meilleur contrôle de la nucléation et de la croissance des nano-objets pour obtenir des tailles, des morphologies et des états de surface contrôlés.

Dans le cadre de cette thèse, les acquis de l'équipe sont utilisés pour répondre à la fois à un objectif de compréhension des mécanismes de synthèse, qui est la clé pour expliquer les phénomènes d'inhibition de croissance dans les protocoles usuels de synthèse de nanocristaux d'InP mais également à l'objectif de développer des voies de synthèse inédites pour préparer des nanocristaux d'InP et de Zn_3P_2 .

Le premier chapitre est une introduction bibliographique sur les nanoparticules semi-conductrices luminescentes en commençant par un bref aperçu sur les propriétés générales de ces nano-objets. Puis, l'état de l'art sur la synthèse des nanocristaux d'InP et leur enrobage par ZnS est présenté. Cet enrobage est effectué en vue de la protection des nanocristaux et de l'amélioration des propriétés optiques pour des objectifs applicatifs.

Le deuxième chapitre porte sur la caractérisation fine, en couplant analyses RMN et XPS, de nanocristaux d'InP et d'InP/ZnS, formés à partir de carboxylates d'indium dans l'octadécène à haute température (280 ° C) puis enrobés à partir de carboxylates de zinc et de soufre élémentaire. Ce travail vient en complément d'une première étude (thèse d'Arnaud Cros-Gagneux) réalisée uniquement sur le cœur d'InP. L'ensemble des analyses permettra d'identifier la composition des particules qui présentent une structure complexe, cœur/multicouches et de mettre en évidence l'existence de réactions secondaires se produisant lors de la synthèse du cœur d'InP mais aussi lors de celle de la coquille ZnS. Ces réactions parasites, loin d'être anodines, ont pour conséquence des phénomènes d'oxydation à l'interface InP/ZnS et impactent donc la croissance des objets mais aussi leurs propriétés optiques.

Pour éviter les conditions oxydantes inhérentes à l'utilisation de précurseurs de type carboxylates à haute température, nous explorons dans le troisième chapitre une nouvelle voie de synthèse des nanocristaux d'InP à basse température (150 ° C) dans le mésitylène à partir du précurseur, l'amidinate d'indium ($\text{In}(\text{iPr}_2\text{Am})_3$). La caractérisation (RMN et XPS) des NPs ainsi formées et

de leur milieu réactionnel montrera que, même à température plus modérée (150 ° C), des réactions parasites entre les ligands induisent ici encore des conditions oxydantes. Nous tenterons de mieux comprendre et maîtriser ces phénomènes en étudiant l'effet du ratio de ligands AP/HDA choisi puis celui d'une atmosphère réductrice d'H₂ pendant la synthèse. Cette dernière voie s'avèrera la plus intéressante et prometteuse en termes de possibilités de croissance des objets mais aussi en termes de qualité des propriétés optiques.

Finalement, pour le quatrième chapitre, la synthèse d'un nouveau matériau Zn₃P₂ est développée, après une courte introduction bibliographique sur les rares protocoles de synthèse en solution décrits pour ces nano-objets. Nos travaux ouvrent une voie vers de nouveaux protocoles de synthèse, en solution, à des températures basse (<250 ° C). Dans une première approche, la synthèse de NPs de Zn₃P₂ à partir de diacétate dioctylamine de zinc et de P(TMS)₃ à 150 ° C sous argon sera exposée et la problématique de l'instabilité colloïdale de ces objets sera traitée, via des échanges de ligands ou la formation d'une coquille de ZnS. Enfin, les résultats préliminaires concernant une seconde approche prometteuse sous atmosphère d'H₂ seront présentés.

Dans la partie Annexe se trouve une description des produits, des solvants utilisés, des techniques de caractérisations et les différentes synthèses menées au cours de cette thèse.

Chapitre I

État de l'art sur les nanocristaux semi-conducteurs d'InP

Sommaire

I.A	Les nanocristaux semi-conducteurs	16
I.A.1	Généralités sur les nanocristaux	16
I.A.2	Structure électronique	17
I.A.2.1	Diagramme énergétique du nanocristal semi-conducteur	17
I.A.2.2	Propriétés de surface et structure cœur/coquille	18
I.A.3	Propriétés optiques	20
I.A.3.1	Absorption	20
I.A.3.2	Luminescence	20
I.A.3.3	Rendement quantique	21
I.B	Méthodes de synthèse des nanocristaux d'InP et d'InP/ ZnS	22
I.B.1	Méthodes de synthèse en solution	22
I.B.1.1	Synthèses des nanocristaux d'InP en milieu aqueux	24
I.B.1.2	Synthèses des nanocristaux d'InP en solvant coordonnant	24
I.B.1.2.1	Mélange trioctylphosphine/oxyde de trioctylphosphine	24
I.B.1.2.2	Autres solvants coordonnants	28
I.B.1.2.3	Précurseurs de phosphore en milieu coordonnant	28
I.B.1.3	Synthèses en solvant non-coordonnant	29
I.B.1.3.1	L'octadécène	29
I.B.1.3.2	Précurseurs de phosphore en milieu non-coordonnant	32
I.B.1.3.3	Autres solvants	34
I.B.1.4	Autres types de synthèse	35
I.B.1.4.1	Chauffage par micro-ondes	35
I.B.1.4.2	Utilisation des ultra-sons	35
I.B.1.4.3	Réacteur micro-fluidique	35
I.B.2	Passivation des nanocristaux d'InP	36
I.B.2.1	Décapage ou passivation à l'acide fluorhydrique	37
I.B.2.2	Synthèse d'une coquille : InP/In ₂ O ₃	38

I.B.2.3	Synthèse d'une coquille : InP/ZnS	38
I.B.2.3.1	En solvant coordonnant	39
I.B.2.3.2	En solvant non-coordonnant	40
I.C	Applications	44
I.C.1	Applications électroniques et optoélectroniques	44
I.C.2	Applications biologiques	46
I.D	Conclusion	48
	Bibliographie	49

I.A Les nanocristaux semi-conducteurs

I.A.1 Généralités sur les nanocristaux

Les nanocristaux (NCx), sont des objets dont au moins l'une des dimensions est comprise entre 1 et 100 nm. Ce sont des assemblages de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes. Les NCx ont des propriétés physiques et chimiques originales dépendant de leur taille et qui ne sont donc pas obtenues avec les matériaux massifs correspondants [1]. Ces changements proviennent de deux effets. En premier lieu, le ratio surface/volume augmente lorsque la taille des objets diminue et en deuxième lieu, les propriétés intrinsèques du cœur subissent les effets du confinement quantique [2]. Le premier effet dépend des atomes situés sur les faces, les arêtes ou les sommets des objets qui ont des environnements différents des atomes de cœur, conséquence de leur sous-coordination et des contraintes imposées par la forme de l'objet. Le deuxième effet provient du fait qu'au-dessous d'une certaine dimension les propriétés de l'objet dépendent de la dimension du cœur de la particule [3]. Ces deux phénomènes vont jouer sur les propriétés structurales. L'augmentation du nombre d'atomes en surface et la petite taille de la particule induisent des contraintes pouvant engendrer une modification des paramètres de maille par rapport au matériau massif [3]. Ces effets vont aussi avoir un impact sur les propriétés physico-chimiques comme la température de fusion qui décroît avec la taille des particules [2]. En dernier lieu, ces effets vont jouer sur les propriétés physiques, qu'elles soient électriques, magnétiques ou encore optiques [2, 3].

Les NCx colloïdaux sont constitués d'un cœur inorganique entouré de ligands (ou surfactants). Ces derniers possèdent une tête polaire liée à la surface des NCx et une queue apolaire. Ces ligands permettent de stabiliser les NCx, d'éviter leur coalescence. Ils vont jouer un rôle lors de la nucléation et de la croissance des NCx en contrôlant la vitesse de croissance, la morphologie des particules et la distribution de taille. De plus, ils vont influencer les propriétés électroniques et optiques des NCx [4]. Les ligands peuvent être aussi choisis pour agir sur la réactivité chimique

des NCx et l'auto-assemblage de ces derniers [5].

Cette dépendance en taille des propriétés des NCx et le fait qu'il est possible de contrôler leurs dimensions, vont permettre, en particulier, de jouer sur les propriétés électroniques.

I.A.2 Structure électronique

I.A.2.1 Diagramme énergétique du nanocristal semi-conducteur

Le comportement des matériaux massifs conducteurs, semi-conducteurs et isolants est décrit par la théorie des bandes. Ce modèle stipule qu'un électron dans un matériau pourra prendre diverses valeurs énergétiques regroupées en bandes permises séparées entre elles par des niveaux d'énergie non permis regroupés en bandes interdites. Parmi les bandes permises, deux d'entre elles jouent un rôle bien particulier. La bande de valence (BV) est la bande permise la plus haute en énergie complètement remplie d'électrons et la bande de conduction (BC) est la bande permise la plus basse en énergie vide ou partiellement remplie d'électrons. Dans un semi-conducteur massif, un électron (e^-) de la BV peut être excité avec une énergie appropriée et atteindre la BC, un trou (h^+) apparaît dans la BV et la paire e^-h^+ est appelée un exciton [6].

Les NCx semi-conducteurs présentent des caractéristiques intermédiaires entre l'atome et le solide massif. Le diagramme énergétique d'un atome est composé de niveaux énergétiques discrets, tandis que celui du matériau massif est composé de bandes d'énergie continues. Le diagramme d'un NC est alors constitué de bandes de niveaux d'énergies discrets proches (fig. I.1) [1, 6].

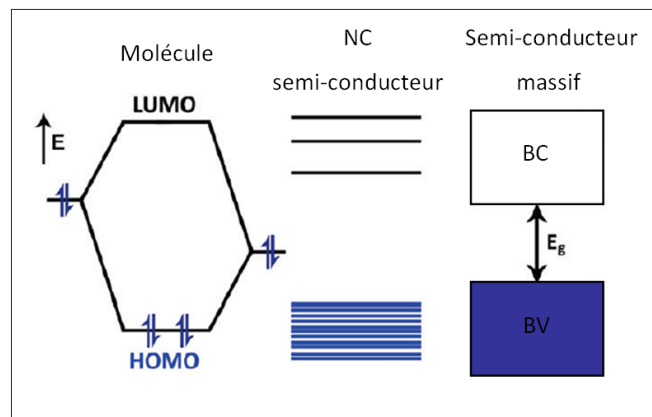


Figure I.1 – Diagrammes énergétiques d'une molécule, d'un NC semi-conducteur et du matériau massif semi-conducteur. HOMO est l'orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie, et LUMO est l'orbitale moléculaire vacante la plus basse en énergie

En fonction de la taille, il devient alors possible de faire varier la largeur de la bande d'énergie

interdite (nommée "gap", qui signifie "intervalle" en anglais) de valeur E_g , qui se situe entre la BV et la BC. E_g peut se définir en première approximation avec l'équation déterminée par L.E. Brus en 1986 (équ. I.1) [6] :

$$E_g \approx E_g^{massif} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1,8e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r r} \quad (\text{I.1})$$

E_g^{massif} est la valeur de la bande interdite du matériau massif (en eV). Le deuxième terme de l'équation correspond à l'effet du confinement quantique calculé pour un puits de potentiel sphérique dans lequel sont confinés un électron de masse effective m_e et un trou de masse effective m_h (en kg). $\hbar$ est la constante de Planck réduite qui vaut $1,0546 \times 10^{-34}$ J.s et r est le rayon de la particule. Le troisième terme présente l'attraction coulombienne exercée entre le trou et l'électron. ϵ_r est la permittivité diélectrique statique du matériau relative à celle du vide ϵ_0 ($8,854 \times 10^{-12}$ F/m).

Le confinement quantique entraîne une augmentation du gap lorsque le rayon diminue et varie d'autant plus quand celui-ci est faible (car en $\frac{1}{r^2}$). Le domaine de cette forte évolution peut être caractérisé par le rayon de Bohr qui est la distance entre l'électron et le trou et qui est déterminé avec l'équation I.2 [7] :

$$r_B = \frac{\hbar^2 \epsilon_r}{e^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] \quad (\text{I.2})$$

Il est alors possible d'introduire ce rayon dans l'équation exprimant l'énergie du gap (équ. I.3) :

$$E_g \approx E_g^{massif} + \frac{e^2}{\epsilon_r r} \left[\frac{\hbar \pi^2 r_B}{2r} - \frac{1,8}{\epsilon_0} \right] \Rightarrow E_g \approx E_g^{massif} + \frac{2,6}{\epsilon_r r(nm)} \left[2,74 \frac{r_B(nm)}{r(nm)} - 1 \right] \quad (\text{I.3})$$

I.A.2.2 Propriétés de surface et structure cœur/coquille

Les effets de surface ont des conséquences sur les propriétés électroniques. Les NCx possèdent en surface des défauts (dans la structure cristalline et de par la présence d'atomes sous-coordinés à la surface). Ces défauts induisent la présence de nouveaux niveaux d'énergie dans le diagramme. Ces niveaux peuvent être compris entre la BV et la BC. Ils piègent les porteurs de charges (soit l'électron, soit le trou) donnant lieu à des recombinaisons radiatives et non radiatives (fig. I.2) [6].

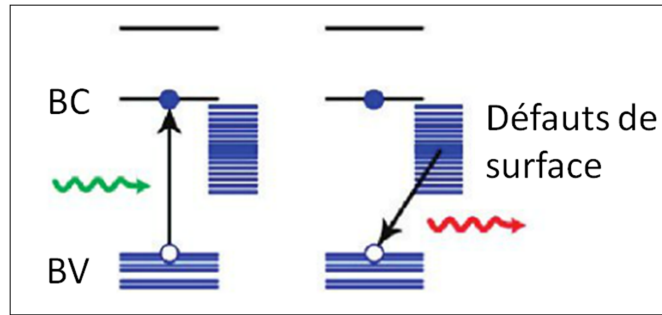


Figure I.2 – Diagramme énergétique en présence des états intermédiaires induits par les défauts de surface [6]

Ces recombinaisons vont diminuer le rendement quantique (RQ), qui correspond au rapport du nombre de photons émis sur celui des photons absorbés. Les ligands peuvent parfois diminuer le nombre de défauts (sous-coordination) et assurer une passivation de la surface [8], ils n'apportent aucune protection du cœur vis-à-vis de l'oxydation [9]. L'enrobage du NC par une coquille inorganique va éliminer les liaisons pendantes et les défauts de la cristallinité qui piègent les porteurs de charge et empêchent les recombinaisons radiatives. L'enrobage permet aussi la protection du cœur cristallin de l'oxydation et augmente la photostabilité [10].

Au niveau cristallographique, il est plus avantageux que le matériau du cœur et le matériau de la coquille présentent des structures cristallographiques similaires pour éviter des problèmes de contraintes (fig. I.3) [6]. Sinon, la croissance d'une coquille inorganique entraînera des défauts à l'interface ou dans la coquille, qui, à leur tour, diminueront le RQ. La croissance de la coquille est alors délicate à réaliser car il semble que si la coquille est trop fine, la passivation du cœur sera insuffisante, si elle est trop épaisse, la contrainte engendrera un RQ diminué dû aux défauts cristallins créés [10].

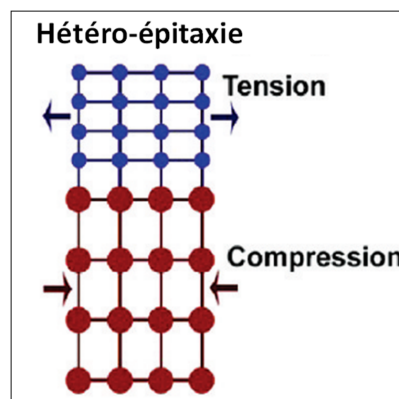


Figure I.3 – Schématisation de l'effet d'une croissance épitaxiale de la couche inorganique sur le cœur cristallin [6]

La croissance d'une coquille inorganique sur le cœur des NCx va permettre en particulier

d'améliorer les propriétés optiques du cœur.

I.A.3 Propriétés optiques

I.A.3.1 Absorption

L'absorption d'un photon a lieu s'il possède une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite ($h\nu \geq E_g$) et va se traduire par l'excitation d'un électron de la BV vers la BC (fig. I.4a). Le spectre d'absorption révèle un maximum bien défini correspondant à la transition optique du premier état excitonique. La position dépend de la largeur de la bande interdite. La forme et la largeur du pic dépendent de la distribution de taille des NCx. Un échantillon polydisperse présentera un épaulement aux alentours de la longueur d'onde de la transition excitonique [11] (fig. I.4b).

I.A.3.2 Luminescence

Après avoir absorbé l'énergie du photon, la désexcitation de l'électron s'effectue par une recombinaison radiative qui va se traduire par une raie étroite et symétrique sur le spectre de photoluminescence (PL). Cette réponse en luminescence possède une énergie équivalente à la bande interdite (fig. I.4a).

La relation qui existe entre l'énergie du gap et la longueur d'onde émise visible sur le spectre de PL (fig. I.4b) est décrite par l'équation I.4 :

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{I.4})$$

h représente la constante de Planck ($6,626.10^{-34}$ J.s) et c la célérité de la lumière (3.10^8 m/s)

Si l'énergie absorbée est supérieure au gap, il existe une perte d'énergie de l'électron entre le moment de son excitation et de sa relaxation. Cette perte a lieu sous forme de chaleur ou sous forme de vibration. Cette différence visible entre le spectre d'absorption et le spectre de PL s'appelle le déplacement de Stokes [12].

Concernant les défauts de surface, il a été expliqué dans le paragraphe précédent que ceux-ci créaient des niveaux d'énergies intermédiaires. Le chemin de désexcitation radiative sera alors plus faible et par conséquent il sera possible de voir un signal dû à ces défauts de surface à de plus

hautes longueurs d'onde (éq. I.4). Il faut tenir compte du fait que ce signal varie selon l'échantillon car ces défauts sont difficiles à contrôler.

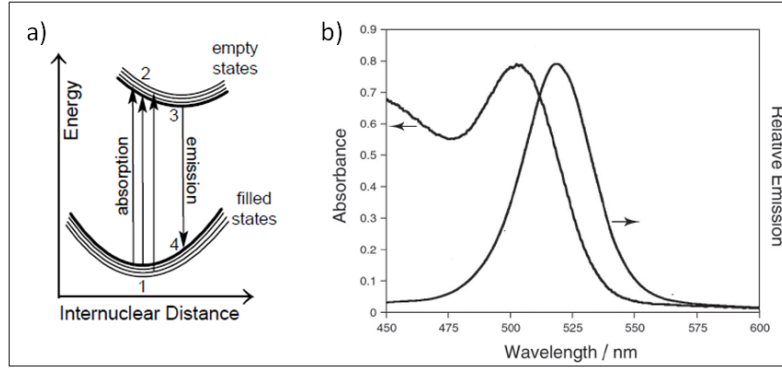


Figure I.4 – a) Diagramme énergétique d'un NC, b) Spectres d'absorption et de PL [13]

I.A.3.3 Rendement quantique

Le rendement quantique de luminescence (RQ) est la probabilité d'émission d'un photon par luminescence après absorption d'un photon d'énergie supérieure (éq. I.5).

$$RQ = \frac{I_{\text{émise}}}{I_{\text{absorbée}}} \quad (\text{I.5})$$

Comme vu précédemment, pour la réponse en luminescence, les défauts de surface engendrent des recombinaisons non-radiatives à de plus hautes longueurs d'onde. Ce phénomène diminue le rendement quantique, c'est pour cela qu'il est nécessaire d'éliminer ces défauts. Il est intéressant de recouvrir la surface d'une coquille de matériau semi-conducteur à gap supérieur pour éviter l'apparition de niveaux d'énergie à l'intérieur du gap du cœur cristallin (fig. I.5) [10].

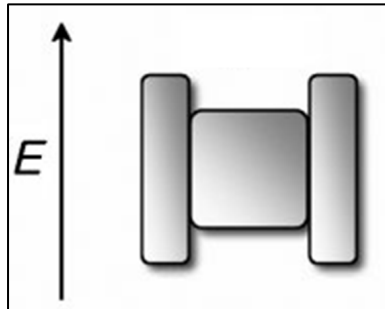


Figure I.5 – Schéma du gap du cœur et du gap plus large de la coquille [10]

La mesure du rendement quantique se base sur le travail publié en 1971 par J.N. Demas and G.A. Crosby [14]. Cette méthode s'appuie sur un étalonnage réalisé à partir de solutions de références émettant dans la gamme de longueurs d'onde étudiée. Ces solutions de référence doivent

rester stables pour le temps de la mesure. De plus, il est nécessaire que les solutions comportant les NCx ne présentent pas de concentrations trop élevées qui peuvent conduire à des réabsorptions, des réémissions et des extinctions. Le respect de ces paramètres rend généralement la mesure difficile et fastidieuse. Le développement de la mesure du RQ à l'aide d'une sphère d'intégration est une alternative intéressante. L'intérieur de la sphère est généralement revêtu d'une peinture qui possède un facteur de réflexion diffuse proche de 1 dans toutes les directions. Une sphère conserve alors l'information de la luminescence émise dans toutes les directions [15]. Cela permet donc d'obtenir des rendements quantiques [16].

En résumé, il est possible de jouer sur les propriétés électroniques et optiques en faisant varier la taille du NC et en l'enrobant. Dans ce but, différentes méthodes de synthèse ont été mises en place, qui seront détaillées dans la suite de ce chapitre.

I.B Méthodes de synthèse des nanocristaux d'InP et d'InP/ZnS

Deux approches existent pour la synthèse des NCx, les voies physiques qui regroupent en général les techniques par lithographie [17] ou par épitaxie par jet moléculaire [18] et les voies chimiques. Les principaux avantages des techniques physiques sont la haute pureté des NCx réalisés ou leur positionnement précis sur les supports. Toutefois, ces techniques sont lourdes à mettre en place avec des conditions extrêmes (de température et de pression) et un coût élevé. L'approche chimique, quant à elle, repose sur la synthèse en solution et peut-être utilisée pour accéder à des NCx monodisperses, de taille et de forme contrôlées avec un coût inférieur et des conditions plus douces. Pour la suite du chapitre, les rappels bibliographiques seront focalisés sur cette deuxième voie.

I.B.1 Méthodes de synthèse en solution

Les méthodes de synthèse en solution consistent à décomposer les précurseurs inorganiques en présence de ligands, dans un solvant. Après décomposition des précurseurs inorganiques, intervient l'étape de nucléation, les atomes vont s'assembler entre eux pour former des nucléi (ou des clusters). Ces assemblages vont ensuite former des objets plus gros lors de l'étape de croissance par ajout d'atomes ou par coalescence. Une nucléation rapide suivie d'une croissance lente est la meilleure technique pour obtenir des objets cristallins monodisperses car une nucléation continue engendre une grande polydispersité [19]. La présence des ligands permet d'influencer ces deux étapes et

aussi d'éviter que ces objets ne coalescent entre eux pour former des grains microscopiques. Ces ligands sont souvent des amines, des acides carboxyliques, des thiols ou des phosphines constitués d'une tête polaire et d'une ou plusieurs chaînes alkyles [4]. Le contrôle des paramètres comme la température, la concentration, la durée, le solvant, les types de précurseurs et les stabilisants permet d'influencer ces deux étapes de nucléation, de croissance et donc *in fine* les caractéristiques des nano-objets.

Les premières synthèses colloïdales de NCx de phosphure d'indium (InP) ont eu lieu entre 1990 et 1991. Sur le modèle des synthèses des NCx semi-conducteurs de type III-V tel GaAs ou GaP [20], Uchida et al. en 1990 [21] élaborent une synthèse de NCx d'InP dans des cages zéolithes, la mordenite. Les précurseurs utilisés sont le nitrate d'indium ($\text{In}(\text{NO}_3)_3$) et la phosphine PH_3 . Les lavages à l'eau déionisée suivis de centrifugations permettent d'éliminer NO_3^- et In^{3+} est piégé dans les cages. Les cages zéolithes sont ensuite mises sous un flux de gaz de phosphine (PH_3). La technique de caractérisation utilisée est la spectroscopie photo-acoustique. Une excitation lumineuse est réalisée et la réponse est reçue en signal acoustique. Les auteurs obtiennent une valeur E_g de 2,2 eV qui avec l'équation I.4 donne une longueur d'onde de 560 nm.

Dans un deuxième temps, en s'appuyant sur le principe de la synthèse de déhalosilylation de Well (fig. I.6) [22], T. Douglas et K.H. Theopold en 1991 [23] utilisent un complexe qu'ils ont synthétisé, le chlorure d'indium alkylé et la tris(triméthylsilyl)phosphine ($\text{P}(\text{TMS})_3$ ou $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$) ou le bis(triméthylsilyl)phosphure de lithium ($\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$) comme précurseurs. La synthèse a lieu dans le méthanol, en présence de phosphines primaires (RPH_2) pour éviter des phénomènes de précipitation pendant la réaction. Le spectre d'absorption présente un décalage vers les plus hautes longueurs d'onde lors de la réaction (de 450 à 650 nm) qui implique un grossissement du cœur du NC. Par contre, les échantillons ne sont pas purs car les images de microscopie électronique à transmission (MET) et les caractérisations par diffraction des rayons X (DRX) montrent la présence d' In_2O_3 .

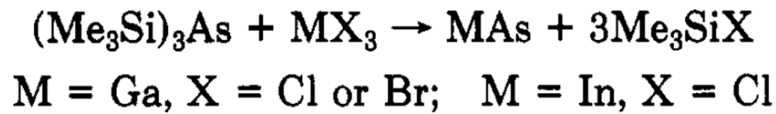


Figure I.6 – Première réaction de déhalosilylation pour préparer des NCx de GaAs et InAs [22]

Ces réactions marquent le début des synthèses des NCx d'InP. Toutefois celles-ci permettent d'obtenir seulement des particules qui émettent à de faibles longueurs d'onde (560 nm) ou sinon d'obtenir des échantillons qui présentent majoritairement des NCx d'oxyde d'indium. D'autres

synthèses de NCx d' InP ont été développées par la suite. Elles peuvent être classées selon le milieu de synthèse : milieu aqueux et milieu organique (solvant coordinant et solvant non-coordinant).

I.B.1.1 Synthèses des nanocristaux d'InP en milieu aqueux

La principale approche de synthèse des NCx d'InP en milieu aqueux a été développée par S. Wei et al. en 2002 et 2004 [24, 25] à partir de chlorure d'indium hydraté ($\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et du phosphore jaune (P_4) en présence de borohydrure de sodium (NaBH_4) et du stéarate de potassium ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2\text{K}$). Le solvant est une solution aqueuse d'ammoniac. La réaction est chauffée à 140°C pendant 8 à 12h [25]. Sur le diffractogramme de la DRX, il est possible de voir la présence d'InP cristallin. Les NCx présentent un mélange de formes (sphères et bâtonnets). Le spectre d'absorption ne montre pas de pic et le spectre en luminescence montre un pic large situé vers 690 nm (1,81 eV) dont la largeur proviendrait de la distribution en taille étendue.

En 2008, H. Yang et al. [26] ont développé une variante de cette synthèse en milieu aqueux. Les précurseurs sont le chlorure d'indium (InCl_3) en présence d'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) et le phosphore rouge. La réaction se déroule en présence de KBH_4 dans l'eau à 160°C - 200°C pendant 26h. Les tailles des NCx d'InP varient entre 8,7 et 15,8 nm selon la température. Les images MET montrent des NCx sphériques bien dispersées. Pourtant, aucune caractérisation optique n'est réalisée.

La synthèse en milieu aqueux reste une voie de préparation encore peu développée car les objets obtenus sont en général amorphes ou polydisperses. La synthèse des NCx d'InP a été depuis ces études essentiellement décrite selon deux voies principales. La première est réalisée en solvant coordinant, c'est-à-dire que ce dernier joue un rôle sur la stabilisation des NCx. La seconde est effectuée en solvant non-coordinant, la stabilisation est possible par ajout de ligands.

I.B.1.2 Synthèses des nanocristaux d'InP en solvant coordinant

I.B.1.2.1 Mélange trioctylphosphine/oxyde de trioctylphosphine

Ce type de synthèse s'appuie sur les travaux de Murray et al. qui ont utilisé un solvant coordinant pour les synthèses de NCx en 1993 [27]. Ils synthétisent des NCx de CdE ($\text{E}=\text{Se}, \text{S}, \text{Te}$) dans un solvant coordinant à haut point d'ébullition, constitué d'un mélange de trioctylphosphine (TOP) et d'oxyde de trioctylphosphine (TOPO). Ces molécules peuvent à la fois servir de solvant et de stabilisant. O.I. Micic et al. en 1994 [28] utilisent ce même mélange pour la formation de NCx d'InP. Le précurseur d'indium est un chloro-oxalate d'indium et celui du phosphore, $\text{P}(\text{TMS})_3$. Le

mélange des précurseurs est effectué à température ambiante et la synthèse se déroule à 270 ° C sur une durée de 3 à 6 jours. Pour la réaction avec TOPO seul, les diamètres des NCx obtenus sont de $2,6 \pm 0,8$ nm alors qu'avec le mélange TOP/TOPO et un excès d'indium, les tailles obtenues sont $2,5 \pm 0,2$ nm. Le diamètre moyen est comparable avec la synthèse réalisée en présence de TOPO seul, mais la distribution de taille est affinée. Les diffractogrammes obtenus par DRX montrent de l'InP de type zinc blende. En 1995, Micic et al [29] complètent leur travaux. Les diamètres des NCx obtenus sont augmentés (2,6 nm à 4,6 nm) en variant la concentration des précurseurs et la température de synthèse. En 1998 [9], cette équipe réalise des films minces de NCx d'InP. Ils décrivent une oxydation partielle de la surface, les surfactants TOP et TOPO ne protègent pas le cœur de l'oxydation. Puis, dans une étude réalisée en 2001 [30], ces mêmes auteurs déterminent la distance qui existe entre les particules quand celles-ci sont déposées et cette distance correspond à la taille des ligands utilisés. La différence de comportement optique entre les NCx en solution et les NCx sous forme de film dépend des couplages dipôle-dipôle à travers le film. Dans le cas du film, les signaux en luminescence sont décalés vers les plus hautes longueurs d'onde et plus la longueur de chaînes est petite, plus ce décalage est important. Pour des NCx de 1,8 nm de diamètre, le décalage vers les plus hautes longueurs d'onde est de 5 nm avec l'oleyamine et de 34 nm avec l'hexylamine.

En 1996, en parallèle des études réalisées par l'équipe de O.I. Micic, A.A. Guzelian et al. [8] reprennent les travaux sur la synthèse dans TOPO seul en y introduisant certaines modifications. Les précurseurs utilisés sont le chlorure d'indium (InCl_3) et $\text{P}(\text{TMS})_3$. La réaction se déroule en plusieurs étapes (fig. I.7). Les NCx sont ensuite sélectionnés par taille à l'aide de précipitations sélectives. Guzelian et son équipe réalisent les premières études sur les échanges post-synthèse de ligands en surface des NCx (de type RNH_2 , RPH_2 ou RSH) qui vont modifier la surface des NCx.

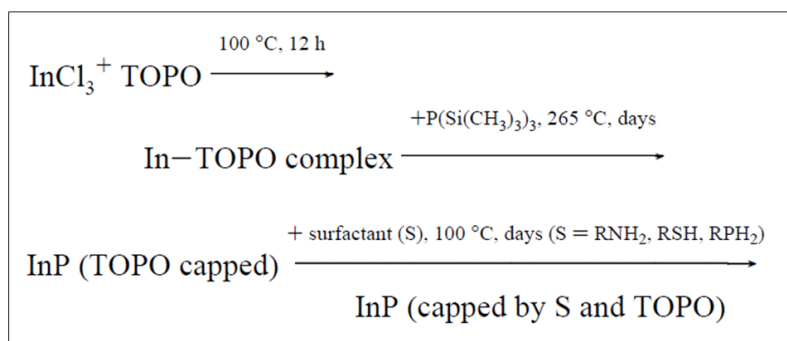


Figure I.7 – Réaction de la synthèse des NCx semi-conducteurs d'InP préparés par A.A. Guzelian [8]

Les NCx sont analysés par de nombreuses caractérisations. Les images de microscopie électronique à transmission en haute résolution (METHR) (fig. I.8a) et les diffractogrammes par DRX (fig. I.8b) montrent que les particules sont cristallines (peu de défauts visibles sur les images ME-

THR et des pic clairement définis en RX). Pour les caractérisations optiques, le pic d'absorbance des plus gros NCx (4,4 nm) apparaît à 700 nm (1,75 eV) (fig. I.8c). Cette synthèse est aussi caractérisée par spectroscopie photo-électronique X (XPS) (fig. I.8d). Cette méthode permet de visualiser les énergies de liaisons de l'orbitale 3d de l'indium et de l'orbitale 2p du phosphore et d'obtenir leur quantification relative. Dans la zone des énergies de liaison du phosphore, deux signaux sont visibles : les phosphores de type In-P (130 eV) et ceux de type P-O (133 eV). L'oxydation lors de l'exposition à l'air des particules mène à une augmentation du signal propre aux liaisons P-O pour lequel participent à la fois TOPO et les oxydes de surface. Cette oxydation de surface conduit aussi à une augmentation significative de luminescence par passivation partielle des liaisons pendantes.

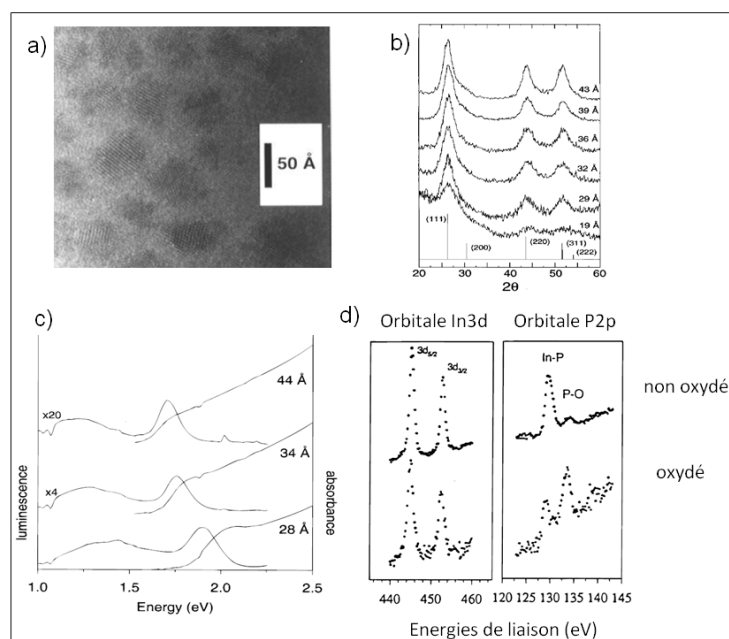


Figure I.8 – a) Cliché de *METHR*, b) Diffractogramme *RX* sur poudre, c) Spectres d'absorption et de luminescence selon la taille, d) Caractérisations *XPS*

En 1999, M. Tomaselli et al. [31], de la même équipe que A.A. Guzelian, ont approfondi les caractérisations en utilisant la RMN du solide pour les NCx synthétisés dans TOPO seul. La RMN MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ permet d'observer tous les types de phosphore présents dans la synthèse tandis que la RMN CP-MAS $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$ (CP pour Cross-Polarization) permet d'exacerber les signaux des phosphores en surface des NCx. Sur le spectre de RMN-MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (fig. I.9A), la résonance à -178 ppm est attribuée aux phosphores de type InP et elle est déplacée vers les hauts champs par rapport au massif (-147 ppm). Sur le spectre de RMN CP-MAS $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$ (fig. I.9B), les quatre résonances à 71 ppm, 36 ppm, 6 ppm et -8 ppm sont attribuées aux molécules de TOPO liées aux NCx.

Hens et al. en 2005 [32] se sont penchés sur la caractérisation par RMN en solution de ce

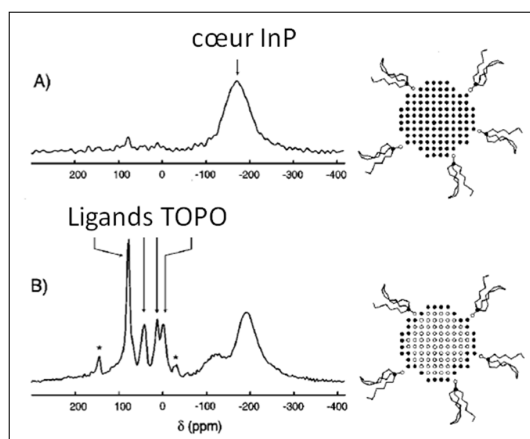


Figure I.9 – A) Spectre RMN MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et B) spectre RMN CP-MAS $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ de NCx d'InP de 4,5 nm de diamètre [31], *bandes de rotation

même type de particules synthétisées dans TOPO seul. En RMN du proton, pour les mêmes déplacements chimiques, il existe différentes contributions dans le spectre, l'une provenant des ligands libres et l'autre des ligands liés aux NCx (pics beaucoup plus larges) (fig. I.10). En RMN DOSY (Diffusion Order Spectroscopy), les ligands TOPO libres et ceux liés aux NPs sont identifiés grâce à leurs vitesses de diffusion différentes. Cette caractérisation permet aussi de déterminer le rayon hydrodynamique avec la relation de Stokes-Einstein ($D = kT/6\pi\eta r$, D étant le coefficient de diffusion, k la constante de Boltzmann, T la température en K, η la viscosité et r le rayon de la particule). Dans un deuxième temps (2007) [33], les auteurs ont quantifié les molécules de TOPO adsorbées à la surface des NCx et déterminé la cinétique de l'échange.

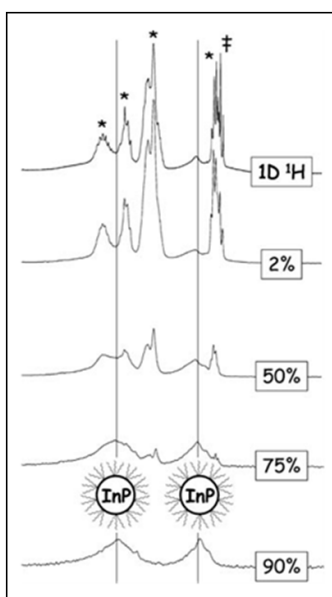


Figure I.10 – Spectres ^1H NMR des NCx d'InP dans une solution de TOPO filtrés par coefficient de diffusion. Les données en pourcentage représentent les valeurs du gradient de champ qui permet cette filtration. *représente le TOPO libre et $\pm$ l'hexane résiduel

I.B.1.2.2 Autres solvants coordinants

Le mélange TOP/TOPO est le solvant coordonnant le plus généralement utilisé pour les synthèses d'InP. D'autres alternatives de solvant coordinants ont été toutefois explorées. En 2002, D.V. Talapin et al. [34] utilisent un mélange TOP-dodécylamine (DDA) adapté du protocole de la synthèse développée par A.A. Guzelian [8]. Elle conduit à des NCx plus petits (1,5-4,0 nm) et une augmentation du RQ attribuée à la passivation de la surface des NCx par la dodécylamine. Toutefois leur travaux portant également sur des NCx de CdSe et CdTe, ils n'évoquent que brièvement les propriétés optiques des NCx d'InP, qui restent inférieures à celles de ces autres matériaux. Le choix de l'amine utilisée est important. Des essais sont réalisés avec l'octylamine qui limite la température de réaction à 160 °C-170 °C et, de plus, dans ce cas les particules ont tendance à précipiter, ou avec la dioctylamine avec laquelle les NCx sont faiblement stabilisés et le contrôle de taille est moins bon qu'avec la DDA. D'autres synthèses, comme celles réalisées en 2006 par K.W. Jun et al. [35], utilisent un mélange TOP/4-éthylpyridine (4-EtPy), avec le chlorure d'indium et du phosphure de sodium (Na_3P). La taille des NCx obtenus se situe entre 3 et 7 nm. Le spectre d'absorption présente un pic à 580 nm et les diffractogrammes de DRX montrent de l'InP de type blende. En 2010, A.A. Vinokurov et al [36] utilisent aussi la DDA comme solvant et ligand. Les précurseurs sont le chlorure d'indium et le gaz PH_3 . Les tailles des NCx sont plus petites (2,2 nm) et déduites de l'absorbance dont le pic est visible à 500 nm.

I.B.1.2.3 Précurseurs de phosphore en milieu coordonnant

$\text{P}(\text{TMS})_3$ est le précurseur le plus utilisé pour la synthèse des NCx d'InP mais présente plusieurs inconvénients : sa synthèse est dangereuse et son prix est élevé. C'est aussi un produit toxique et sujet à l'inflammation quand il est en contact avec l'air. Enfin, il se décompose rapidement, participant essentiellement à la nucléation et n'étant, en général, plus présent par la suite pour participer au processus de croissance. Certaines équipes ont essayé de remplacer ce précurseur. En 2002 et 2004, S. Wei et al. utilisent du P_4 en milieu aqueux [24, 25] et en 2006, K.W. Jun et al. utilisent du phosphure de sodium (Na_3P) [35]. Mais ces précurseurs donnent des résultats mitigés car pour P_4 , ils obtiennent pour la même réaction des morphologies différentes et une réponse en PL large due à cette distribution de taille. Avec Na_3P , le spectre d'absorption montre un maximum à 580 nm, ce qui implique une absence d'amélioration pour la taille du cœur cristallin par rapport aux synthèses réalisées en présence de $\text{P}(\text{TMS})_3$.

D'autres essais ont été menés en solvant coordonnant (TOP/TOPO) comme l'ont réalisé Matsumoto et al en 2004 [37] qui utilisent la tris(diméthylamino)phosphine ($\text{P}(\text{NMe}_2)_3$) en remplacement

de $P(TMS)_3$. Le précurseur d'indium est $InCl_3$ et ils opèrent à $345^\circ C$. Par ce biais, des NCx d'InP dont le diamètre moyen est estimé à 6,4 nm avec une dispersion de 50% sont obtenus. Les auteurs observent des pics larges sur les spectres d'absorption et de PL (pic centré à 500 nm). Ils attribuent la mauvaise qualité des propriétés optiques de leurs objets à la distribution en taille étendue. En 2008, C. Li et al. [38] réutilisent ce précurseur de phosphore et $InCl_3$. La réaction se déroule avec DDA dans le toluène. La température de réaction est plus basse ($180^\circ C$) et la réaction se déroule pendant 24h. La méthode permet d'obtenir des NCx de 2 à 4 nm. La longueur d'onde maximum atteinte en PL est de 666 nm. La distribution en taille obtenue est moins large, mais les auteurs de l'étude sont tout de même obligés d'utiliser une méthode de précipitation sélective, qui permet d'obtenir une distribution de taille de 10%.

A.A. Vinokurov et al. en 2010 [36] utilisent Zn_3P_2 en présence de H_2SO_4 pour générer *in situ* du gaz PH_3 (fig. I.11). Le précurseur d'indium est $InCl_3$ et le solvant DDA. La taille des NCx est seulement de 2,2 nm déduit de l'absorbance dont le pic est visible à 500 nm.

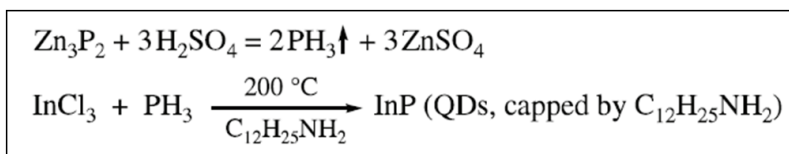


Figure I.11 – Équation du schéma réactionnel de la synthèse des NCx d'InP en présence de Zn_3P_2

Plusieurs tentatives sont réalisées pour remplacer le précurseur de phosphore, $P(TMS)_3$ mais les tailles des NCx ne sont pas plus importantes que les tailles des NCx obtenus avec les synthèses à partir de $P(TMS)_3$ [8] et la distribution de taille reste large sans méthode de précipitation sélective.

En résumé, la voie TOP/TOPO, qui est la première voie utilisée pour synthétiser des NCx d'InP, permet d'obtenir des propriétés optiques de qualité et des objets de tailles contrôlées. Mais cette approche nécessite des temps de réaction longs (plusieurs jours) et implique de réaliser plusieurs étapes de purification/sélection pour obtenir une dispersion en taille étroite. Aussi des alternatives au niveau du solvant de synthèse ont été développées.

I.B.1.3 Synthèses en solvant non-coordinant

I.B.1.3.1 L'octadécène

L'utilisation d'un solvant non-coordinant, l'octadéc-1-ène (ODE), qui présente une température d'ébullition à $315^\circ C$, a été pour la première fois proposée par D. Battaglia et X. Peng en 2002 [19]. Les précurseurs sont l'acétate d'indium ($In(OAc)_3$) et $P(TMS)_3$. L'utilisation d'acides

carboxyliques à longues chaînes alkyles comme surfactants permet de produire en quelques heures des NCx qui possèdent une absorbance vers 580 nm (2,9-3,0 nm de diamètre). Le précurseur d'indium, les ligands et l'ODE sont mis à chauffer à 120 ° C et laissés sous vide pendant 2h. Cette étape permet d'effectuer les échanges de ligands acétate/carboxylate, l'acétate étant éliminé sous forme d'acide acétique par évaporation sous l'effet du vide dynamique. Après avoir remis la réaction sous argon, la température est montée à 300 ° C et $P(TMS)_3$ est injectée. La réaction est chauffée à 270 ° C pendant 3-4h. Pour optimiser la synthèse, dans le but d'avoir une rapide et courte nucléation suivie d'un long et lent processus de croissance, les auteurs jouent sur différents paramètres, les ligands et leur concentration. Des essais de croissance sont aussi réalisés avec des injections secondaires à plus basses températures et des injections séparées de précurseurs d'indium et de phosphore. Après optimisation de ces différents paramètres, les NCx obtenus présentent une taille de 3,1 nm avec une distribution de taille de 4,7%. Les spectres d'absorption et de PL (fig. I.12a) révèlent des maxima de faible largeur à mi-hauteur, signe d'une répartition en taille étroite. Les NCx ont été caractérisés par MET et DRX (fig. I.12b et c) et possèdent les structures de type zinc blende. Le temps de réaction est plus court que pour la méthode TOP/TOPO. La distribution de taille en fin de réaction est celle obtenue après la sélection de taille avec les synthèses dans TOP/TOPO. Cette nouvelle synthèse est aussi plus "verte" et économique car TOP/TOPO est remplacé par l'ODE, moins toxique et moins coûteux.

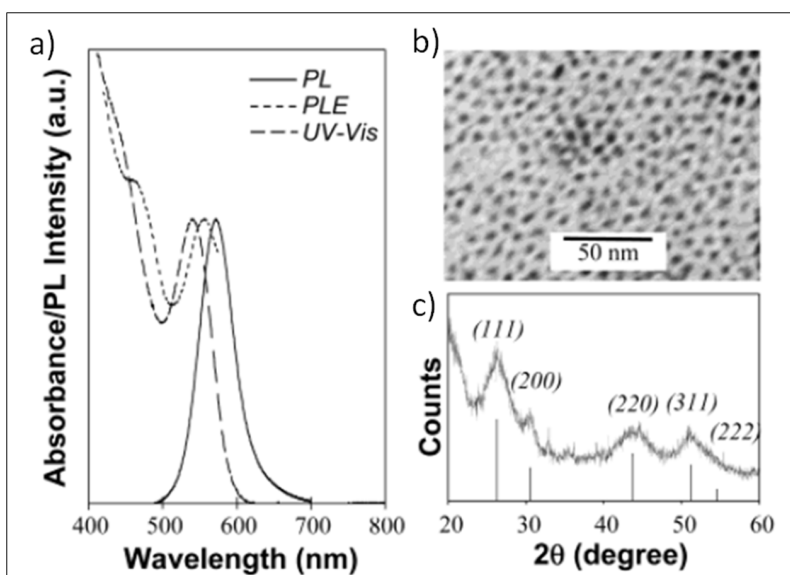


Figure I.12 – a) Spectres d'absorption et de luminescence, b) Image MET et c) Diffractogramme RX de NCx d'InP préparés dans l'ODE

En 2005, D.W. Lucey et al. [39] utilisent aussi l'ODE comme solvant et la synthèse est réalisée avec $P(TMS)_3$ et différents carboxylates d'indium (myristate, stéarate et laurate). La synthèse

reprend les paramètres de Battaglia et Peng [19] mais le fait d'utiliser des carboxylates d'indium permet d'éviter l'ajout de surfactants. En jouant sur ces différents carboxylates d'indium, la taille des NCx obtenue est de l'ordre de 3 nm et varie peu selon la chaîne des carboxylates. Les images MET et la diffraction par RX montrent des objets de structure InP blende et sur les analyses XPS (fig. I.13), il est possible de voir présent sur le spectre de l'orbitale P2p, le pic à 133 eV caractéristique des phosphores de type oxydés qui est, après lavage, beaucoup plus intense par rapport au pic des phosphore de type InP (130 eV).

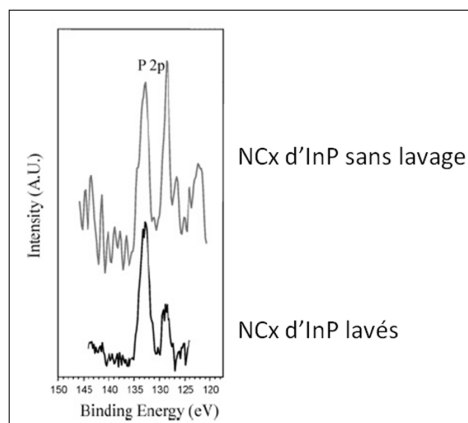


Figure I.13 – Caractérisation XPS de l'orbitale P2p des NCx d'InP non-lavés et des NCx d'InP lavés

En 2007, R. Xie et al. [40] décrivent l'utilisation d'un mélange amine/acide dans l'ODE à plus basse température de réaction ($<190^{\circ}\text{C}$) et sans étape de dégazage. Les précurseurs utilisés sont $\text{In}(\text{OAc})_3$ et $\text{P}(\text{TMS})_3$ et la réaction ne dure pas plus d'1h. Pour la première fois, la synthèse permet d'accéder à des NCx qui émettent jusqu'à 750 nm. Le contrôle de la taille est opéré en variant la concentration en amine, la longueur des chaînes des acides et la température de réaction. L'hypothèse avancée pour expliquer ces résultats est que l'amine joue le rôle d'un activateur des carboxylates d'indium nécessaire pour qu'ils réagissent à basse température. A l'usage, ce protocole de synthèse s'est avéré présenter des problèmes de reproductibilité. En 2010, P.M. Allen et al. [41] remettent en question l'hypothèse sur le rôle de l'amine grâce à une étude mécanistique détaillée qui montre que l'amine jouerait le rôle d'inhibiteur en bloquant la sphère de coordination de l'indium (fig. I.14). L'hypothèse est vérifiée par étude RMN sur l'apparition ralentie par la présence de l'amine d'un produit final, TMS-AM.

D.C. Gary et al. en 2013 [42] apportent un nouvel éclairage sur le rôle des acides carboxyliques dans l'ODE. En présence d'acide myristique, $\text{P}(\text{TMS})_3$ se transforme en $\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$, en $\text{H}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)$ et en PH_3 . Ces trois éléments n'apparaissent pas au même moment dans la réaction, décalage qui engendre un apport de phosphore non-linéaire et donc des NCx polydisperses. Ces

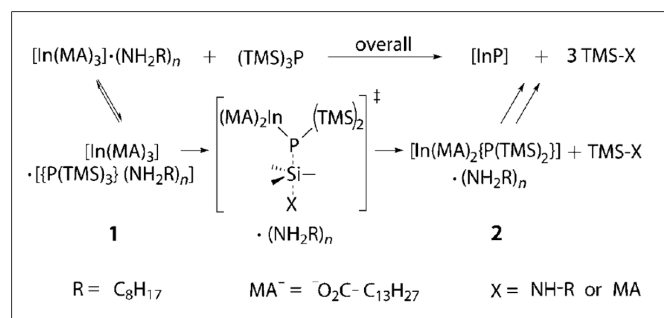


Figure I.14 – Schéma réactionnel proposé pour la formation de NCx d'InP en présence d'amine [41]

phosphines $\text{PH}_x(\text{SiMe}_3)_{3-x}$ peuvent donner un proton aux anions myristates apportés par le précurseur d'indium et créer ainsi d'autres réactions parallèles qui participent aussi à la croissance aléatoire (fig. I.15) et par conséquent difficilement reproductible. Pour mieux comprendre le rôle des acides carboxyliques, le myristate de tetrabutylammonium $[\text{N}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4][\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{COO}]$ est utilisé comme une forme aprotique de l'acide myristique. La présence de ce ligand permet d'améliorer la dispersion en taille et montre ainsi le rôle néfaste des acides carboxyliques présents. Comme la dispersion colloïdale est maintenue, c'est l'anion myristate qui joue alors bien le rôle de ligand. Sur la base de ces informations, les auteurs émettent l'hypothèse que le rôle de l'amine serait différent du mécanisme proposé par P.M. Allen et al. [41]. L'amine ralentirait la réaction, non pas en bloquant la sphère de solvation de l'indium et en empêchant au phosphore de s'approcher, mais en déprotonant les acides carboxyliques et en générant des carboxylates alkylammonium. La spéciation de $\text{P}(\text{TMS})_3$ serait donc annihilée et la cinétique de la réaction en serait ralentie.

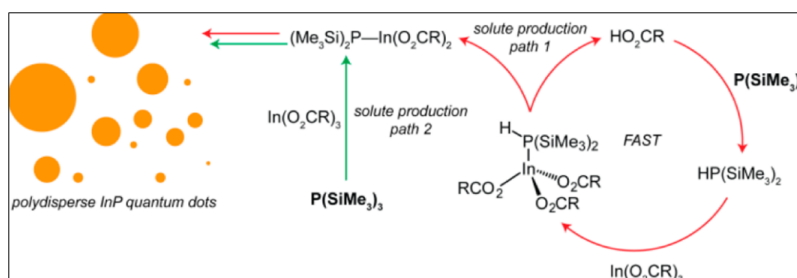


Figure I.15 – Schéma de la conversion des précurseurs pendant la synthèse des NCx d'InP selon D.C. Gary et al. [42]

I.B.1.3.2 Précurseurs de phosphore en milieu non-coordinant

Pour les synthèses en présence de solvants non-coordinants, des alternatives ont aussi été développées pour remplacer $\text{P}(\text{TMS})_3$.

En 2008, Z. Liu et al. [43] utilisent PCl_3 comme nouveau précurseur de phosphore en présence d' $\text{In}(\text{OAc})_3$ dans l'ODE avec le superhydruide LiEt_3BH pour engendrer une co-réduction. La température d'injection est basse car PCl_3 a une température d'ébullition à 76°C , puis la température

est augmentée à 210 ° C-290 ° C. Les NCx présentent une absorption comprise entre 500 et 580 nm. Le spectre de luminescence montre un pic des défauts de surface, mais après décapage à l'acide fluorhydrique (HF) qui permet de passiver la surface, celui-ci n'est plus visible et un seul pic apparaît à 610 nm. Sur les images MET, la taille observée est de $3,5 \pm 0,5$ nm. La synthèse est plus "verte" et plus économique qu'avec $P(TMS)_3$ mais ne permet pas d'augmenter la taille des NCx.

Un autre exemple de changement de précurseurs est l'utilisation de Ca_3P_2 en présence d'HCl par L. Li et al. en 2008 [44] pour générer in situ du gaz PH_3 (fig. I.16). Ce gaz est entraîné sous flux d'argon dans le mélange ODE/In(OAc)₃/AM à 250 ° C pendant moins de 30 min. Cette technique permet l'obtention de NCx d'InP dont l'émission peut être modulée entre 570 et 720 nm à un coût bien moindre qu'avec $P(TMS)_3$ en obtenant des NCx de 3 nm, cristallins et présentant une distribution en taille étroite. Toutefois, cette technique demande des précautions particulières liées à la toxicité de PH_3 et ne permet pas d'accroître la gamme de tailles accessibles.

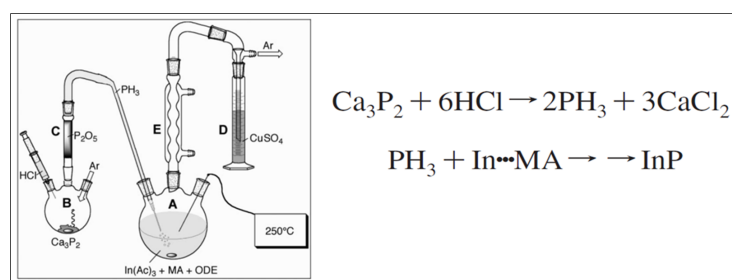


Figure I.16 – Schéma du montage de synthèse des NCx d'InP à partir du gaz PH_3 et équation de la synthèse

En 2012, d'autres précurseurs de phosphore sont synthétisés par l'équipe de S.M. Joung et al. [45] : $P(SiMe_2\text{-tert-Bu})_3$ et $P(SiMe_2Ph)_3$. Le but est de garder la liaison P-Si facile à cliver mais de modifier les substituants pour moduler la réactivité. Le précurseur d'indium utilisé est $In(OAc)_3$ et la réaction est réalisée dans l'ODE. L'acide myristique est utilisé comme ligand. Avec $P(SiMe_2Ph)_3$, il semble qu'aucun NC ne soit formé, car la solution est transparente et aucun pic n'est visible en absorption. Par contre les réactions avec $P(SiMe_2\text{-tert-Bu})_3$ donnent des meilleurs résultats qu'avec $P(TMS)_3$: les pics d'absorption peuvent atteindre 640 nm avec $P(SiMe_2\text{-tert-Bu})_3$ pour 601 nm avec la $P(TMS)_3$ dans les mêmes conditions de synthèse. La distribution de taille est similaire à celle obtenue avec $P(TMS)_3$. La présence du groupe tert-butyl ralentirait la libération de phosphore, engendrerait alors moins de germes lors de l'injection et permettrait de disposer de davantage de phosphore libre pour la croissance.

Toujours dans l'optique de jouer sur la réactivité des précurseurs de phosphore, D.K. Harris et M.G. Bawendi en 2012 [46] développent une synthèse avec un nouveau précurseur, le $P(GeMe_3)_3$.

Le but est d'avoir un précurseur moins réactif que la $P(TMS)_3$ vis-à-vis des carboxylates d'indium. Avec un suivi par RMN, les auteurs montrent que la réaction est ralentie. Toutefois, les tailles et la distribution de taille pour les NCx d'InP restent équivalentes à celles obtenues avec $P(TMS)_3$.

Les alternatives à $P(TMS)_3$ en milieu non-coordinant sont actuellement en développement. Toutefois, les tailles des NCx ne sont généralement que peu augmentées et $P(TMS)_3$ reste un atout par rapport à la dangerosité que présentent d'autres précurseurs comme ceux qui génèrent du gaz PH_3 .

L'utilisation d'ODE permet de raccourcir le temps de réaction et de réaliser un meilleur contrôle des distributions de taille, ce qui facilite le protocole de synthèse en évitant les précipitations sélectives. Toutefois, certains problèmes restent présents comme la nécessité de monter à une haute température de synthèse afin de décomposer les carboxylates d'indium. D'autres solvants non-coordinants présentent une alternative à l'ODE.

I.B.1.3.3 Autres solvants

- **Les esters**

S. Xu et al. en 2006 [47] ont utilisé les esters, comme le myristate de méthyle ou le sébacate de dibutyle comme solvant peu coordinant à haut point d'ébullition (jusqu'à $280^\circ C$). Le précurseur de phosphore est $P(TMS)_3$ et le précurseur d'indium est le triméthylindium ($InMe_3$) qui est considéré plus réactif que les carboxylates d'indium. La distribution en taille obtenue est étroite et en absorption, les auteurs atteignent des longueurs d'ondes de l'ordre de 600 nm et pour les images MET, les tailles observées sont de l'ordre de 2,5 nm.

- **Le polyéthylène glycol (PEG)**

En 2009, S. Hussain et al. [48] développent une synthèse en présence de polyéthylène glycol (PEG) qui est peu cher et est recyclable en fin de réaction. Le précurseur d'indium est $In(OAc)_3$ et le précurseur de phosphore est une solution $P(TMS)_3/TOP$. Pour Hussain et al., la polarité élevée du solvant permet une meilleure solubilité et une homogénéité des précurseurs et donc apporte une rapidité et un contrôle de la réaction. C'est un solvant peu coordinant et son groupe terminal OH pourrait activer les carboxylates d'indium et la $P(TMS)_3$. La température de réaction est plus basse que les synthèses faites dans l'ODE ($150^\circ C$ - $180^\circ C$) avec une durée de réaction de 2h. Le pic d'absorption peut être obtenu entre 400 nm et 670 nm, ce qui va plus loin que pour les autres solvants et la distribution de taille est équivalente à ce qui a déjà été obtenu avec l'ODE. Le pic

des défauts de surface n'apparaît pas avec PEG contrairement à la même synthèse dans l'ODE.

I.B.1.4 Autres types de synthèse

I.B.1.4.1 Chauffage par micro-ondes

En 2005, J.A Gerbec et al. [49] utilisent une méthode de chauffage par micro-ondes à partir de $\text{In}(\text{OAc})_3/\text{P}(\text{TMS})_3/\text{AP}/\text{ODE}$. L'injection de $\text{P}(\text{TMS})_3$ est réalisée à 50 ° C, la solution de couleur jaune est placée dans un réacteur permettant d'atteindre uniformément les hautes températures (300 ° C) et la réaction prend moins de 20 min. Le refroidissement est effectué aussi rapidement en envoyant de l'air comprimé dans le réacteur. Cette synthèse rapide permet l'obtention de NCx d'InP dont la distribution de taille est de 5-6%. La position du pic d'absorbance des NCx sort à 600 nm après 15 min à 280 ° C. Les tailles et les propriétés optiques sont donc améliorées par rapport au chauffage classique, mais le protocole de synthèse doit être onéreux.

I.B.1.4.2 Utilisation des ultra-sons

En 2007, Z. Li et D.J Casadonte [50] utilisent les ultra-sons pour réaliser des NCx d'InP et de GaP. L'idée est de pouvoir abaisser la température de réaction. Le précurseur de phosphore est formé sous ultra-sons dans le THF à 5 ° C pendant 2h à partir de phosphore jaune (P_4) et de sodium. Puis une solution d' InCl_3/THF est injectée et à nouveau les ultra-sons sont utilisés pendant 3h. Après dégazage du THF, une étape de recuit de 6h à 200-250 ° C est réalisée. Aucun stabilisant n'est utilisé et aucune caractérisation optique n'est donnée. Le développement de cette technique n'a pas été plus poussé.

I.B.1.4.3 Réacteur micro-fluidique

En 2009, S. Marre et al. [51] proposent le premier concept de réacteur micro-fluidique pour la synthèse des nanostructures. Celui-ci permet d'avoir un échauffement sous haute pression et un mélange contrôlé des précurseurs, ce qui permet d'obtenir une meilleure reproductibilité. Une démonstration est réalisée sur des NPs de CdSe. C'est en 2011, dans la même équipe, que J. Baek et al. [52] vont développer cette technique pour les NCx d'InP. Ce système permet de séparer la phase de mélange, de croissance et d'ajouts en trois temps pour améliorer la croissance (fig. I.17). Le fait qu'il soit possible de réaliser la réaction sous hautes pressions permet de se retrouver dans des conditions supercritiques et permet des diffusions plus importantes. Le mélange de myristate d'indium d' $\text{In}(\text{AM})_3$, d'AM et de $\text{P}(\text{TMS})_3$ est réalisé dans l'octane à plus de 300 ° C et à 65 bars. Le temps du mélange est de 2 min et le temps de croissance de 1,5 min. La température de croissance et la quantité des acides gras semblent être les paramètres les plus importants pour

obtenir de NCx qui présentent des tailles de 4,3 nm avec un pic d'absorption qui atteint 650 nm. Cette méthode de mise en œuvre complexe, apparaît séduisante en terme de contrôle des processus de nucléation/croissance. Toutefois, il semble que concrètement la synthèse de NCx d'InP reste encore difficilement contrôlable.

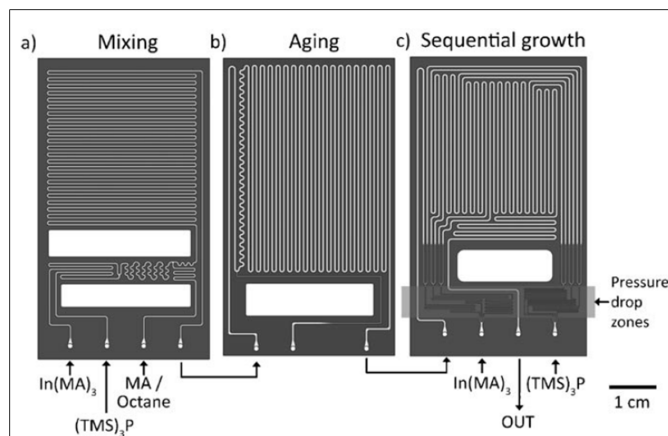


Figure I.17 – Schéma du réacteur micro-fluidique

En résumé, différentes synthèses des NCx en solution ont été développées. Les synthèses en solvants coordinants présentent des temps de réaction longs et des distributions de taille étendues. Celles en solvants non-coordinants, comme l'ODE permettent d'avoir des temps de réaction courts et une meilleure distribution de taille. Pour obtenir des températures de réaction plus faibles, il est possible de recourir à un mélange acide/amine ou à l'utilisation du PEG. Les autres techniques de synthèse développées présentent des améliorations sur la durée de réaction et la taille des NCx obtenus, mais leur mise en place est en général difficile et onéreuse.

I.B.2 Passivation des nanocristaux d'InP

Le rendement quantique des NCx d'InP est généralement inférieur à 1% [34, 40, 49]. Cette faible valeur est en grande partie due au piégeage des porteurs de charges par des défauts de la particule (atomes sous-coordinés, défauts cristallins). Leur présence va engendrer des recombinaisons à plus faibles énergies que la désexcitation directe correspondant au gap des NCx considérés. Il existe différentes méthodes pour améliorer ce rendement, le décapage par l'acide fluorhydrique ou l'enrobage par un autre semi-conducteur qui ne perturbera pas le gap. Cette dernière méthode permet aussi de protéger le cœur vis-à-vis du milieu extérieur (présence de ligands, oxydation).

I.B.2.1 Décapage ou passivation à l'acide fluorhydrique

La première méthode utilisée pour améliorer le rendement quantique en éliminant les liaisons pendantes est le traitement par l'acide fluorhydrique (HF).

Elle est évoquée par Micic et al. en 1996 [53] pour les NCx d'InP synthétisés en présence de TOP/TOPO. Ils émettent l'hypothèse que ce traitement permet de passiver les NCx et donc de supprimer le pic en luminescence correspondant en améliorant le rendement quantique. Ils constatent que le déplacement de Stokes est toujours le même après traitement, ce qui implique que le traitement HF ne joue pas sur les propriétés intrinsèques du cœur. D'autres types de décapant comme HCl ou $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ont été utilisés. Ceux-ci aussi permettent d'améliorer le rendement quantique et de conserver le déplacement de Stokes. En 2002, D. Talapin [54] améliore ce décapage par une illumination lors du processus. L'illumination est réalisée à l'aide d'une lampe Xénon mais le mécanisme sous-jacent reste incompris. En 2005, la même équipe travaille sur la compréhension du mécanisme (fig I.18) [55]. La première étape de ce mécanisme consiste à générer des trous par des photons provenant de l'illumination. Ces trous sont capturés par les liaisons pendantes du phosphore, ce qui l'active pour l'attaque des ions fluorures. Les atomes de phosphores convertis en PF_3 se détachent de la surface, ce qui explique la diminution de taille du NC. Les sites restants sont alors riches en indium et sont passivés par la présence de TOPO ajouté en même temps qu'HF. L'oxygène dissous en solution est nécessaire à ce mécanisme car il va jouer le rôle d'accepteur des électrons photogénérés. S'il n'y a pas assez d'oxygène, le processus s'arrête laissant des liaisons P-F à la surface du NC. Cette méthode permet d'atteindre des RQs de l'ordre de 20 à 40%.

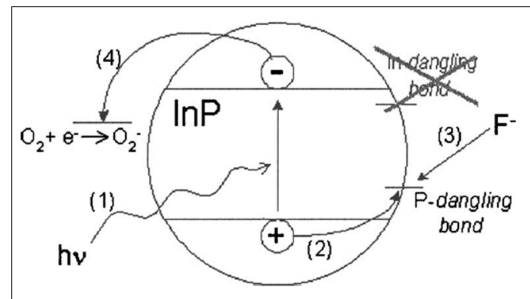


Figure I.18 – Les quatre étapes pour le mécanisme de décapage sous illumination : 1) photoabsorption qui crée une paire e^-h^+ , 2) capture de h^+ par une liaison de surface de P, 3) attaque nucléophile par des ions fluorures de l'atome P activé, 4) e^- réagit avec des accepteurs en solution

Le traitement HF a aussi été utilisé en milieu non-coordinant [39, 43] qui permet d'obtenir des rendements de l'ordre de 20%.

Cette méthode de passivation permet d'améliorer le RQ mais pas de protéger le cœur du NC. Pour cela, l'enrobage par une couche protectrice est nécessaire.

I.B.2.2 Synthèse d'une coquille : InP/In₂O₃

L'oxydation peut jouer un rôle dans la passivation : ce qui a été démontré par M. Protière et P. Reiss en 2007 [56]. Les NCx d'InP sont synthétisés dans l'ODE à partir de In(OAc)₃, de P(TMS)₃ en présence d'acide myristique à 270 ° C pendant 10 min. Ils ont réussi à créer une couche d'In₂O₃ à la surface des NCx d'InP en ajoutant de l'oleylamine en début de réaction. Les auteurs émettent l'hypothèse que l'oleylamine réagit avec l'acide myristique et que les produits engendrés seraient un amide et de l'eau qui viendrait hydrolyser le précurseur d'indium pour ensuite former In₂O₃. Ceci n'est possible que si le précurseur d'indium est en excès par rapport au précurseur de phosphore et cette formation d'In₂O₃ ne viendrait qu'en second temps après la consommation du phosphore, donc après la formation des NCx d'InP. Si la réaction est réalisée sans amine et à l'air, il n'y a pas formation de coquille d'In₂O₃, mais séparation des NCx d'InP et des NCx d'In₂O₃. Cette passivation permet d'atteindre des RQ de l'ordre de 6%.

Avec cet enrobage, les tailles des NCx d'InP semblent limitées (le pic se situe à 550 nm en absorption pour la synthèse avec ajout d'amine alors que le pic se situe à 580 nm pour la synthèse sans ajout d'amine). Un enrobage à l'aide d'un autre semi-conducteur est une voie intéressante pour les NCx d'InP : les études réalisées concernent particulièrement la formation d'une couche de ZnS.

I.B.2.3 Synthèse d'une coquille : InP/ZnS

L'enrobage ZnS est aujourd'hui le plus couramment mis en œuvre pour enrober les NCx d'InP en raison de son gap supérieur (à l'état massif, 3,68-3,8 eV [57]) et de la non-toxicité de ses éléments constitutifs [58]. Les techniques développées pour mettre en place cette synthèse sont inspirées de l'enrobage des NCx de CdSe [59]. De manière générale, pour une croissance de coquille, la température, la vitesse d'injection et la concentration des précurseurs sont des paramètres cruciaux. Les températures de réaction sont généralement plus faibles que celles utilisées durant la synthèse du cœur pour éviter la formation de NCx constitués du matériau prévu pour former la coquille. La température ne doit pas être trop basse non plus pour obtenir une cristallinité suffisante de la couche. Une concentration et/ou une vitesse d'injection trop élevées peuvent aussi entraîner la nucléation parasite de NCx de ZnS.

Le choix de ZnS peut sembler moins évident, en termes de compatibilité de maille cristalline

avec l'InP, que d'autres couches qui pourraient avoir des paramètres de maille plus proches de l'InP comme ZnCdSe₂ [60] ou ZnSeS [61] mais ZnS ne présente a priori pas de toxicité et son gap est intéressant pour permettre un enrobage des NCx d'InP.

De manière similaire à ce qui a été montré pour les synthèses des NCx d'InP, des méthodes d'enrobage par ZnS ont été développées en solvants coordinants et non-coordinants.

I.B.2.3.1 En solvant coordinant

En 2001, S. Haubolt et al. [62] réalisent une couche de ZnS à l'aide de S(TMS)₂ et Et₂Zn dans TOP. Les NCx d'InP sont synthétisés à partir d'InCl₃ et P(TMS)₃ dans TOP. Pour la couche ZnS, l'injection est effectuée à 200 ° C puis la solution est chauffée à 260 ° C avant d'être refroidie à 100 ° C pendant 1h. L'enrobage se traduit par une augmentation de RQ jusqu'à 23% après trois semaines. Toutefois, l'étude en PL ne donne les informations qu'à partir de 1,5 eV ce qui ne permet pas de conclure sur l'absence du pic caractéristique des défauts de surface.

En 2004, les mêmes précurseurs sont réutilisés par L. Langof et al. (équipe de O.I. Micic) [63]. Les NCx d'InP sont synthétisés dans une solution TOP/TOPO à partir d'InCl₃ et P(TMS)₃ à 270 ° C pendant un jour. La couche de ZnS est synthétisée à l'aide de S(TMS)₂ et Et₂Zn à 100 ° C dans la pyridine. L'injection est effectuée goutte à goutte. La structure cristalline de ZnS déduite des diffractogrammes RX est de type zinc blende. L'étude par lumière polarisée montre que la croissance de ZnS sur les NCx ne semble pas homogène. L'étude se porte particulièrement sur l'anisotropie de forme et ne donne pas de valeurs de rendement quantique.

En 2011, H.J. Byun et al. [64] changent de précurseur de phosphore, de précurseurs de la couche ZnS et de solvant. La synthèse des NCx d'InP est réalisée à l'aide du chlorure d'indium InCl₃ et du précurseur de phosphore P(N(CH₃)₂)₃ dans un mélange de dodécylamine (DDA) et de toluène à 180 ° C pendant 24h. Les NCx sont décapés avec du HF sous lampe UV avant d'être enrobés. Pour réaliser la couche ZnS, ils utilisent le perchlorate de zinc hydraté (Zn(ClO₄)₂.6H₂O) et l'acide thioglycolique (HSCH₂COOH) solubilisés dans une solution d'eau dionisée et de NaOH. Les NCx d'InP sont redistribués dans cette solution qui est agitée pendant 20 min à 50 ° C et ensuite irradiée pendant 8h. La présence de la couche de ZnS a été vérifiée par XRD et XPS. Des émissions allant de 506 nm à 630 nm sont observées pour les NCx InP/ZnS ainsi préparés. L'enrobage suivi de l'irradiation améliore le RQ qui se situe alors entre 13,5% et 39% alors qu'après traitement au HF photo-assisté, le RQ se situait entre 5,3% et 19,3%.

Depuis la mise au point de la synthèse d'InP dans l'ODE, la majorité des essais d'enrobage ont

été réalisés en solvant non-coordinant.

I.B.2.3.2 En solvant non-coordinant

• À partir des carboxylates de zinc et du soufre élémentaire

En 2005, D.W. Lucey et al. [65] sont les premiers à réaliser l'enrobage dans l'ODE à 140 ° C pendant 2h. Les NCx d'InP sont synthétisés à partir d'In(AM)₃ et P(TMS)₃ dans l'ODE à 200 ° C pendant 2h. Pour l'enrobage, les auteurs utilisent l'acétate de zinc (Zn(OAc)₂) et le soufre élémentaire (S₈) comme précurseurs. Cette méthode permet d'augmenter le signal du pic excitonique et fait disparaître le signal dû aux défauts de surface. Il existe un léger décalage vers les plus petites longueurs d'onde de 16 nm (fig. I.19). Le rendement quantique passe de 0,5% avant enrobage à 15% après enrobage [66].

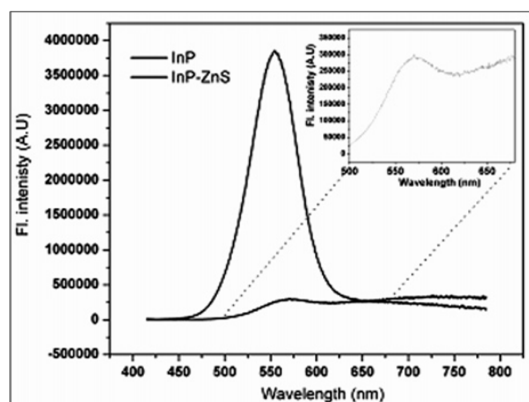


Figure I.19 – Absorption et PL des NCx d'InP et d'InP/ZnS dispersés dans le chloroforme [66]

R. Xie et al. en 2007 [40] décrivent l'enrobage réalisé sur les NCx d'InP dans le mélange acide/amine. Les précurseurs utilisés sont In(OAc)₃ et P(TMS)₃ et la réaction ne dure pas plus d'1h à 178 ° C. Les précurseurs pour la couche ZnS sont le stéarate de zinc et le soufre élémentaire (S₈) dissous dans l'ODE et injectés successivement à 150 ° C sans refroidissement à température ambiante après synthèse des NCx d'InP. Après 30 min à 220 ° C, les NCx sont passivés et le RQ est de 40%. Xie et son équipe émettent l'hypothèse que les NCx sont bien enrobés au vu de leur stabilité à l'air et de la tolérance au ligand thiol (échange de ligand à la fin de la synthèse). Le fait d'avoir obtenu une couche de ZnS ou un alliage n'est pas établi. Sur les images MET, les NCx InP/ZnS ont un diamètre plus élevé que les NCx d'InP.

Des études sont réalisées pour comprendre ce protocole d'enrobage, entre autres en utilisant la caractérisation en XPS. En 2012, K. Lim et al. [67] synthétisent des NCx d'InP/ZnS dans le but d'obtenir une émission située dans le bleu. Pour cela, In(OAc)₃, AM, OA et P(TMS)₃ sont chauffés dans l'ODE à 130 ° C pendant 30 min pour la synthèse des NCx d'InP. Après refroidissement, ils

ajoutent du stéarate de zinc et du soufre élémentaire pour la couche ZnS et chauffent la solution à 150 ° C pendant 1h. Pour la caractérisation XPS, le pic sur le spectre de l'orbitale P2p du phosphore à 129 eV diminue lors de la synthèse de la couche ZnS et le pic à 133 eV représentant les phosphores de type InPOx augmente (fig. I.20). Ces résultats vont dans le sens d'une oxydation à l'interface InP/ZnS.

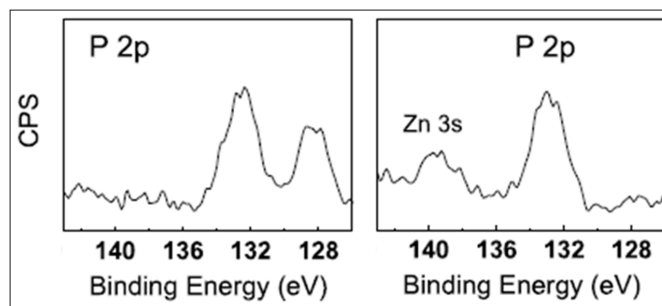


Figure I.20 – Caractérisation XPS de l'orbitale P2p des NCx d'InP à gauche et d'InP/ZnS à droite [67]

• Autres précurseurs de soufre

En 2009, l'équipe d'E. Ryu et al. [68] réutilise la synthèse de Peng pour les NCx d'InP [19] avec $\text{In}(\text{OAc})_3/\text{P}(\text{TMS})_3/\text{AP}/\text{ODE}/270^\circ\text{C}/30\text{ min}$. Les auteurs ajoutent ensuite l'acétate de zinc en fin de synthèse des NCx, à 230 ° C pendant 5h. Après retour à température ambiante et ajout de dodecanethiol comme précurseur de soufre, la solution est chauffée à nouveau à 230 ° C. Le meilleur RQ obtenu est de 38%. Les auteurs émettent l'hypothèse que l'acide acétique, produit par réaction entre l'acétate et l'acide palmitique, décape les NCx, entraînant un décalage vers les plus petites longueurs d'onde et facilitant la formation de la couche ZnS. Toutefois, cette interprétation a été depuis remise en cause : l'acétate de zinc favoriserait l'oxydation de la surface en créant une couche tampon et faciliterait la croissance de la coquille ZnS [69]. Les données XPS-et en particulier celles des spectres de l'orbitale P2p-plaident en faveur d'une couche d'oxyde avec l'apparition d'un pic caractéristique des phosphores In-P (129 eV) avant enrobage et disparition de celui-ci en faveur du pic caractéristique des phosphores de type InPOx (133 eV) (fig. I.21).

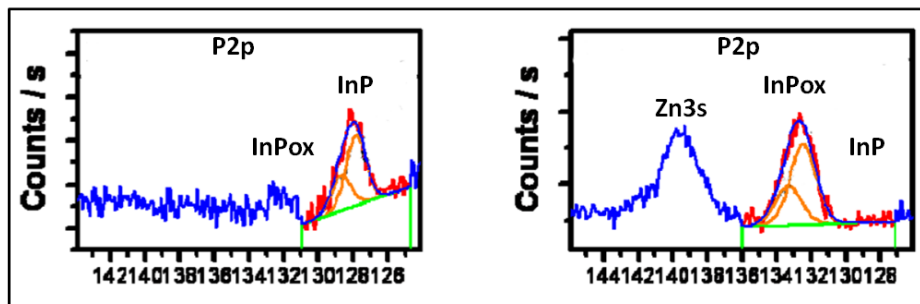


Figure I.21 – Données XPS des NCx d'InP à gauche et des NCx cœur-coquille InP/ZnS à droite [68]

F. Zan et J. Ren en 2012 [70] utilisent Zn_3P_2 comme précurseur de phosphore [36] et $\text{In}(\text{AM})_3$ dans l'ODE. Zn_3P_2 et HCl génèrent le gaz PH_3 qui est ensuite introduit vers le précurseur d'indium. Zn_3P_2 est moins réactif que Ca_3P_2 et permet de mieux contrôler la réaction. Ils utilisent le stéarate de zinc et le dithiothréitol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$) pour la couche ZnS . Ils arrivent à atteindre 660 nm en émission et un RQ de 30 à 60%. Ce dernier est amélioré par irradiation UV en présence de dithiothréitol, le précurseur de soufre. Ils émettent l'hypothèse qu'en irradiant, des ions S^{2-} se créent par décomposition du dithiothréitol et réagissent avec des ions Zn^{2+} à la surface augmentant ainsi la passivation. La coordination forte des groupes thiol augmente aussi le RQ. Les auteurs jouent sur les différents ratios des précurseurs et sur la température pour améliorer les synthèses au niveau de la position du pic excitonique et du RQ. Ils constatent ainsi la nécessité de prendre des précautions pour la quantité des carboxylates qui peut engendrer une chute du RQ. Ils émettent l'hypothèse qu'à haute concentration, ces derniers empêchent la bonne croissance de ZnS à la surface.

• Protocole "one-pot"

Une autre technique pour réaliser une coquille de ZnS est la synthèse "one-pot". Cette technique consiste à mélanger les précurseurs à température ambiante avant de chauffer.

L. Li et P. Reiss en 2008 [71] propose une méthode "one-pot". Le stéarate de zinc et le dodécane-thiol sont ajoutés à température ambiante dans la solution contenant $\text{In}(\text{AM})_3$, $\text{P}(\text{TMS})_3$ et AM . La solution est portée à 300 °C pendant 2h. Un décalage vers les plus hautes longueurs d'onde a lieu au cours de la réaction. Les NCx obtenus présentent un pic d'émission à 580 nm à 2h de réaction. Le RQ se situe entre 50% et 70% et les NCx montrent une bonne photo-stabilité, vérifiée en irradiant les NCx d'InP/ ZnS sous lampe UV en présence d'oxygène. Les auteurs émettent l'hypothèse que le début de synthèse s'effectuerait d'abord avec les éléments très réactifs comme $\text{P}(\text{TMS})_3$ et l'incorporation des phosphores s'arrêterait quand commencerait la formation de ZnS . Ensuite une étape de mûrissement aurait lieu pendant laquelle l'indium diffuserait dans la couche de ZnS . Le gradient de composition permettrait d'éviter les contraintes de la couche ZnS sur le NC d'InP. D'autre part, il semble que les ratios des précurseurs sont importants pour l'enrobage, car si la quantité de ZnS est faible, cela engendre de plus gros NCx mais la photostabilité est amoindrie. Pour aller plus loin dans la caractérisation de ces objets formés par la technique "one-pot", K. Huang et al. [72] réalisent des caractérisations XPS sur des NCx d'InP/ ZnS synthétisés par la méthode "one pot" en comparaison avec les NCx d'InP/ ZnS synthétisés en deux injections. La procédure "one-pot" est la même que celle présentée ci-dessus [71], par contre la procédure en

deux injections est réalisée avec $\text{In}(\text{AM})_3$, et PH_3 gazeux à 250°C pendant 30 min, un mélange de stéarate de zinc et d'éthylxanthate de zinc est ensuite ajouté à la solution des NCx. Celle-ci est chauffée à 300°C puis une autre partie de ce mélange de précurseurs de ZnS est ajoutée à nouveau lentement à 210°C pour permettre la croissance de cette coquille. La synthèse en deux injections permet d'obtenir des NCx plus gros en MET (5,1 nm pour 3,6 nm avec la méthode "one-pot"). Les caractérisations par XPS de l'orbitale In3d montrent que la synthèse en deux injections présente une structure cœur/coquille avec un cœur InP pur, un alliage S-In-P en interface et une couche ZnS pure, alors que les NCx synthétisés avec la technique "one-pot" sont formés d'un alliage homogène InPZnS avec en surface une couche fine de ZnS. Avec la technique "one-pot", les objets obtenus présentent une structure différente des NCx réalisés avec l'enrobage en deux injections.

• Enrobage de nanocristaux d'InZnP

Une dernière méthode consiste à synthétiser en premier lieu un alliage InZnP, avant enrobage par ZnS.

En 2008, l'équipe de S. Xu et al. [73] a ajouté l'undécylénate de zinc pendant la synthèse du cœur d'InP. Les précurseurs sont InCl_3 et $\text{P}(\text{TMS})_3$ en présence d'acide stéarique et d'hexadécylamine dans le myristate de méthyle, un ester. L'ajout d'undécylénate de zinc permet d'éliminer le pic induit par les défauts de surface (fig. I.22).

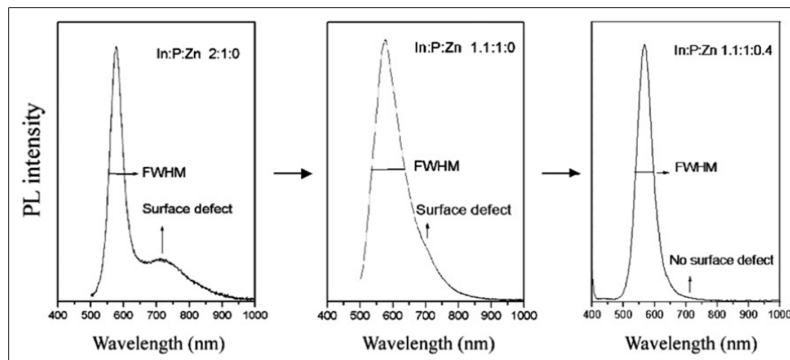


Figure I.22 – PL de différents ratios des précurseurs par rapport à l'undécylénate de zinc. La largeur à mi-hauteur du premier est de 47 nm, et les défauts sont visibles, le deuxième possède une largeur à mi-hauteur de 98 nm et le pic des défauts est encore présent. Le dernier montre une largeur à mi-hauteur de 47 nm et une absence de pic des défauts de surface

Après avoir synthétisé des NCx d'InZnP, les auteurs additionnent un seul précurseur pour le zinc et le soufre, le diéthylthiocarbamate de zinc dans l'ODE. La solution est chauffée à 230°C pendant 20 min. Le RQ obtenu est de 60%.

En 2009, la même équipe approfondit son étude sur l'intérêt d'utiliser les carboxylates de

zinc lors de la formation des NCx d'InP [74]. Les auteurs émettent l'hypothèse que le rôle des carboxylates de zinc est d'éliminer les défauts de surface lors de la croissance du cœur et ainsi permet d'améliorer le RQ par rapport à la synthèse sans ajout des carboxylates de zinc.

L'année suivante, l'équipe de U.T.D. Thuy et al. [75] utilise aussi du stéarate de zinc lors de la synthèse du cœur d'InP en créant un alliage InZnP. Ils observent un décalage de Stokes plus conséquent que pour des NCx d'InP purs. Ils montrent aussi que la vitesse de réaction évolue, à concentration de zinc et temps de synthèse égaux, une température plus haute engendre de plus gros NCx (luminescence décalée vers les plus hautes longueurs d'onde).

Après avoir formé l'alliage InZnP, les auteurs réalisent l'enrobage à 285 ° C pendant 1h à l'aide du dodécane-thiol et du stéarate de zinc. Le RQ se situe entre 60-70%. Ils observent aussi que ce RQ est plus élevé pour les NCx d'InZnP/ZnS que pour les NCx d'InP/ZnS synthétisés dans les mêmes conditions. Ils émettent une hypothèse sur l'amélioration de la réponse optique qui viendrait de la structure cristalline de cet alliage. Le paramètre cristallin d'InZnP, comparé à celui d'InP, est plus proche du paramètre cristallin de ZnS ce qui devrait faciliter la réalisation d'une coquille de ZnS autour d'InZnP.

I.C Applications

Le développement de méthodes de synthèse des NCx d'InP ayant des propriétés optoélectroniques contrôlées permet aujourd'hui la mise en œuvre d'applications, en particulier dans deux principaux domaines, l'électronique et la biologie. Sans être exhaustifs, nous présenterons dans cette dernière partie, quelques exemples récents d'utilisation des NCx d'InP mettant en lumière toutes leurs potentialités.

I.C.1 Applications électroniques et optoélectroniques

Dans ce domaine, une application des NCx d'InP/ZnS qui retient l'attention et pour laquelle des travaux approfondis sont réalisés concerne la confection de diodes électroluminescentes (LED) pour l'affichage (écrans) et pour l'éclairage. Le principe de fonctionnement est le suivant :

Un film de NCx est positionné entre deux électrodes. L'anode injecte des trous vers la BV des NCx, et la cathode peuple en électrons la BC. Les porteurs de charge diffusent et migrent vers l'électrode opposée sous l'action d'un champ électrique externe. Ils se recombinent de manière radiative au sein des NCx et la lumière émise (d'énergie $h\nu$) possède la longueur d'onde

correspondant à leur gap (fig. I.23).

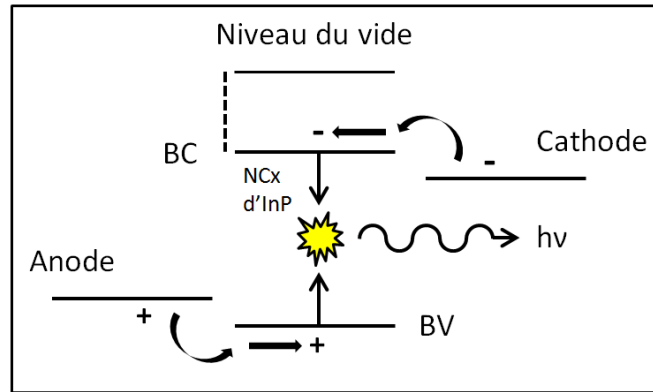


Figure I.23 – Schéma illustrant le principe de fonctionnement d'une LED

Dans le domaine de l'éclairage, l'un des enjeux est la confection de LED "blanche" dont les caractéristiques se rapprochent de la lumière naturelle. En effet, la plupart des LED commerciales se composent d'une LED émettant dans le bleu surmontée d'un polymère émettant dans le jaune. Toutefois, le déficit en longueurs d'onde rouges et vertes conduit à une lumière blanche peu naturelle et dite "froide".

La capacité des NCx d'InP à émettre sur toute la gamme du visible ouvre donc des perspectives quant à l'obtention de LED présentant un spectre d'émission plus équilibré. La preuve du concept a été apportée par Ziegler et al. en 2008 en préparant une LED incorporant des NCx d'InP/ZnS dans une matrice de silice, le phosphore d'indium permettant d'apporter la composante rouge grâce à une longueur d'onde d'émission centrée autour de 650 nm (fig. I.24) [76].

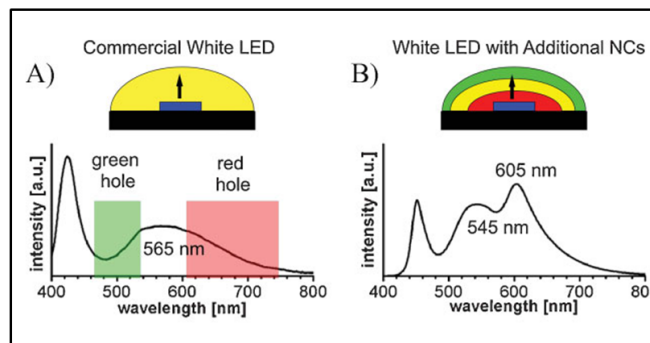


Figure I.24 – Comparaison entre A) les LEDs commerciales et B) les LEDs en présence de NCx [76]

Concernant les applications pour l'affichage, même si InP est un matériau prometteur, des progrès conséquents restent à faire en particulier en termes d'efficacité ou rendement quantique externe (le nombre de photons émis par charge injectée). Cette année, J. Lim et al. [77] ont réussi à obtenir un rendement de 3,46% pour un système InP/ZnSeS, un record qui n'avait jamais encore

été atteint puisque le précédent résultat était de 0,26% [78]. Cette augmentation significative est attribuée à l'utilisation d'une coquille de ZnSSe choisie pour le bon accord de maille existant avec InP et qui permet d'optimiser le rendement quantique d'émission ($>70\%$) [77]. Toutefois, ce résultat reste bien en deçà de ceux des NCx de CdSe (18%) [79].

Enfin, on peut également citer d'autres applications relevant du domaine de l'électronique comme les cellules photovoltaïques [80], les lasers [81] ou les capteurs de gaz [82].

De manière générale, la faible toxicité d'InP en comparaison avec les nanomatériaux concurrents à base de cadmium ou de plomb développés dans la littérature représente un atout important tout comme pour les applications dans le domaine de la médecine et de la biologie en général.

I.C.2 Applications biologiques

Une application des NCx d'InP/ZnS souvent étudiée ces dernières années concerne leur utilisation comme biomarqueurs luminescents *in vivo* pour imager les cellules, pour étudier leur comportement, visualiser des tumeurs cancéreuses [83, 84] ou *in vitro* pour servir de révélateur dans l'analyse d'échantillons (sang, sérum) sur puce à ADN [83].

Concernant le marquage fluorescent, qui a été initialement proposé par W.C.W. Chan en 1998 [85], les NCx semi-conducteurs présentent de manière générale de nombreux avantages par rapport aux fluorophores organiques [86] :

- La possibilité d'obtenir une gamme de longueurs d'onde d'émission étroite et modulable avec la taille. Cela permet l'utilisation simultanée de plusieurs tailles de NCx pour la visualisation d'entités biologiques différentes en jouant sur la fonctionnalisation de ces NCx (multiplexage).
- La capacité à absorber des photons sur une large gamme de longueurs d'onde (à la longueur d'onde d'absorption maximale), contrairement aux chromophores organiques qui, en comparaison, possèdent une absorption étroite et une émission large non modulables.
- Le coefficient d'extinction molaire 10 à 50 fois plus élevé que pour les fluorophores organiques.
- Le temps d'émission (état excité) 5 à 10 fois plus long (fig. I.25).
- La photostabilité importante : les NCx semi-conducteurs possèdent une meilleure résistance au photoblanchiment, ce qui leur confère la possibilité d'effectuer des cycles absorption/luminescence plus nombreux que les chromophores organiques (fig. I.25).

Par ailleurs, plus spécifiquement, les NCx à base d'InP offrent deux atouts supplémentaires particulièrement importants :

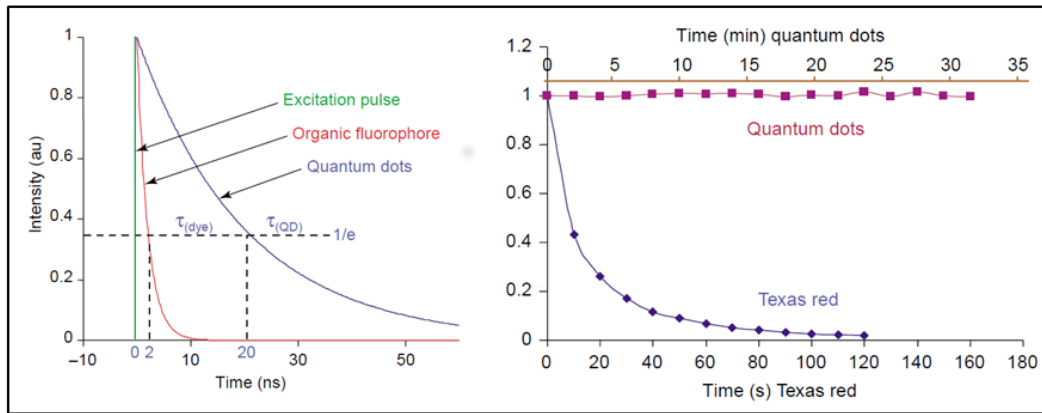


Figure I.25 – Photostabilité des NCx semi-conducteurs en comparaison aux fluorophores [86]

- La possibilité d'absorber et d'émettre au-delà de 650 nm dans la zone de transmissivité maximale des tissus organiques (pour éviter que la réponse en luminescence soit absorbée par le sang et l'eau et se situe dans la fluorescence naturelle de la peau (fig. I.26a et b). En effet, le gap d'InP massif est de 1,35 eV ce qui permet donc d'atteindre des longueurs d'onde situées entre 700 et 900 nm (diamètre de Bohr de 15 nm [8]).

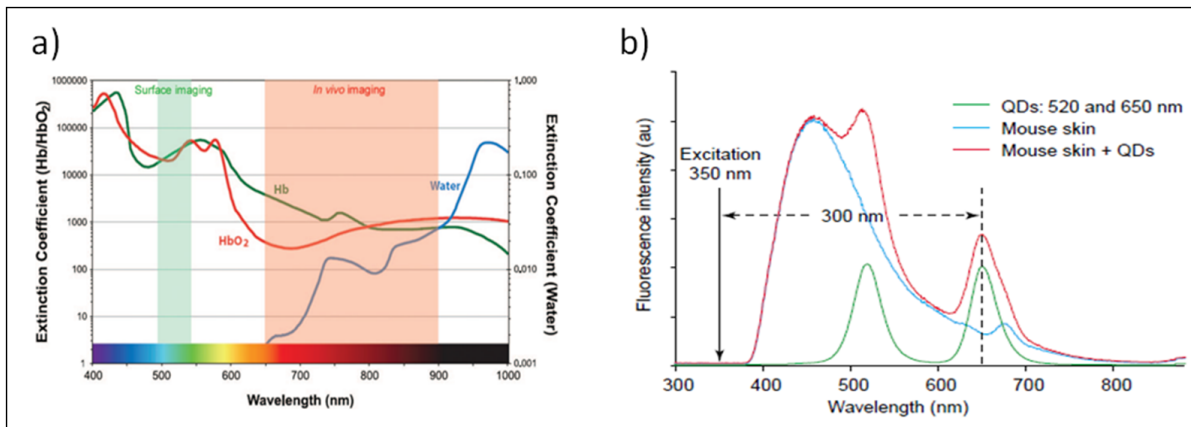


Figure I.26 – a) Absorption du sang et de l'eau [87], b) PL naturelle de la peau [86]

- La faible toxicité des éléments constitutifs en comparaison à ceux dérivant des matériaux à base de cadmium, de plomb et d'arsenic.

Toutefois, la question de la toxicité est complexe avec de multiples origines potentielles (les dérivés réactifs de l'oxygène ou "reactive oxygen species" (ROS) en anglais, la taille, la forme, l'état de surface, l'impact du stimulus externe (lumière, magnétisme) sur les gènes...) et envisager la toxicité des NCx sous le seul angle de la toxicité intrinsèque des éléments est trop restrictif [88, 89, 90]. Seules les études comparatives dans lesquelles un seul paramètre est modifié peuvent donc permettre de conclure de manière univoque sur la toxicité relative de NCx différents.

Ainsi, une publication réalisée récemment par V. Brunetti et al. en 2013 [91] montre l'intérêt d'utiliser les NCx d'InP/ZnS par comparaison avec les NCx de CdSe/ZnS. Les auteurs étudient leur impact *in vitro* et *in vivo* sur des drosophiles dont le génome est proche de celui de l'homme. La taille des particules, les charges, la couche ZnS et la chimie de surface sont les mêmes et la seule différence réside dans le cœur InP et CdSe. *In vitro*, pour CdSe/ZnS, ils observent une plus grande libération de cadmium indiquant la meilleure stabilité d'InP/ZnS. *In vivo*, les chercheurs étudient l'incubation sur différentes cellules à différentes concentrations avec des temps d'incubation variables. En résumé, les NCx d'InP/ZnS moins toxiques donnent des résultats plus favorables concernant la destruction des membranes, l'apparition de ROS, la destruction des gènes et la perturbation de l'équilibre du taux d'ions Ca^{2+} qui, à de grandes quantités, entraînent la mort des neurones.

I.D Conclusion

Ce chapitre dédié en grande partie aux méthodes de synthèse de NCx d'InP, permet de mettre en évidence les avancées considérables faites en moins d'une vingtaine d'années en particulier sur la simplicité des protocoles, le contrôle des caractéristiques morphologiques, structurales et donc des propriétés des nano-objets obtenus. Ainsi, par exemple, si les premières synthèses (en milieu coordonnant) nécessitaient de longs temps de réaction (plusieurs heures à plusieurs jours) et des étapes fastidieuses de tri pour obtenir des distributions en taille étroites, des résultats équivalents sont aujourd'hui obtenus en quelques minutes sans faire appel aux méthodes de précipitation sélective. De même, en termes de contrôle des propriétés, la chimie des NCx d'InP a atteint un degré de maturité qui permet d'envisager leur utilisation pour des applications. Toutefois, malgré ces avancées des verrous existent encore au niveau du contrôle de la taille (puisque les longueurs d'onde maximales pouvant être atteintes restent inférieures à 750 nm) ou au niveau des rendements quantiques qui restent inférieurs à ceux des NCx de CdSe ou PbSe. De même, les conditions de synthèse restent des conditions drastiques qui nécessitent des précurseurs hautement réactifs ou des températures élevées ($>180^\circ\text{C}$). Enfin, le degré de compréhension des mécanismes impliqués lors des synthèses reste très limité. C'est dans cette problématique de rationalisation, de compréhension des synthèses que s'inscrivent ces travaux de thèse, afin d'évoluer vers des systèmes maîtrisés et de contrôler les caractéristiques des NCx d'InP.

Bibliographie

- [1] Alivisatos, A. P., *Science* **271**, 933 (1996).
- [2] Alivisatos, A. P., *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 13226 (1996).
- [3] Lahmani, M., Brechignac, C., and Houdy, P., *Les nanosciences* (Ed. Belin, 2006).
- [4] Green, M., *Journal of Materials Chemistry* **20**, 5797 (2010).
- [5] Baranov, D., Manna, L., and Kanaras, A. G., *Journal of Materials Chemistry* **21**, 16694 (2011).
- [6] Smith, A. M., and Nie, S., *Accounts of Chemical Research* **43**, 190 (2010).
- [7] Brus, L., *The Journal of Physical Chemistry* **90**, 2555 (1986).
- [8] Guzelian, A. A., Katari, J. B., Kadavanich, A. V., Banin, U., Hamad, K., Juban, E., Alivisatos, A. P., Wolters, R. H., Arnold, C. C., and Heath, J. R., *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 7212 (1996).
- [9] Micic, O. I., Jones, K. M., Cahill, A., and Nozik, A. J., *The Journal of Physical Chemistry B* **102**, 9791 (1998).
- [10] Reiss, P., Protiere, M., and Li, L., *Small* **5**, 154 (2009).
- [11] Rogach, A., *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots* (ed SpringerWien New York, 2008).
- [12] Norris, D. J., and Bawendi, M. G., *The Journal of Chemical Physics* **103**, 5260 (1995).
- [13] Nordell, K. J., Boatman, E. M., and Lisensky, G. C., *Journal of chemical education* **82**, 1697 (2005).
- [14] Demas, J. N., and Crosby, G. A., *The Journal of Physical Chemistry* **75**, 991 (1971).
- [15] Goebel, D. G., *Applied Optics* **6**, 125 (1967).
- [16] Suzuki, K., Kobayashi, A., Kaneko, S., Takehira, K., Yoshihara, T., Ishida, H., Shiina, Y., Oishi, S., and Tobita, S., *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 9850 (2009).
- [17] Wallraff, G. M., and Hinsberg, W. D., *Chemical Reviews* **99**, 1801 (1999).
- [18] Hendershot, D. G., Gaskill, D. K., Justus, B. L., Fatemi, M., and Berry, A. D., *Applied physics letters* **63**, 3324 (1993).
- [19] Battaglia, D., and Peng, X., *Nano Letters* **2**, 1027 (2002).
- [20] Mac Dougall, J. E., Eckert, H., Stucky, G. D., Herron, N., Wang, Y., Moller, K., Bein, T., and Cox, D., *Journal of the American Chemical Society* **111**, 8006 (1989).
- [21] Uchida, H., Ogata, T., and Yoneyama, H., *Chemical Physics Letters* **173**, 103 (1990).
- [22] Wells, R. L., Pitt, C. G., McPhail, A. T., Purdy, A. P., Shafieezad, S., and Hallock, R. B., *Chemistry of Materials* **1**, 4 (1989).
- [23] Douglas, T., and Theopold, K., *Inorganic Chemistry* **30**, 594 (1991).
- [24] Wei, S., Lu, J., Zneg, L., Yu, W., and Qian, Y., *Chemistry Letters* **31**, 1034 (2002).
- [25] Wei, S., *Journal of Applied Physics* **95**, 3683 (2004).
- [26] Yang, H., Yin, W., Zhao, H., Yang, R., and Song, Y., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69**, 1017 (2008).
- [27] Murray, C., Norris, D. J., and Bawendi, M. G., *Journal of the American Chemical Society* **115**, 8706 (1993).
- [28] Micic, O. I., Curtis, C. J., Jones, K. M., Sprague, J. R., and Nozik, A. J., *The Journal of Physical Chemistry* **98**, 4966 (1994).
- [29] Micic, O. I., Sprague, J. R., Curtis, C. J., Jones, K. M., Machol, J. L., Nozik, A. J., Giessen, H., Fluegel, B., Mohs, G., and Peyghambarian, N. J., *The Journal of Physical Chemistry* **99**, 7754 (1995).

- [30] Micic, O. I., Ahrenkiel, S. P., and Nozik, A. J., *Applied Physics Letters* **78**, 4022 (2001).
- [31] Tomaselli, M., Yarger, J., Bruchez, M., Havlin, R., deGraw, D., Pines, A., and Alivastos, A., *Journal of Chemical Physics* **110**, 8861 (1999).
- [32] Hens, Z., Moreels, I., and Martins, J. C., *ChemPhysChem* **6**, 2578 (2005).
- [33] Moreels, I., Martins, J., and Hens, Z., *Sensors and Actuators B : Chemical* **126**, 283 (2007).
- [34] Talapin, D. V., Rogach, A. L., Mekis, I., Haubold, S., Kornowski, A., Haase, M., and Weller, H., *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **202**, 145 (2002).
- [35] Jun, K., Khanna, P., Hong, K.-B., Baeg, J., and Suh, Y., *Materials Chemistry and Physics* **96**, 494 (2006).
- [36] Vinokurov, A. A., Dorofeev, S., Znamenkov, K., Panfilova, A., and Kuznetsov, T., *Mendeleev Commun.* **20**, 31 (2010).
- [37] T. Matsumoto, Maenosono, S., and Yamaguchi, Y., *Chemistry Letters* **33**, 1492 (2004).
- [38] Li, C., Ando, M., and Murase, N., *Chemistry Letters* **37**, 856 (2008).
- [39] Lucey, D. W., MacRae, D. J., Furis, M., Sahoo, Y., Cartwright, A. N., and Prasad, P. N., *Chemistry of Materials* **17**, 3754 (2005).
- [40] Xie, R., Battaglia, D., and Peng, X., *Journal of the American Chemical Society* **129**, 15432 (2007).
- [41] Allen, P., Walker, B., and Bawendi, M., *Angewandte Chemie International Edition* **49**, 760 (2010).
- [42] Gary, D. C., and Cossairt, B. M., *Chemistry of Materials* **25**, 2463 (2013).
- [43] Liu, Z., Kumbhar, A., Xu, D., Zhang, J., Sun, Z., and Fang, J., *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 3540 (2008).
- [44] Li, L., Protiere, M., and Reiss, P., *Chemistry of Materials* **20**, 2621 (2008).
- [45] Joung, S., Yoon, S., Han, C.-S., Kim, Y., and Jeong, S., *Nanoscale research letters* **7**, 1 (2012).
- [46] Harris, D. K., and Bawendi, M. G., *Journal of the American Chemical Society* **134**, 20211 (2012).
- [47] Xu, S., Kumar, S., and Nann, T., *Journal of the American Chemical Society* **128**, 1054 (2006).
- [48] Hussain, S., Won, N., Nam, J., Bang, J., Chung, H., and Kim, S., *ChemPhysChem* **10**, 1466 (2009).
- [49] Gerbec, J. A., Magana, D., Washington, A., and Strouse, G. F., *Journal of the American Chemical Society* **127**, 15791 (2005).
- [50] Li, Z., and Casadonte Jr, D., *Ultrasonics Sonochemistry* **14**, 757 (2007).
- [51] Marre, S., Baek, J., Park, J., Bawendi, M. G., and Jensen, K. F., *Journal of the Association for Laboratory Automation* **14**, 367 (2009).
- [52] Baek, J., Allen, P. M., Bawendi, M. G., and Jensen, K. F., *Angewandte Chemie International Edition* **50**, 627 (2011).
- [53] Micic, O. I., Sprague, J., Lu, Z., and Nozik, A. J., *Applied Physics Letters* **68**, 3150 (1996).
- [54] Talapin, D. V., Gaponik, N., Borchert, H., Rogach, A. L., Haase, M., and Weller, H., *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 12659 (2002).
- [55] Adam, S., Talapin, D. V., Borchert, H., Lobo, A., McGinley, C., de Castro, A. R. B., Haase, M., Weller, H., and Moeller, T., *The Journal of Chemical Physics* **123**, 084706 (2005).
- [56] Protiere, M., and Reiss, P., *chemical Communications* pp. 2417–2419 (2007).
- [57] Kurbatov, D., Opanasyuk, A., Kshnyakina, S., Melnik, V., and Nesprava, V., *Romanian Journal of Physics* **55**, 213 (2010).

- [58] Matsuura, Y., and Miyagi, M., *Applied Physics Letters* **61**, 1622 (1992).
- [59] Dabbousi, B., Rodriguez-Viejo, J., Mikulec, F., Heine, J., Mattoussi, H., Ober, R., Jensen, K. F., and Bawendi, M. G., *Journal of Physical Chemistry B* **101**, 9463 (1997).
- [60] Micic, O. I., Smith, B. B., and Nozik, A. J., *The Journal of Physical Chemistry B* **104**, 12149 (2000).
- [61] Lim, J., Bae, W. K., Lee, D., Nam, M. K., Jung, J., Lee, C., Char, K., and Lee, S., *Chemistry of Materials* **23**, 4459 (2011).
- [62] Haubold, S., Haase, M., Kornowski, A., and Weller, H., *ChemPhysChem* **5**, 331 (2001).
- [63] Langof, L., Fradkin, L., Ehrenfreund, E., Lifshitz, E., Micic, O., and Nozik, A., *Chemical Physics* **297**, 93 (2004).
- [64] Byun, H. J., Lee, J. C., and Yang, H., *Journal of Colloid and Interface Science* **355**, 35 (2011).
- [65] Lucey, D. W., MacRae, D. J., Prasad, P. N., and Beachley Jr, O. T. **7,193,098**, patent (2007).
- [66] Bharali, D. J., Lucey, D. W., Jayakumar, H., Pudavar, H. E., and Prasad, P. N., *Journal of the American Chemical Society* **127**, 11364 (2005).
- [67] Lim, K., Jang, H. S., and Woo, K., *Nanotechnology* **23**, 485609 (2012).
- [68] Ryu, E., Kim, S., Jang, E., Jun, S., Jang, H., Kim, B., and Kim, S.-W., *Chemistry of Materials* **21**, 573 (2009).
- [69] Cros-Gagneux, A., Delpech, F., Nayral, C., Cornejo, A., Coppel, Y., and Chaudret, B., *Journal of the American Chemical Society* **132**, 18147 (2010).
- [70] Zan, F., and Ren, J., *Journal of Materials Chemistry* **22**, 1794 (2012).
- [71] Li, L., and Reiss, P., *Journal of the American Chemical Society* **130**, 11588 (2008).
- [72] Huang, K., Demadrille, R., Silly, M. G., Sirotti, F., Reiss, P., and Renault, O., *ACS Nano* **4**, 4799 (2010).
- [73] Xu, S., Ziegler, J., and Nann, T., *Journal of Materials Chemistry* **18**, 2653 (2008).
- [74] Xu, S., Klama, F., Ueckermann, H., Hoogewerff, J., Clayden, N., and Nann, T., *Science of Advanced Materials* **1**, 125 (2009).
- [75] Thuy, U. T. D., Reiss, P., and Liem, N. Q., *Applied Physics Letters* **97**, 193104 (2010).
- [76] Ziegler, J., Xu, S., Kucur, E., Meister, F., Batentschuk, M., Gindele, F., and Nann, T., *Advanced Materials* **20**, 4068 (2008).
- [77] Lim, J., Park, M., Bae, W. K., Lee, D., Lee, S., Lee, C., and Char, K., *ACS Nano* **7**, 9019 (2013).
- [78] Yang, X., Divayana, Y., Zhao, D., Swee Leck, K., Lu, F., Tiam Tan, S., Putu Abiyasa, A., Zhao, Y., Volkan Demir, H., and Wei Sun, X., *Applied Physics Letters* **101**, 233110 (2012).
- [79] Mashford, B. S., Stevenson, M., Popovic, Z., Hamilton, C., Zhou, Z., Breen, C., Steckel, J., Bulovic, V., Bawendi, M., Coe-Sullivan, S., and Kazlas, P. T., *Nature Photonics* **7**, 407 (2013).
- [80] Zaban, A., Micic, O. I., Gregg, B. A., and Nozik, A. J., *Langmuir* **14**, 3153 (1998).
- [81] Koroknay, E., Schulz, W.-M., Eichfelder, M., Rossbach, R., Jetter, M., and Michler, P., *Journal of Physics : Conference Series* **245**, 012077 (2010).
- [82] Angelis, R. D., *Journal of Sensor Technology* **03**, 1 (2013).
- [83] Parak, W. J., Pellegrino, T., and Plank, C., *Nanotechnology* **16**, R9 (2005).
- [84] Gao, J., Chen, K., Xie, R., Xie, J., Yan, Y., Cheng, Z., Peng, X., and Chen, X., *Bioconjugate Chemistry* **21**, 604 (2010).
- [85] Chan, W., and Nie, S., *Science* **281**, 2016 (1998).

- [86] Gao, X., Yang, L., Petros, J. A., Marshall, F. F., Simons, J. W., and Nie, S., *Current Opinion in Biotechnology* **16**, 63 (2005).
- [87] Kobayashi, H., Ogawa, M., Alford, R., Choyke, P., and Urano, Y., *Chemical Reviews* **110**, 2620 (2010).
- [88] Soenen, S. J., Rivera-Gil, P., Montenegro, J.-M., Parak, W. J., De Smedt, S. C., and Braeckmans, K., *Nano Today* **6**, 446 (2011).
- [89] Tsoi, K. M., Dai, Q., Alman, B. A., and Chan, W. C. W., *Accounts of Chemical Research* **46**, 662 (2013).
- [90] Winnik, F. M., and Maysinger, D., *Accounts of Chemical Research* **46**, 672 (2013).
- [91] Brunetti, V., Chibli, H., Fiammengo, R., Galeone, A., Malvindi, M. A., Vecchio, G., Cingolani, R., Nadeau, J. L., and Pompa, P. P., *Nanoscale* **5**, 307 (2013).

Chapitre II

Synthèse de nanoparticules d'InP et d'InP/ZnS à partir des carboxylates d'indium

Sommaire

II.A Introduction	54
II.B Étude des nanoparticules d'InP	54
II.B.1 Synthèse et caractérisations préliminaires	54
II.B.1.1 Protocole	54
II.B.1.2 Caractérisations préliminaires	55
II.B.2 Caractérisation fine	57
II.B.2.1 Caractérisation de la composition du cœur inorganique des nanoparticules d'InP	57
II.B.2.2 Caractérisation de la sphère de coordination	59
II.C Étude des objets cœur/coquille InP/ZnS	62
II.C.1 Synthèse et caractérisations préliminaires	62
II.C.1.1 Protocole	62
II.C.1.2 Caractérisations préliminaires	62
II.C.2 Caractérisation fine	64
II.C.2.1 Caractérisation des nanoparticules cœur/coquille InP/ZnS	64
II.C.3 Mécanisme de l'oxydation lors de la synthèse de l'enrobage par ZnS	69
II.C.3.1 Effet de l'enrobage par ZnS	69
II.C.3.2 Effet du précurseur de zinc	70
II.C.3.3 Effet des acides carboxyliques	71
II.C.4 Caractérisation de la sphère de coordination	73
II.D Conclusion	76
Bibliographie	77

II.A Introduction

La synthèse mise en place en 2002 par Peng et al. représente une date clé dans la synthèse des nanoparticules (NPs) d'InP [1]. En effet, elle permet d'obtenir des objets de bonne cristallinité avec une distribution de taille étroite en un temps de réaction beaucoup plus court que les voies de synthèse décrites jusqu'alors. Cette méthode consiste à utiliser le tris(acétate) d'indium ($\text{In}(\text{Oac})_3$) et la tris(triméthylsilyl)phosphine ($\text{P}(\text{TMS})_3$) comme précurseurs. L'acide palmitique (AP) est utilisé comme ligand et l'octadéc-1-ène (ODE) comme solvant. La température de réaction est de 280 ° C. Toutefois, cette synthèse présente des limites. Dans sa thèse, Arnaud Cros-Gagneux a montré qu'elle entraîne une oxydation des NPs en raison d'une réaction parasite de décarboxylation de l'AP en présence des NPs d'InP qui induit des conditions oxydantes. Des taux d'oxydation du phosphore de l'ordre de 25% sont observés sur les particules. La réaction de décarboxylation a été mise en évidence par la détection d'une cétone, la palmitone ($((\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14})_2\text{CO}$). Cette réaction entraîne des conditions oxydantes, probablement dues à la génération *in situ* d'eau, qui conduit à la formation d'espèces InPO_x en surface des NPs d'InP [2]. Dans ce chapitre, pour pousser plus loin la caractérisation de la couche d'oxyde, qui se forme lors de la synthèse des NPs d'InP, une étude du cœur est réalisée par spectroscopie photo-électronique X (XPS) et par RMN.

Le protocole de Peng et al. pour la formation des NPs d'InP/ZnS mis en place en 2007 [3] a été reproduit au sein de notre équipe. Les précurseurs de la coquille sont des carboxylates de zinc et du soufre élémentaire (S_8). La réaction a lieu dans l'ODE à 220 ° C. Dans ce chapitre sera présentée une caractérisation fine de ces NPs d'InP/ZnS.

II.B Étude des nanoparticules d'InP

II.B.1 Synthèse et caractérisations préliminaires

II.B.1.1 Protocole

Le protocole de Peng et al. pour la synthèse des NPs d'InP s'opère sous atmosphère inerte. Le ratio $\text{In}(\text{OAc})_3/\text{AP}/\text{P}(\text{TMS})_3$ est 1/3/0,5. La concentration de phosphore est de 8,7 mM dans l'ODE. Une solution contenant l'AP et $\text{In}(\text{OAc})_3$ dans l'ODE est chauffée à 120 ° C sous pression réduite (0,13 mbar) pendant 2h. Cette étape permet d'effectuer les échanges des ligands acétate/palmitate, l'acétate étant éliminé sous forme d'acide acétique par évaporation sous l'effet du

vide dynamique. Ensuite la solution $\text{P}(\text{TMS})_3/\text{ODE}$ est injectée à 300°C et la réaction dure 1h à 280°C pour permettre la maturation des NPs (fig. II.1).

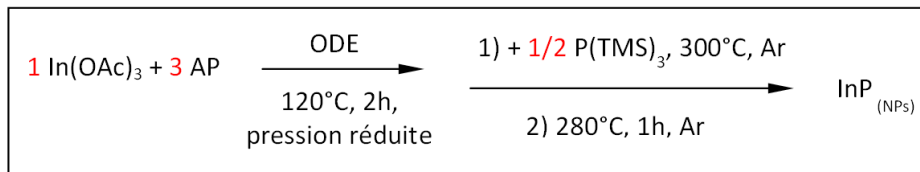


Figure II.1 – Protocole de la réaction à base d'acétate d'indium

II.B.1.2 Caractérisations préliminaires

• Caractérisations optiques

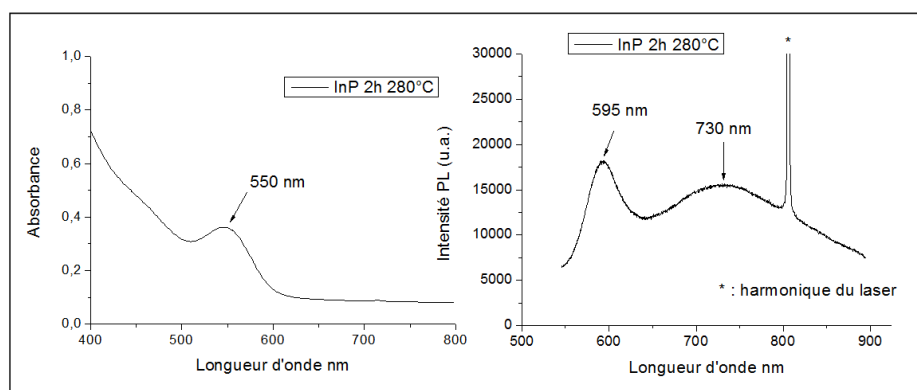


Figure II.2 – Spectres d'absorption et de photoluminescence (PL) des NPs d'InP à base d'acétate d'indium

Sur le spectre d'absorption (fig. II.2), un pic à 550 nm est présent et en PL apparaît un pic à 595 nm et un pic large vers 730 nm. En absorbance, le pic correspond à la première transition optique du premier état excitonique [4, 5]. Le pic à 595 nm visible en PL correspond à la transition optique du premier état excitonique et donc à l'émission du cœur de la particule. Le deuxième pic large correspond au signal des états de surface [6]. Avec la longueur d'onde obtenue, il est possible de déterminer le diamètre du cœur et la distribution de taille qui est de $2,9 \pm 0,4$ nm (Annexe C.1).

• Caractérisation de la morphologie et de la taille

Sur les images obtenues avec le microscope électronique à transmission (MET) (fig. II.3), il est possible de voir des NPs sphériques. La taille des NPs est de $2,3 \pm 1,1$ nm. Les NPs présentent un faible contraste et par ailleurs, les petites tailles rendent la répartition en taille difficile à réaliser. Ce diamètre déduit est cohérent avec celui déterminé avec la PL.

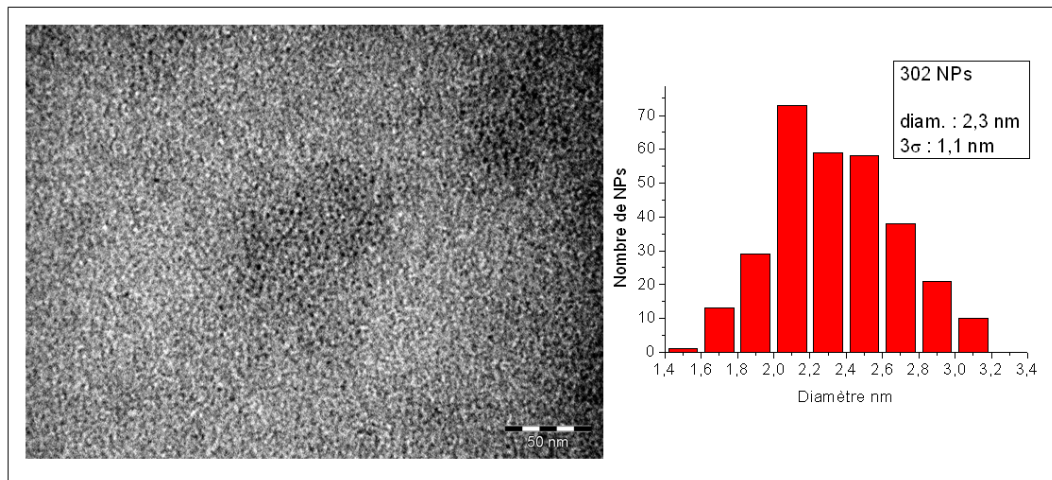


Figure II.3 – Image MET et distribution de taille des NPs d'InP

• Analyse structurale

Les NPs sont lavées avec des ajouts successifs d'acétone et de toluène purifiés. L'acétone va permettre la précipitation des NPs et le toluène permet leur resolubilisation. La mesure est réalisée en atmosphère inerte.

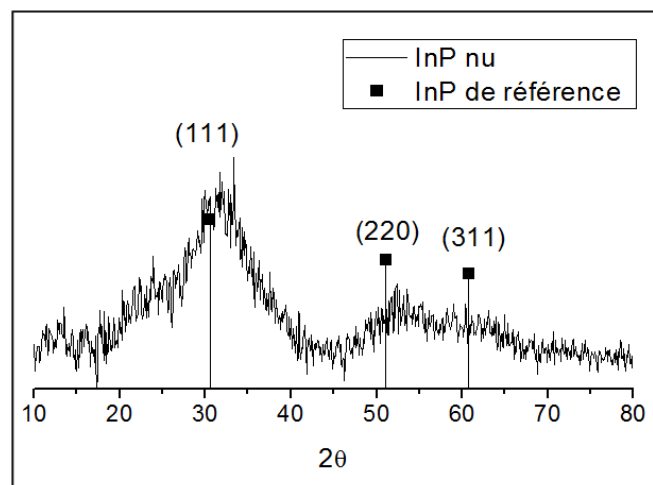


Figure II.4 – Diffractogramme RX des NPs d'InP synthétisées à partir d'acétate d'indium

Le diffractogramme (fig.II.4) présente trois pics larges à 32° , 53° et 61° . La structure identifiée est similaire à l'InP cristallin massif. Il s'agit de la structure blende, les pics correspondent respectivement aux plans (111), (220) et (311). La taille réduite des NPs engendre des signaux élargis par rapport au matériau massif. Ce phénomène a déjà été observé [1, 4]. Cette synthèse est reproductible et les résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Peng et al. [1] et Cros-Gagneux et al. [2].

II.B.2 Caractérisation fine

II.B.2.1 Caractérisation de la composition du cœur inorganique des nanoparticules d'InP

• RMN en phase solide

La résonance magnétique nucléaire (RMN) en rotation à l'angle magique (MAS) est une technique de RMN qui permet d'analyser les NPs en phase solide. Les NPs sont lavées avec des ajouts successifs d'acétone et de toluène purifiés.

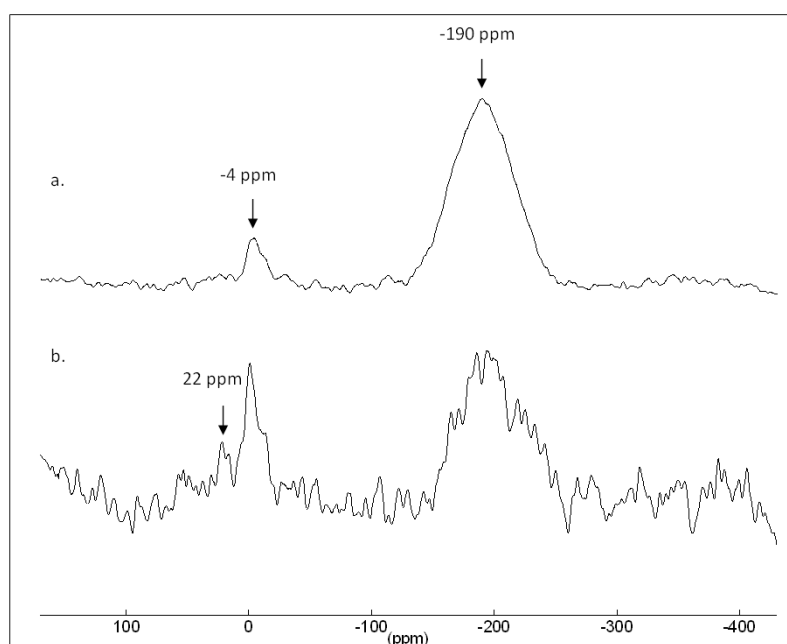


Figure II.5 – Spectres RMN en phase solide des NPs d'InP a) MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et b) CP-MAS $^1\text{H}-^{31}\text{P}$

La RMN MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (fig. II.5) permet d'observer tous les types de phosphores présents dans la synthèse. Deux pics sont visibles, un fin à -4 ppm et un à -190 ppm de largeur à mi-hauteur de 60 ppm. Le pic à -4 ppm correspond à des phosphores en interaction avec des atomes d'oxygène, de type InPO_4 . Le pic à -190 ppm provient des atomes de phosphore de type phosphure et donc environnés d'indium [2]. L'aire du signal est proportionnelle à leurs quantités respectives sur le spectre de RMN MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Il est alors possible de calculer un taux d'oxydation qui est de 6%. Des taux d'oxydation équivalents ont été mesurés plusieurs fois sur différents échantillons dans ce travail de thèse. Dans la thèse d'Arnaud Cros-Gagneux, le taux d'oxydation était un peu plus élevé, cette différence d'un opérateur à un autre peut probablement être reliée aux faiblesses du protocole (qui seront discutées dans ce chapitre).

La RMN CP-MAS ^1H - ^{31}P permet d'exacerber les phosphores en surface des NPs. Le spectre présente les mêmes pics que pour la RMN MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, mais un autre pic est observé à 22 ppm et correspond à des phosphores de type InPO_3 . L'accroissement de l'intensité du pic à -4 ppm et l'apparition du pic à 22 ppm sur le spectre RMN CP-MAS ^1H - ^{31}P montrent que ces phosphores de type oxydés se situent majoritairement à la surface de la NP.

• Spectroscopie photo-électronique X

Une analyse chimique de surface a été réalisée sur les NPs d'InP obtenues avec ce protocole de synthèse.

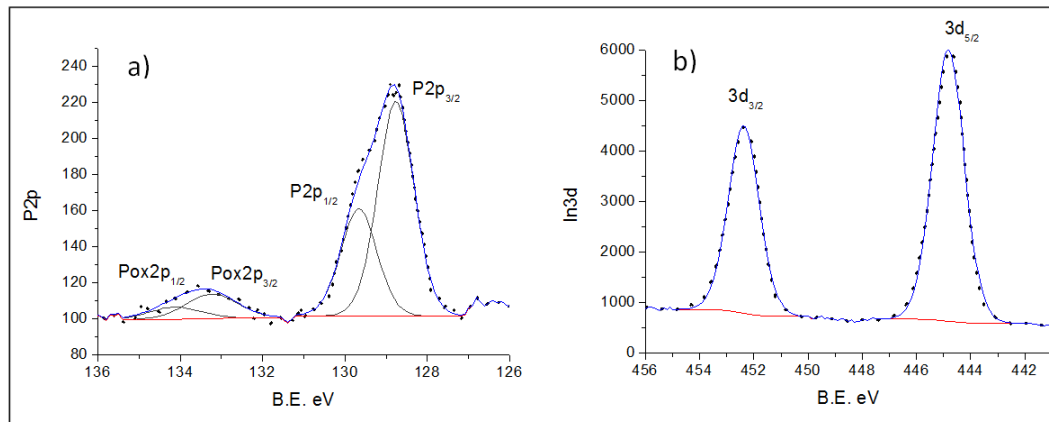


Figure II.6 – Spectres XPS des NPs d'InP a) P2p et b) In3d

Le spectre de l'orbitale P2p du phosphore (fig. II.6a) montre une oxydation des atomes de phosphores caractérisée par le doublet situé à 133,2 eV-134,1 eV. Ce doublet peut être attribué à des phosphores de type InPO_x comme décrit par P. Mohapatra et al. en 2011 [7]. À côté de celui-ci, à de plus faibles énergies de liaisons (128,7 eV-129,6 eV), se situe l'autre doublet associé à l'environnement InP [7].

Pour le spectre de l'orbitale In3d de l'indium (fig. II.6b), deux composantes à 444,7 eV et 452,2 eV dues au couplage spin-orbite sont attribuées à l'InP. L'analyse quantitative permet de déterminer le rapport In/P de 2, ce qui est cohérent avec le ratio utilisé pour la synthèse et avec le ratio trouvé dans la littérature pour la formation de NPs d'InP (par exemple L. Li et al. [8]).

Au niveau du spectre de l'orbitale O1s de l'oxygène (fig. II.7), trois contributions sont présentes à 529,9 eV (O1), 531,1 eV (O2) et 532,2 eV (O3), la contribution majoritaire. À titre de comparaison, le spectre d' In_2O_3 à l'état massif est montré (fig. II.7). La contribution à 529,9 eV (O1) correspond à In_2O_3 . Le décalage qui existe par rapport au massif provient de l'échelle nanométrique [9]. La contribution à 531,1 eV (O2) correspond à des hydroxydes d'indium InOOH ou

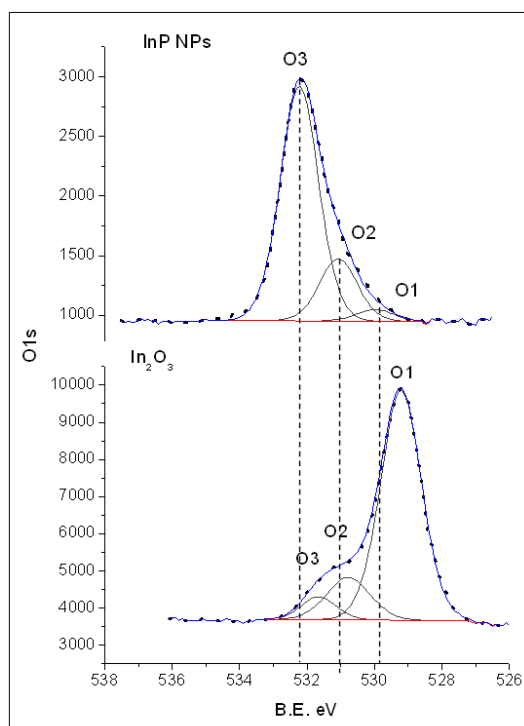


Figure II.7 – Spectres XPS de l'orbitale O1s pour les NPs d'InP et l' In_2O_3 massif

$\text{In}(\text{OH})_3$. Le pic à 532,2 eV (O3) peut être associé à l'oxygène des fonctions carboxylates ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$) comme l'ont décrit Donley et al. [10]. La présence d' InPO_x contribue également à la prédominance de ce pic [11, 12].

II.B.2.2 Caractérisation de la sphère de coordination

Quatre modes de liaison sont communément décrits dans la littérature pour le ligand de type carboxylate. Il peut s'agir d'un anion non-coordiné dans une "structure ionique", ou bien le ligand peut présenter des modes de coordination monodentate, bidentate chélatant, bidentate pontant (fig. II.8a) ou un mélange de ces modes de coordination, le mode bidentate chélatant-pontant (fig. II.8b).

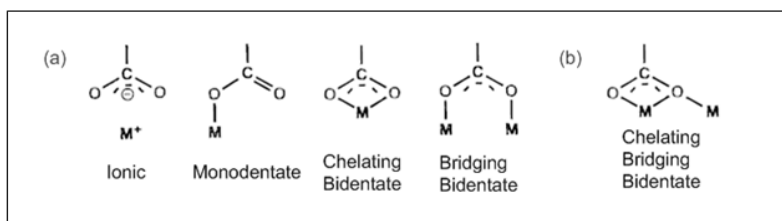


Figure II.8 – Modes de coordination des carboxylates a) modes basiques de coordination b) autre type de coordination observé pour les complexes d'indium

Les modes de coordination peuvent être caractérisés et différenciés, entre autres, par l'infra-

rouge (IR) et la RMN du carbone.

• Caractérisation par IR

Concernant la méthode de caractérisations par IR, une focalisation est réalisée sur la zone 1400-1700 cm^{-1} qui est caractéristique des bandes d'élongation C= en général et C=O en particulier.

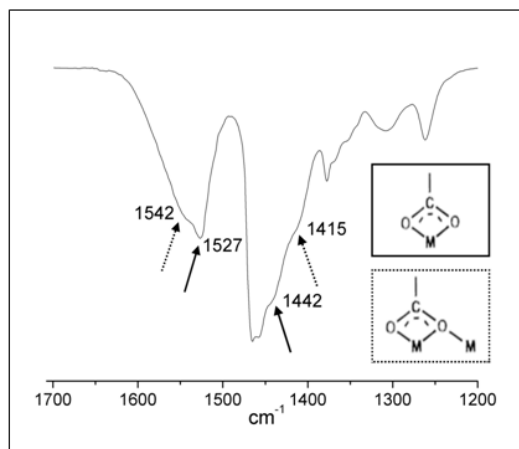


Figure II.9 – Spectre IR des NPs d'InP dans la gamme de vibration des carboxylates

Le spectre IR (fig. II.9) montre deux bandes d'élongation larges et asymétriques. Une des bandes se situe à 1527-1542 cm^{-1} et l'autre à 1415-1442 cm^{-1} . La première bande d'élongation à 1527-1542 cm^{-1} est attribuée à la fréquence d'élongation antisymétrique du fragment COO^- et la deuxième bande d'élongation à 1415-1442 cm^{-1} à la fréquence d'élongation symétrique du fragment COO^- [13]. La différence entre ces deux bandes de 85 cm^{-1} élimine les possibilités d'avoir une structure "ionique", un mode monodentate ou un mode bidentate pontant [14]. L'asymétrie et la largeur des deux bandes en IR représentées par les quatre flèches montrent l'existence possible de plusieurs modes de coordination.

• Caractérisation par RMN

Pour la RMN CP-MAS ^1H - ^{13}C , une focalisation est réalisée sur la zone 160-200 ppm caractéristique des résonances C=O.

Sur le spectre RMN CP-MAS ^1H - ^{13}C en phase solide (fig. II.10), un pic large est visible à 183 ppm, qui présente la même valeur de résonance visible pour les carboxylates d'indium possédant un mode de coordination bidentate chélatant. Un mode bidentate pontant aurait créé un décalage de résonance de 4 ppm, comme observé par B.-H. Ye et al. en 2002 pour les modes de coordination des carboxylates [15]. Toutefois, la largeur du pic en RMN, la largeur et l'asymétrie des deux bandes en IR peuvent donner à penser à la coexistence de deux modes de coordination à la surface

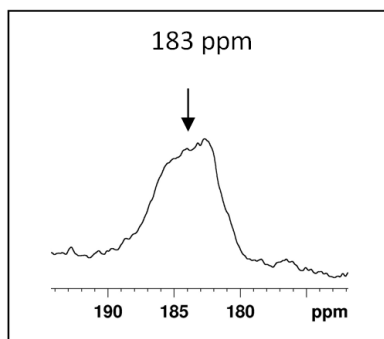


Figure II.10 – Spectres RMN CP-MAS ^1H - ^{13}C des NPs d'InP

des NPs. Les modes bidentate chélatant et bidentate chélatant-pontant seraient alors présents.

Les différentes méthodes de caractérisations (DRX, XPS, RMN, IR) permettent d'apporter une vision détaillée de la nature du cœur inorganique ainsi que de la sphère de coordination (fig. II.11).

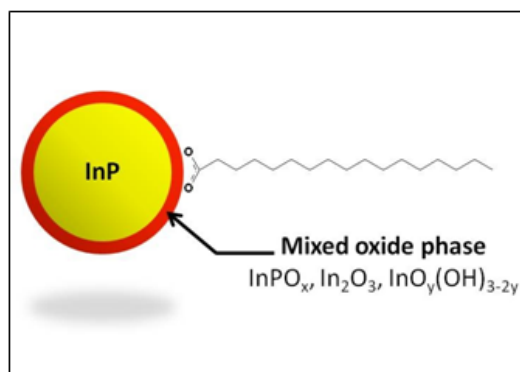


Figure II.11 – Représentation schématique des NPs d'InP avec leur environnement

Les NPs d'InP formées ne peuvent pas être considérées comme une seule phase homogène InP mais plutôt comme un cœur cristallin d'InP entouré par une coquille amorphe d'oxydes mixtes, contenant InPO_x ($x=3,4$), InOOH et/ou $\text{In}(\text{OH})_3$ et In_2O_3 . Sur cette coquille inorganique, les ligands palmitates sont liés par deux modes de coordination possible, le mode bidentate chélatant et le mode bidentate chélatant-pontant.

II.C Étude des objets cœur/coquille InP/ZnS

II.C.1 Synthèse et caractérisations préliminaires

II.C.1.1 Protocole

Cet enrobage découle du protocole mis en place par Peng et al. en 2007 [3] et a été adapté par Arnaud Cros-Gagneux, en utilisant l'undécylénate de zinc comme précurseur de zinc au lieu du stéarate de zinc. L'enrobage par ZnS est réalisé dans l'ODE avec l'undécylénate de zinc (ZnUa) et le soufre élémentaire (S_8) à haute température (220°C). La concentration initiale d'InP est de 9 mM. Le ratio InP/ZnUa/ S_8 utilisé est 1/2/2, ce ratio permet en théorie de recouvrir les NPs d'InP de deux couches ZnS. La réaction est chauffée à 150°C . Le zinc est injecté, puis, 10 min après, le soufre l'est à son tour. La température est montée à 220°C et la réaction dure 30 min. Un deuxième ajout est effectué dans les mêmes conditions que précédemment avec un ratio InP/ZnUa/ S_8 de 1/5/5 afin d'ajouter trois couches théoriques supplémentaires (fig. II.12).

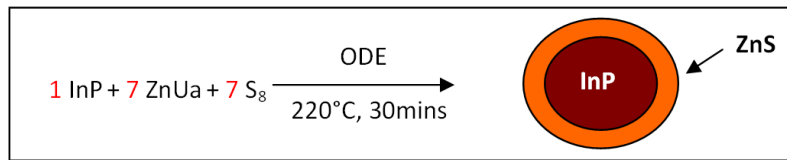


Figure II.12 – Protocole de la synthèse de la couche de sulfure de zinc

II.C.1.2 Caractérisations préliminaires

• Caractérisations optiques

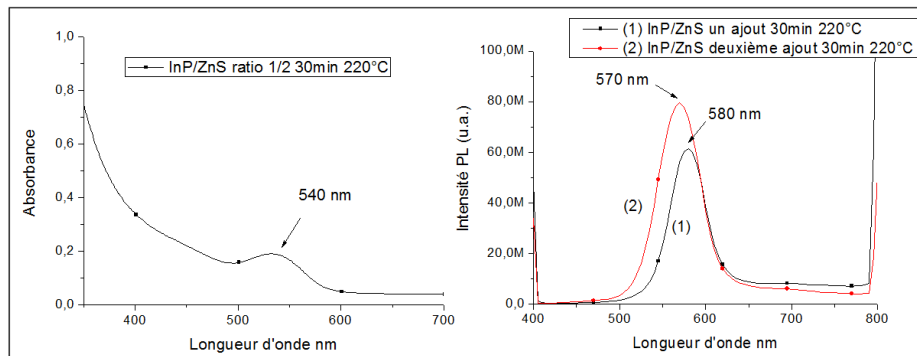


Figure II.13 – Spectres d'absorption et de PL des NPs d'InP/ZnS

Sur le spectre d'absorption (fig. II.13), après l'ajout de deux couches théoriques, il est possible d'observer un pic à 540 nm. Ce pic correspond à la transition optique du premier état excitonique.

Un léger décalage de 10 nm vers les plus basses longueurs d'onde est notable par rapport aux NPs d'InP.

Sur les spectres de PL (fig. II.13), après l'ajout de deux couches théoriques, un pic se dessine à 580 nm dont la largeur à mi-hauteur est de 50 nm. Après ajout de trois couches ZnS supplémentaires, le pic s'est décalé à 570 nm et la largeur à mi-hauteur mesure 60 nm. L'intensité du pic excitonique a augmenté en comparaison du pic des défauts de surface, qui, n'est plus visible. Le pic exacerbé est le pic excitonique associé à la transition optique du premier état excitonique, et donc à l'émission du cœur de la particule. Il existe un décalage vers les plus petites longueurs d'onde de 15 nm après le premier ajout et de 25 nm après le deuxième ajout par rapport aux NPs d'InP. Le cœur d'InP a été effectivement enrobé, comme le révèle la disparition du pic des défauts de surface.

Un rendement quantique est mesuré avec la sphère d'intégration (Annexe B.4.2) et celui-ci est en moyenne de 4%. Grâce à la longueur d'onde mesurée en PL, il est possible de déterminer la taille du cœur qui est de $2,8 \pm 0,4$ nm.

• Caractérisation de la morphologie et de la taille

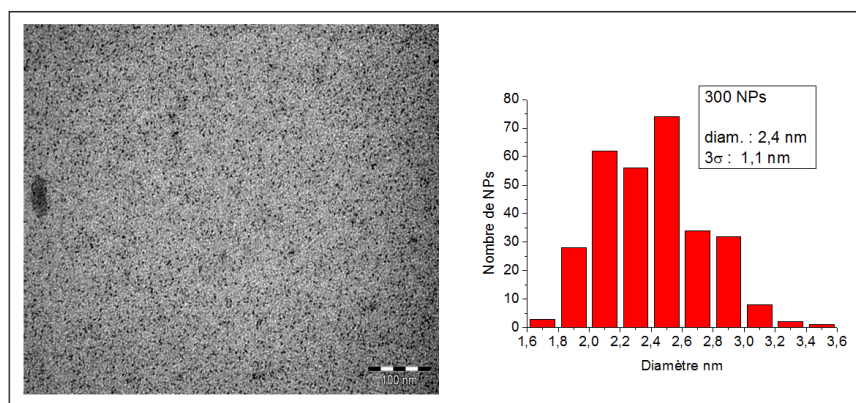


Figure II.14 – Image MET et distribution de taille des NPs d'InP/ZnS

Sur les images MET (fig. II.14), il est possible de voir des NPs sphériques. Le diamètre des NPs est de $2,4 \pm 1,1$ nm. Ce diamètre est cohérent avec les estimations déduites à partir de la PL, aux erreurs dues à la résolution des images près.

• Analyse structurale

Les NPs observées sont lavées avec des ajouts successifs d'acétone et de toluène purifiés. L'acétone va permettre la précipitation des NPs et le toluène permet leur solubilisation. La mesure est réalisée en atmosphère inerte.

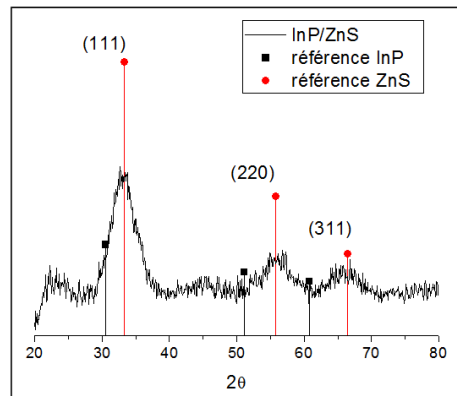


Figure II.15 – *Diffraction RX des NPs d'InP/ZnS*

Le diffractogramme (fig. II.15) présente trois pics larges à 33° , 56° et 62° . La structure identifiée se situe entre celle de la structure InP blende et celle de ZnS type blende. Les pics correspondent aux plans (111), (220) et (311). Le décalage qui existe par rapport aux NPs d'InP a été souvent observé dans la littérature et il est dû à la présence d'une coquille de ZnS fine [16, 17]. L'élargissement des signaux par rapport au matériau massif est causé par la taille réduite des NPs.

II.C.2 Caractérisation fine

II.C.2.1 Caractérisation des nanoparticules cœur/coquille InP/ZnS

• RMN en phase solide

Les NPs sont lavées avec des ajouts successifs d'acétone et de toluène purifiés.

En RMN MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (fig. II.16), trois pics sont présents à 25 ppm, 1 ppm et -204 ppm. Le pic à -204 ppm présente une largeur à mi-hauteur de 40 nm. Les signaux à 25 ppm et à 1 ppm représentent des atomes de phosphore en interaction avec des atomes d'oxygène. Celui à 25 ppm correspond à des phosphores de type InPO_3 et celui à 1 ppm correspond à des phosphores de type InPO_4 . Le pic intense et large situé à -204 ppm est attribuable aux atomes de phosphores de type phosphore et donc environnés d'indium. Le taux d'oxydation calculé sur le spectre RMN MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ est de 25%. Ce taux est alors plus important que lors de la synthèse des NPs d'InP (6%). Le fait que la largeur à mi-hauteur se soit rétrécie (de $\sim 30\%$ par rapport aux NPs d'InP) peut s'expliquer par l'homogénéisation de l'environnement des phosphores dû à la présence de la couche ZnS et de la couche d'oxyde. Pour les NPs d'InP, un environnement plus hétérogène est induit par les ligands.

Pour le spectre CP-MAS $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ (fig. II.16), les trois pics sont aussi visibles avec une intensité

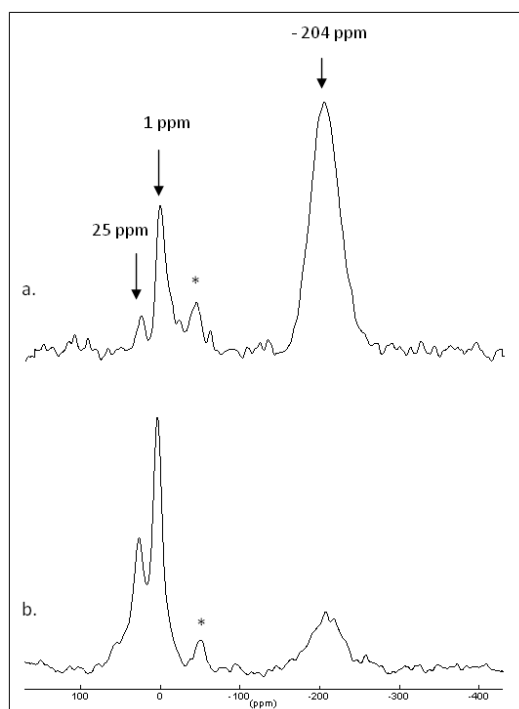


Figure II.16 – Spectres RMN en phase solide des NPs d'InP/ZnS a) MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et b) CP-MAS $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$ *bandes de rotation

plus élevée pour les phosphores de type InPO_x . L'accroissement de l'intensité du pic à 1 ppm et du pic à 25 ppm montre que ces phosphores de type oxydés se situent majoritairement à la surface du cœur d'InP.

• Spectroscopie photo-électronique X

Le spectre P2p des NPs d'InP/ZnS lavées (fig. II.17a) montre une oxydation des atomes de phosphore caractérisée par le doublet intense à 133,5 eV-134,4 eV et à côté de celui-ci l'autre doublet 129 eV-129,9 eV, associé à l'environnement InP, est présent. Le doublet représentant les atomes de phosphore de type oxydés est beaucoup plus intense que pour les NPs d'InP et tous les pics se sont décalés vers de plus hautes énergies de liaison comparés aux NPs d'InP (+ 0,3 eV).

Le doublet présent sur le spectre de l'orbitale In3d à 445,4 eV-452,9 eV (fig. II.17b) est déplacé vers les plus hautes énergies de liaison (+ 0,7 eV) pour les NPs d'InP/ZnS.

Au niveau de la bande de valence (fig. II.17c), le décalage vers les plus hautes énergies de liaison entre les NPs d'InP et les NPs d'InP/ZnS est aussi visible (+ 0,7 eV).

Le décalage des pics montrent que les NPs après enrobage sont dans un environnement plus oxydé que les NPs d'InP.

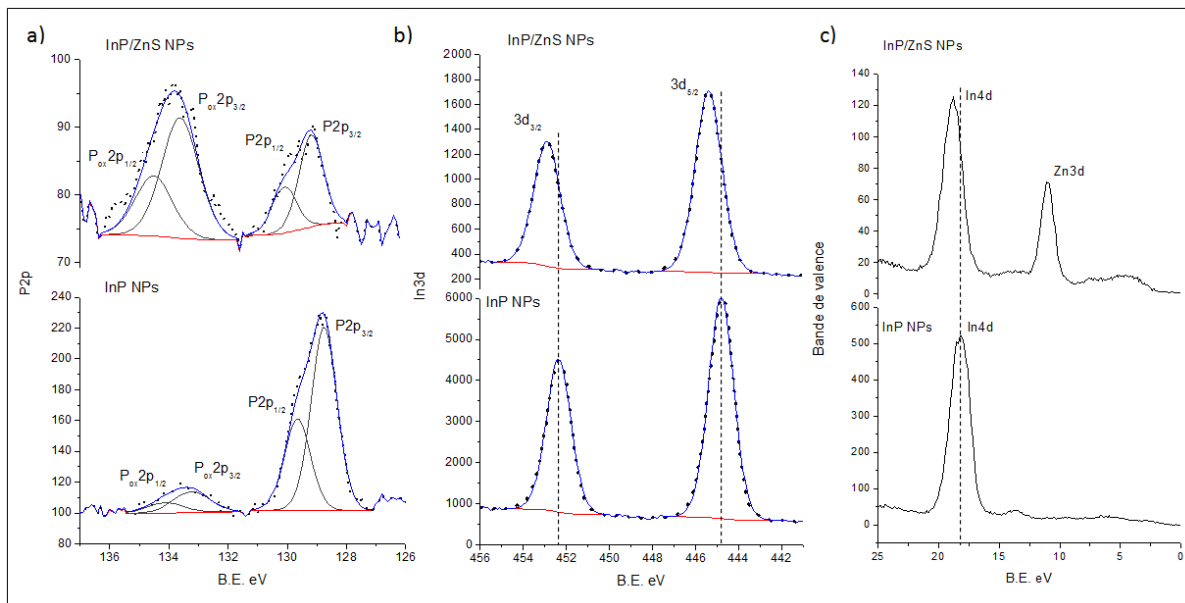


Figure II.17 – Spectres XPS des NPs d'InP/ZnS et d'InP a) P2p, b) In3d et c) Bande de valence

Pour comprendre la structure de cette couche d'oxyde, les spectres O1s, le spectre Auger $InM_4N_{45}N_{45}$ et les spectres Zn2p et S2p sont observés en détail.

Pour les spectres O1s (fig. II.18a), trois contributions sont présentes à 531,3 eV (O2), 532,1 eV (O3) et 533,3 eV (O4). La contribution à 531,3 eV (O2) correspond à des hydroxydes d'indium $InOOH$ ou $In(OH)_3$ [18]. Le pic à 532,2 eV (O3) est associé à l'oxygène des fonctions carboxylates ($O-C=O$) et de l'oxygène provenant d' $InPO_x$. Le pic présent à 533,3 eV correspond à des liaisons C-O. Comme il n'y a pas de contribution à 530,1 eV, il est possible d'affirmer qu'il n'existe pas de liaison Zn-O.

Les NPs d'InP et d'InP/ZnS sont comparées à In_2S_3 massif pour les spectres Auger (fig. II.18b). Le spectre Auger donne une information sur les liaisons In-S car la mesure d' In_2S_3 massif permet de voir un dédoublement caractéristique des pics. Or, le spectre Auger des NPs d'InP/ZnS ne montre pas de dédoublement, donc ces NPs ne présentent pas de liaison In-S.

Grâce aux spectres O1s et Auger $InM_4N_{45}N_{45}$, il a été possible de déterminer que les NPs d'InP/ZnS ne sont ni formées d'oxyde de zinc (ZnO) ni de liaison In-S.

Les valeurs de énergies de liaison du zinc se situent à 1022,2 eV pour la composante $Zn2p_{3/2}$ et 1045,2 eV pour la composante $Zn2p_{1/2}$ (fig. II.19a), ce qui est décalé par rapport aux valeurs obtenues pour ZnS massif de 1 eV. Ce décalage provient de la différence échelle massif/échelle nanométrique [9].

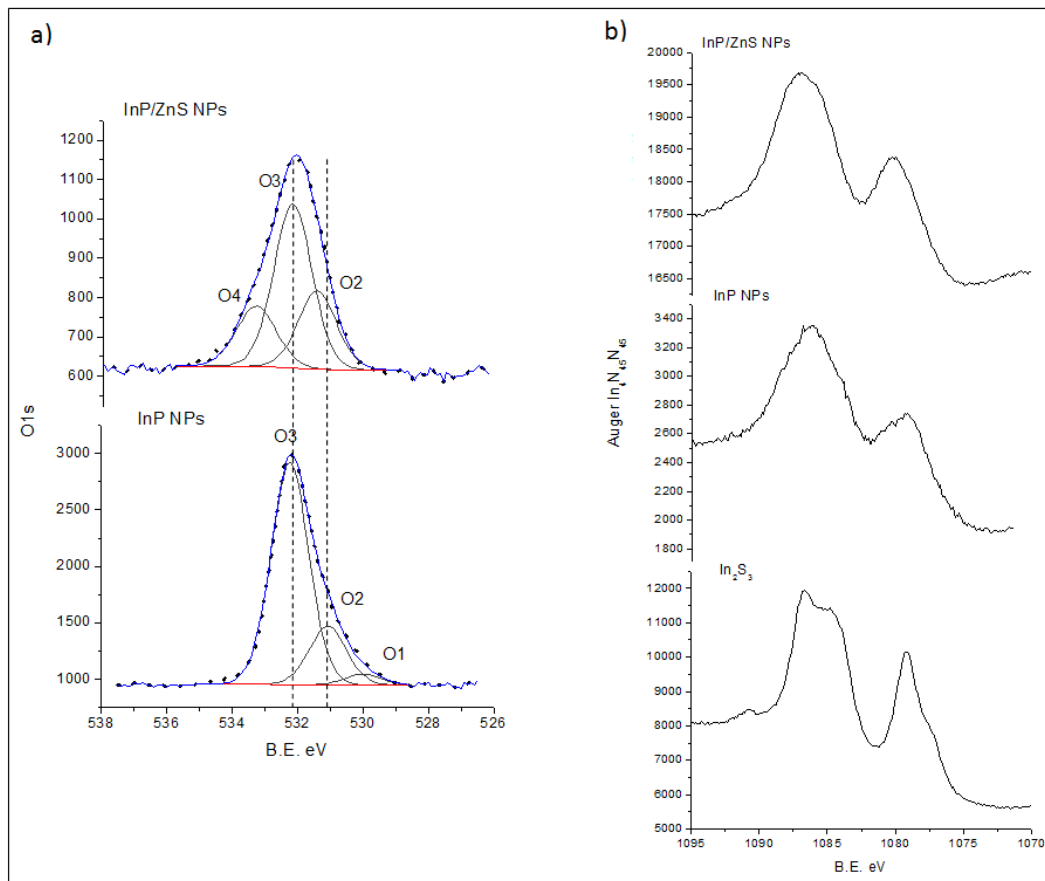


Figure II.18 – Spectres XPS a) O1s des NPs d'InP/ZnS et les NPs d'InP et b) Spectre Auger $InM_4N_{45}N_{45}$ des NPs d'InP/ZnS, d'InP et du massif In_2S_3

Sur le spectre de l'orbitale du soufre (fig. II.19b), le pic $S2p_{3/2-1/2}$ du soufre se dédouble en deux composants S1 (162,2 eV-163,4 eV) et S2 (162,7 eV-163,9 eV). Pour déterminer la provenance de ce doublet, deux références de matériaux massifs ont été passées : ZnS massif et In_2S_3 massif. Les valeurs des composants de S2p pour ZnS massif se situent à 161,2 eV et 162,4 eV. Si le décalage dû à la différence massif/nano déjà observé pour le zinc est pris en compte, ces valeurs correspondent à la composante S1 du soufre des NPs d'InP/ZnS. Les valeurs du spectre de l'orbitale du soufre pour In_2S_3 massif se trouvent à 161,7 eV et 162,9 eV et en prenant en compte le décalage massif/nano, ces valeurs correspondent à la composante S2 du soufre des NPs d'InP/ZnS. Mais, il a été démontré précédemment que les NPs ne possédaient pas de liaison In-S, par conséquent le deuxième doublet du soufre S2 correspondrait plutôt à une signature de l'oxydation du soufre. Cette oxydation proviendrait de l'interaction avec la couche $InPO_x$ en interne et les ligands en externe.

L'analyse quantitative rend compte d'un rapport Zn/S de 0,7 qui se rapproche des valeurs obtenues par S. Xu et al. en 2008 avec l'EDX [19]. Le rapport Zn/In de 2,3 se rapproche des valeurs obtenues par E. Ryu et al en 2009 [20].

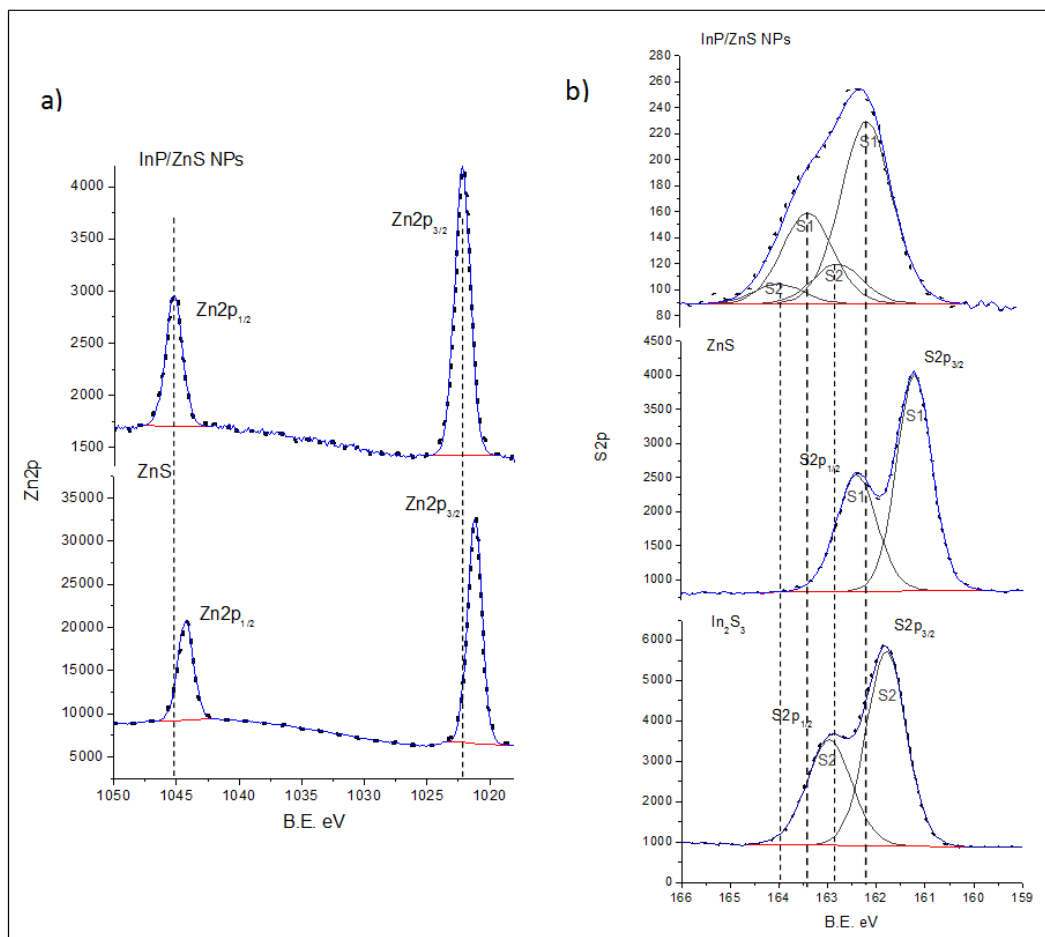


Figure II.19 – Spectres XPS a) Zn2p des NPs d'InP/ZnS et du massif ZnS et b) S2p des NPs d'InP/ZnS, du massif ZnS et du massif In₂S₃

Pour résumer, l'analyse quantitative est répertoriée dans un tableau (fig. II.20) :

	C 1s		O 1s		In 3d		P 2p			
	E.L. (LMH)	at. %	E.L. (LMH)	at. %	E.L. (LMH)	at. %	E.L. (LMH)	at. %		
InP	C1: 285.0 (1.0)	75.9	O1: 529.9 (1.3)	0.5	444.7 - 452.2 (1.2)	5.3	128.7 - 129.6 (1.2)	2.1	S 2p	
	C2: 286.4 (0.9)	1.3	O2: 531.1 (1.3)	2.6						
	C3: 288.8 (1.2)	3.0	O3: 532.2 (1.3)	8.7					Zn 2p	
InP/ZnS	C1: 285.0 (1.2)	55.1	O2: 531.3 (1.4)	4.1	445.4 - 452.9 (1.3)	3.0	129.0 - 129.9 (1.2)	1.7	E.L. (LMH)	at. %
	C2: 286.5 (1.2)	4.1	O3: 532.1 (1.4)	7.5					162.2 - 163.4 (1.2)	7.6
	C3: 288.9 (1.2)	3.6	O4: 533.3 (1.4)	3.1					1022.2 - 1045.3 (1.5)	6.9
									162.8 - 164.0 (1.2)	2.4

Figure II.20 – Tableau des quantifications des différents éléments pour InP et InP/ZnS, E.L. étant l'énergie de liaison et LMH la largeur à mi-hauteur

Cette étude complète en RMN et en XPS montre que l'enrobage par ZnS conduit à une oxydation supplémentaire inattendue. Ainsi les NPs d'InP/ZnS peuvent être décrites par une structure

cœur/double coquille : le cœur est une phase InP cristalline non-oxydée et les deux coquilles sont composées d'abord d' InP_xO_y et/ou $\text{InO}_y(\text{OH})_{3-2y}$ et ensuite de ZnS avec une interface abrupte (pas de diffusion à l'interface).

II.C.3 Mécanisme de l'oxydation lors de la synthèse de l'enrobage par ZnS

L'oxydation des NPs lors de l'enrobage a été visualisée en RMN en phase solide et avec l'XPS. Nous avons donc émis l'hypothèse d'un phénomène similaire à celui mis en évidence lors de la synthèse des NPs d'InP : un couplage décarboxylant [2].

II.C.3.1 Effet de l'enrobage par ZnS

Pour vérifier cette hypothèse, des NPs d'InP sont lavées avec des ajouts successifs d'acétone et de toluène purifiés pour éliminer la présence de palmitone engendrée lors de la synthèse des NPs d'InP. Puis la méthode d'enrobage est utilisée sur ces NPs lavées. L'ODE de la solution brute après enrobage est éliminé sous vide (0,13 mbar) à 170 ° C pendant 6h.

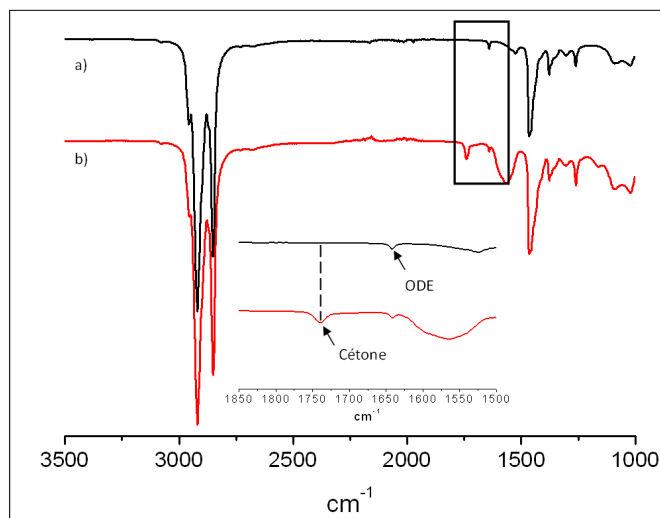


Figure II.21 – Spectres IR de a) NPs d'InP purifiées et b) NPs d'InP/ZnS

La comparaison des spectres IR des NPs avant et après enrobage montre que la synthèse de la couche ZnS génère la présence d'un pic à 1740 cm^{-1} (fig. II.21). Ce pic correspond à la bande d'élongation C=O d'une cétone. De manière analogue à ce qui a été précédemment observé dans le cas de la synthèse d'InP, il est envisageable que lors de l'enrobage, un phénomène de décarboxylation des undécylénates ait lieu en présence des NPs qui engendrerait une oxydation supplémentaire des NPs.

II.C.3.2 Effet du précurseur de zinc

Pour vérifier cette hypothèse, l'undécylénate de zinc est injecté seul sur les NPs d'InP de la même manière que pour l'enrobage ZnS. La réaction est réalisée dans l'ODE avec l'undécylénate de zinc (ZnUa) à haute température (220 ° C). La concentration initiale d'InP est de 9 mM. Le ratio InP/ZnUa utilisé est 1/2. La réaction est chauffée à 150 ° C et le zinc est injecté. La température est montée à 220 ° C et la réaction dure 30 min. Un deuxième ajout est effectué avec un ratio InP/ZnUa de 1/5. Les NPs sont ensuite lavées comme pour l'enrobage ZnS avec des ajouts successifs d'acétone et de toluène purifiés.

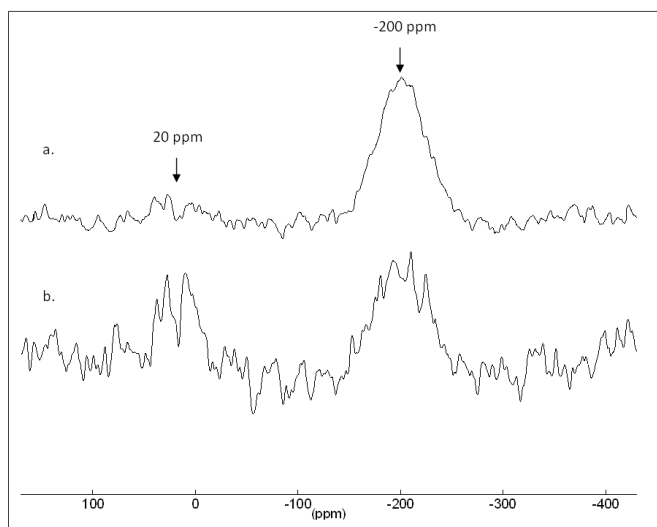


Figure II.22 – Spectres RMN en phase solide des NPs d'InP/Zn a) MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et b) CP-MAS $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$

Sur les spectres RMN-MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (fig. II.22), il est possible de voir un pic large à -200 ppm qui correspond aux phosphores de type InP et un pic large et peu intense à 20 ppm qui doit représenter les phosphores de type InPO_4 et InPO_3 . Le taux d'oxydation est difficile à mesurer au vue de l'intensité du pic des phosphores oxydés, mais représente moins de 10%. Ce résultat montre que ce n'est pas l'injection d'undécylénate de zinc seul qui engendre l'oxydation supplémentaire des NPs d'InP mais bien la présence de l'undécylénate de zinc couplée avec celle du soufre élémentaire.

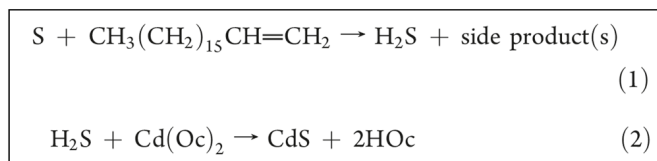


Figure II.23 – Activation du soufre par l'ODE et réaction qui donne des acides carboxyliques [21]

En 2011, Z. Li et al. en travaillant sur de NPs de CdS [21] ont démontré que l'ODE à partir de 180 ° C était capable d'activer le soufre élémentaire. Le sulfure d'hydrogène (H_2S) est le résultat

de cette activation et celui-ci réagit avec les carboxylates pour donner des acides carboxyliques (fig. II.23). Il existe une forte similitude avec notre méthode d'enrobage et la question sur la formation d'acides carboxyliques *in situ* et donc d'une possible décarboxylation conduisant à des conditions oxydantes se pose.

II.C.3.3 Effet des acides carboxyliques

Pour vérifier que dans les conditions de l'enrobage, des acides carboxyliques pourraient subir le processus de décarboxylation, deux ajouts d'AP sont réalisés dans les mêmes conditions que l'enrobage. La réaction est réalisée dans l'ODE et la concentration initiale d'InP est de 9 mM. Le ratio InP/AP utilisé est 1/2. La réaction est chauffée à 150 ° C. La solution d'AP est injectée. La température est montée à 220 ° C et la réaction dure 30 min. Un deuxième ajout est effectué avec un ratio InP/AP de 1/5. Ces ajouts sont réalisés sur des NPs d'InP au préalable purifiées pour éliminer la présence de la palmitone engendrée par la synthèse des NPs d'InP.

• Caractérisations optiques

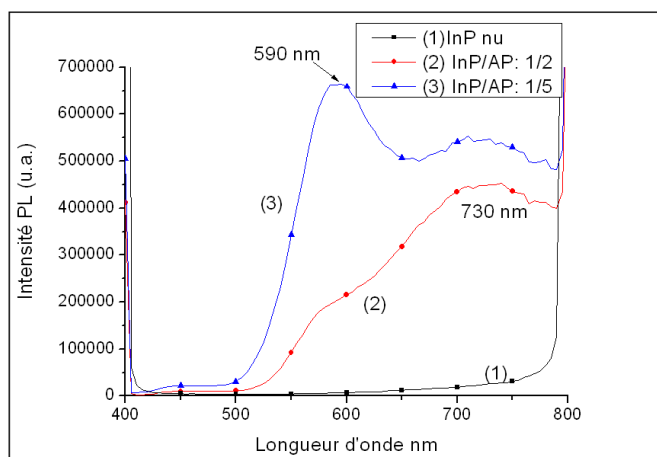


Figure II.24 – Spectres de PL des NPs d'InP et des NPs d'InP/AP

Sur les spectres de PL (fig. II.24), il est possible de voir que le pic excitonique s'est intensifié en comparaison du pic caractéristique des défauts de surface par rapport à la mesure en PL réalisée avant ajout d'AP. Il y a eu donc passivation de la surface.

• Caractérisation par IR

L'ODE de la solution brute après ajout d'AP est éliminé sous vide (0,13 mbar) à 170 ° C pendant 6h pour vérifier la présence d'une cétone. Des spectres IR sont effectués avant et après la réaction en présence d'AP.

Le spectre IR (fig. II.25), montre clairement la formation d'une cétone avec un pic à intense à 1700 cm^{-1} .

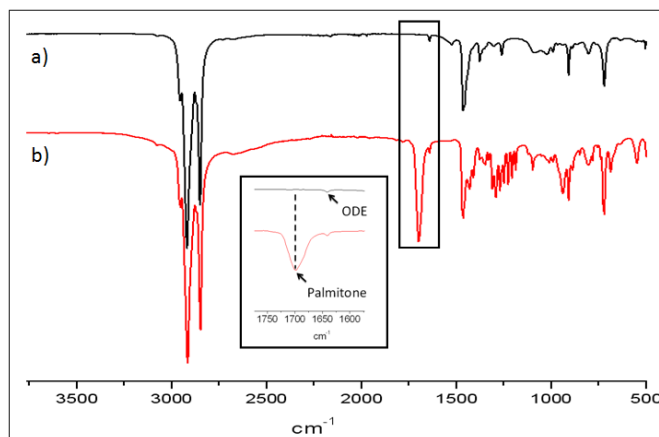


Figure II.25 – Spectres IR de a) NPs d'InP et b) NPs d'InP/traitement AP

• Caractérisation par RMN en phase solide

Parallèlement, les NPs traitées en présence d'AP sont étudiées par RMN en phase solide.

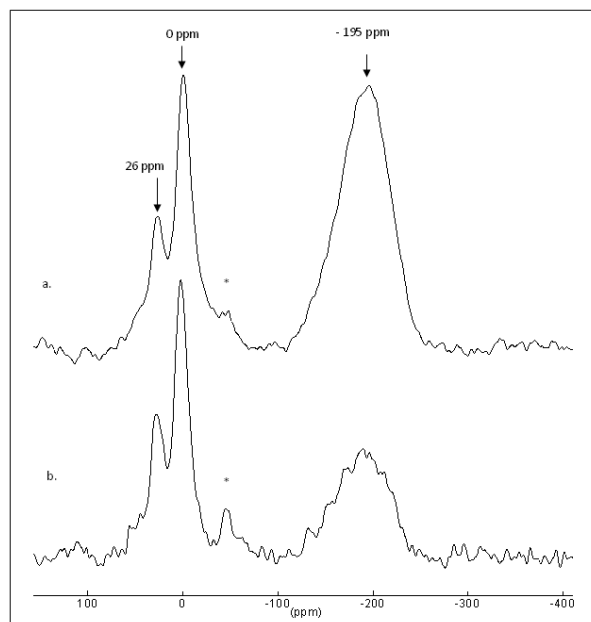


Figure II.26 – Spectres RMN en phase solide des NPs d'InP/AP a) MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et b) CP-MAS $^1\text{H}-^{31}\text{P}$
*bandes de rotation

Sur les spectres de RMN-MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (fig. II.26), trois pics apparaissent, un pic large à -195 ppm , et deux fins à 0 ppm et 26 ppm . Ces pics correspondent respectivement aux phosphores de type InP, aux phosphores de type InPO_4 et aux phosphores de type InPO_3 . Le taux d'oxydation est de 35%, alors que pour les NPs d'InP, le taux est de 6%, pour les NPs d'InP traitées en

présence d'undécylénate zinc, le taux se situe en dessous de 10% et pour les NPs d'InP/ZnS ce taux correspond à 25%.

En conclusion, lors de ce traitement à l'AP, les caractérisations optiques montrent une passivation de la surface, l'augmentation du taux d'oxydation et la formation d'une cétone. Il est donc fortement probable que lors de l'enrobage, l'acide carboxylique génère également une réaction de couplage décarboxylant et engendre des conditions oxydantes (fig. II.27).

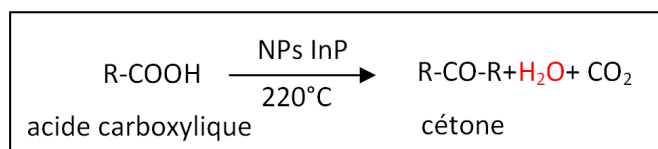


Figure II.27 – Réaction de décarboxylation des acides carboxyliques en présence des NPs lors de l'enrobage

II.C.4 Caractérisation de la sphère de coordination

Afin de compléter la caractérisation des NPs d'InP/ZnS, la composition de la sphère de coordination est étudiée.

• Caractérisation par IR

Sur le spectre IR des NPs d'InP/ZnS, une focalisation est réalisée sur la zone $1400\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ qui est caractéristique des bandes d'élongation C= en général et C=O en particulier.

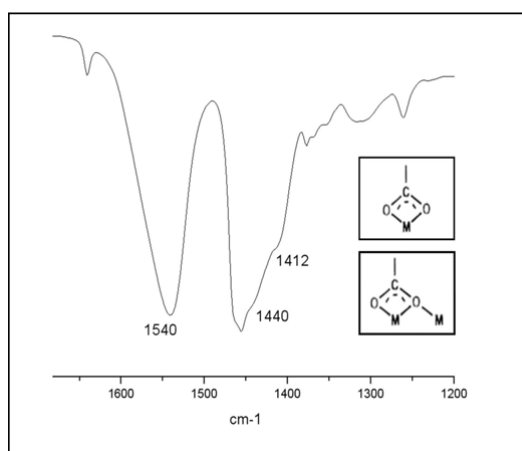


Figure II.28 – Spectre IR des NPs d'InP/ZnS dans la gamme de vibration des carboxylates

Le spectre IR (fig. II.28) similaire à celui des NPs d'InP, montre deux bandes d'élongation à 1540 cm^{-1} et 1440 cm^{-1} . La différence entre les deux est de 100 cm^{-1} . La première bande d'élongation à 1540 cm^{-1} est attribuée à la fréquence d'élongation antisymétrique du fragment COO^- et la deuxième bande d'élongation à 1440 cm^{-1} est attribuée à la fréquence d'élongation symétrique

du fragment COO^- [13]. La différence entre ces deux bandes de 100 cm^{-1} élimine les possibilités d'avoir une structure "ionique", un mode monodentate ou un mode bidentate pontant [14]. L'asymétrie et la largeur des deux bandes en IR montrent l'existence possible de plusieurs modes de coordination.

• Caractérisation par RMN en phase solide

Sur le spectre de RMN, une focalisation est réalisée sur la zone 160-200 ppm caractéristique des résonances C=O .

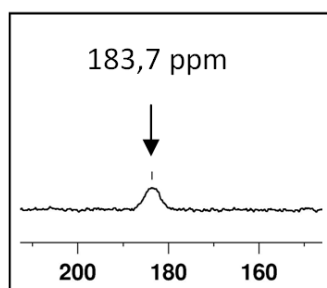


Figure II.29 – Spectres RMN CP-MAS ^1H - ^{13}C des NPs d'InP/ZnS

Sur le spectre RMN CP-MAS ^1H - ^{13}C en phase solide (fig. II.29), un pic large est présent à 183,7 ppm. Sa présence confirme le rôle des ligands carboxylates et l'absence du mode de coordination bidentate pontant [15].

La largeur du pic en RMN, la largeur et l'asymétrie des deux bandes en IR peuvent donner à penser à la coexistence de deux modes de coordination à la surface des NPs. Les modes bidentate chélatant et le mode bidendate chélatant-pontant seraient alors présents.

L'interaction ligand/surface peut être étudiée par la technique RMN DOSY qui repose sur l'utilisation de gradients de champs magnétiques permettant d'accéder aux coefficients de diffusion des espèces associées aux signaux. Ces coefficients sont reliés au rayon hydrodynamique des objets en solution par la relation de Stokes-Einstein $D = (kT)/(6\pi\eta r)$ (où D est le coefficient de diffusion, k la constante de Boltzmann, T la température, η la viscosité du milieu et r le rayon hydrodynamique).

La superposition des spectres DOSY (fig. II.30) montre les coefficients de diffusion de l'AP seul en solution et des ligands palmitates présents sur les NPs d'InP/ZnS. Le coefficient de diffusion de l'AP seul est de $6,8 \times 10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$, et celui des palmitates coordonnés aux NPs est de $3,6 \times 10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$. Le coefficient de diffusion pour les ligands en interaction avec les NPs est beaucoup plus faible que pour l'AP seul en solution, ce qui signifie que les ligands sont en interaction forte avec les NPs. Des

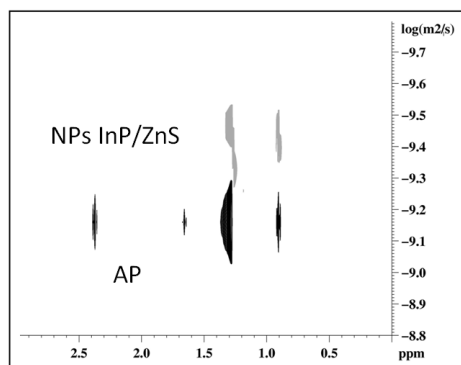


Figure II.30 – Spectres 2D DOSY dans $CDCl_3$, de l'AP seul en solution et des NPs d'InP/ZnS

ligands en échange à la surface des NPs auraient donné des coefficients de diffusion plus élevés. Le rayon hydrodynamique des NPs d'InP/ZnS en présence des palmitates, qu'il est possible de déterminer avec l'équation de Stokes-Einstein, est de $2,2 \pm 0,6$ nm. Le diamètre hydrodynamique ($4,4 \pm 1,2$ nm) peut être comparé au diamètre déduit de la PL et des images MET auquel il faut ajouter la longueur des chaînes palmitates qui se situent de part et d'autre de la particule (1 nm pour la longueur d'une chaîne d'AP et donc 2 nm pour le diamètre total). Le diamètre obtenu par PL est $2,8 \pm 0,4$ nm et celui mesuré sur les images MET est $2,4 \pm 1,1$ nm. Ces valeurs sont alors en adéquation avec le diamètre hydrodynamique de $4,4 \pm 1,2$ nm.

Les différentes méthodes de caractérisation (DRX, XPS, RMN, IR) permettent d'apporter une vision détaillée de l'assemblage cœur/coquille ainsi que de la sphère de coordination (fig II.31).

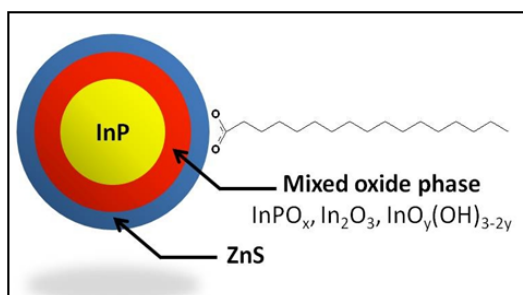


Figure II.31 – Représentation schématique des NPs d'InP/ZnS avec leur environnement

Les NPs d'InP/ZnS formées présentent un cœur d'InP, une enveloppe amorphe composée d'oxydes mixtes, contenant $InPO_x$ ($x=3,4$), $InOOH$ et/ou $In(OH)_3$ et In_2O_3 . La coquille ZnS est venue croître ensuite sur cette couche d'oxyde. L'absence de liaison Zn-O et In-S font supposer des interfaces plutôt abruptes. Sur cette coquille inorganique, les ligands palmitates sont liés par deux modes de coordination possibles, le mode bidentate chélatant et le mode bidentate chélatant-pontant.

II.D Conclusion

Ce travail donne un aperçu complet de la surface et de l'interface de NPs d'InP/ZnS préparées à partir des carboxylates d'indium et de zinc. Une combinaison de techniques spectroscopiques (en particulier l'XPS, l'IR, la RMN ^1H , ^{13}C , ^{31}P en solution et à l'état solide) a permis une description détaillée de la structure et de la dynamique à l'échelle moléculaire. Ces NPs présentent une structure complexe avec un cœur InP et plusieurs coquilles InP x O y /ZnS/palmitate. L'interface entre InP et ZnS est une couche d'oxyde mixte qui est la conséquence de conditions oxydantes, dues à des réactions secondaires qui se produisent lors de la synthèse du cœur InP, mais aussi lors de la formation de la coquille de ZnS. Étant donné le désaccord de maille qui existe entre InP et ZnS (7,8%), il est probable que cette interface amorphe permette la croissance de la coquille ZnS sur les NPs d'InP. Cependant, elle peut aussi être à l'origine des rendements quantiques modérés observés dans la littérature. Compte tenu du rôle central et omniprésent joué par le sulfure de zinc comme matériau de revêtement biocompatible, la question de l'oxydation à l'interface mérite une attention particulière pour la compréhension et le contrôle des propriétés physiques et chimiques des NPs cœur/ZnS préparées selon ce type de synthèse. Cette étude montre que la réaction d'enrobage peut produire des effets inattendus et non souhaités, qui modifient radicalement la nature et l'état de surface des NPs. Il est probable que le même phénomène se produit dans d'autres procédés d'enrobage.

Bibliographie

- [1] Battaglia, D., and Peng, X., *Nano Letters* **2**, 1027 (2002).
- [2] Cros-Gagneux, A., Delpech, F., Nayral, C., Cornejo, A., Coppel, Y., and Chaudret, B., *Journal of the American Chemical Society* **132**, 18147 (2010).
- [3] Xie, R., Battaglia, D., and Peng, X., *Journal of the American Chemical Society* **129**, 15432 (2007).
- [4] Guzelian, A. A., Katari, J. B., Kadavanich, A. V., Banin, U., Hamad, K., Juban, E., Alivisatos, A. P., Wolters, R. H., Arnold, C. C., and Heath, J. R., *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 7212 (1996).
- [5] Hoheisel, W., Colvin, V. L., Johnson, C. S., and Alivisatos, A. P., *The Journal of Chemical Physics* **101**, 8455 (1994).
- [6] Lucey, D. W., MacRae, D. J., Furis, M., Sahoo, Y., Cartwright, A. N., and Prasad, P. N., *Chemistry of Materials* **17**, 3754 (2005).
- [7] Mohapatra, P., Dung, M. X., Choi, J. K., Jeong, S., and Jeong, H.-D., *Bulletin of the Korean Chemical Society* **32**, 263 (2011).
- [8] Li, L., and Reiss, P., *Journal of the American Chemical Society* **130**, 11588 (2008).
- [9] Shukla, S., and Seal, S., *Nanostructured materials* **11**, 1181 (1999).
- [10] Donley, C., Dunphy, D., Paine, D., Carter, C., Nebesny, K., Lee, P., Alloway, D., and Armstrong, N. R., *Langmuir* **18**, 450 (2002).
- [11] Nelson, A., Geib, K., and Wilmsen, C. W., *Journal of Applied Physics* **54**, 4134 (1983).
- [12] Clark, D. T., Fok, T., Roberts, G. C., and Sykes, R. W., *Thin Solid Films* **70**, 261 (1980).
- [13] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1978).
- [14] Deacon, G. B., and Phillips, R., *Coordination Chemistry Reviews* **33**, 227 (1980).
- [15] Ye, B. H., Li, X. Y., Williams, I. D., and Chen, X.-M., *Inorganic Chemistry* **41**, 6426 (2002).
- [16] Byun, H. J., Lee, J. C., and Yang, H., *Journal of Colloid and Interface Science* **355**, 35 (2011).
- [17] Zan, F., and Ren, J., *Journal of Materials Chemistry* **22**, 1794 (2012).
- [18] Ballerini, G., Ogle, K., and Barthes-Labrousse, M. G., *Applied Surface Science* **253**, 6860 (2007).
- [19] Xu, S., Ziegler, J., and Nann, T., *Journal of Materials Chemistry* **18**, 2653 (2008).
- [20] Ryu, E., Kim, S., Jang, E., Jun, S., Jang, H., Kim, B., and Kim, S.-W., *Chemistry of Materials* **21**, 573 (2009).
- [21] Li, Z., Ji, Y., Xie, R., Grisham, S. Y., and Peng, X., *Journal of the American Chemical Society* **133**, 17248 (2011).

Chapitre III

Synthèse de nanoparticules d'InP et d'InP/ZnS à partir d'amidinate d'indium

Sommaire

III.A Introduction	81
III.B Système à partir d'amidinate d'indium/acide palmitique/hexadécylamine : 1/3/1	82
III.B.1 Synthèse et caractérisations des nanoparticules d'InP	82
III.B.1.1 Protocole de la réaction	82
III.B.1.2 Caractérisations préliminaires	83
III.B.1.3 Caractérisation de la composition du cœur inorganique	84
III.B.1.4 Caractérisation de la sphère de coordination	86
III.B.2 Étude de l'enrobage par ZnS	88
III.B.2.1 Enrobage à partir de l'undécylénate de zinc et du soufre élémentaire	88
III.B.2.1.1 Enrobage dans le mésitylène à 150 ° C	88
III.B.2.1.2 Enrobage dans l'octadécène à 150 ° C et à 200 ° C	89
III.B.2.2 Enrobage à partir du diacétate dioctylamine de zinc et du sulfure d'éthylène	90
III.B.2.2.1 Enrobage dans le toluène à 30 ° C des nanoparticules synthétisées à partir d'amidinate d'indium	90
III.B.2.2.2 Enrobage dans le toluène à 30 ° C des NPs synthétisées à partir des carboxylates d'indium	91
III.B.2.2.3 Enrobage dans le toluène à 90 ° C des NPs synthétisées à partir d'amidinate d'indium	92
III.B.2.2.4 Enrobage dans le mésitylène à 150 ° C des NPs synthétisées à partir d'amidinate d'indium	93
III.B.2.3 Optimisation de l'enrobage à partir du diacétate dioctylamine de zinc et du sulfure d'éthylène dans le mésitylène à 150 ° C	94
III.B.2.3.1 Quantité de précurseurs de ZnS	94

III.B.2.3.2	Température d'injection : 30 ° C ou 150 ° C	96
III.B.2.3.3	Durée de l'enrobage et choix de la concentration d'InP	97
III.B.2.3.4	Étude de la température de réaction de 70 ° C à 160 ° C	99
III.B.2.4	Enrobage optimisé	100
III.B.2.4.1	Caractérisations préliminaires	100
III.B.2.4.2	Caractérisation de la composition du cœur inorganique	101
III.C	Étude des ratios des ligands	103
III.C.1	Système à partir d'amidinate d'indium/acide palmitique/ hexadécylamine : 1/0/3	103
III.C.1.1	Protocole de la réaction	103
III.C.1.2	Caractérisations	104
III.C.1.3	Caractérisation des espèces en solution avant injection de phosphore	107
III.C.1.4	Enrobage avec le diacétate dioctylamine de zinc et le sulfure d'éthylène dans le mésitylène à 150 ° C à 30 min de réaction	108
III.C.1.5	Essai de croissance	109
III.C.1.6	Ratio des précurseurs d'indium et de phosphore : In/P de 1/1	111
III.C.2	Système à partir d'amidinate d'indium/acide palmitique/ hexadécylamine : 1/1/3	113
III.C.2.1	Synthèse des nanoparticules d'InP	113
III.C.2.2	Enrobage avec le diacétate dioctylamine de zinc et le sulfure d'éthylène dans le mésitylène à 150 ° C	114
III.C.2.3	Enrobage avec l'undécylénate de zinc et le soufre élémentaire dans l'octadécène à 220 ° C	115
III.C.3	Système à partir d'amidinate d'indium/acide palmitique/ hexadécylamine : 1/2/2	116
III.C.3.1	Synthèse des nanoparticules d'InP	116
III.C.3.2	Enrobage avec le diacétate dioctylamine de zinc et le sulfure d'éthylène dans le mésitylène à 150 ° C	119
III.C.3.3	Enrobage avec l'undécylénate de zinc et le soufre élémentaire dans l'octadécène à 220 ° C	119
III.C.3.4	Ajout d'acide palmitique en fin de réaction de la synthèse In/AP/HDA/P de 1/2/2/0,5	120
III.C.3.4.1	Ajout de six équivalents d'acide palmitique	120
III.C.3.4.2	Ajout d'un équivalent d'acide palmitique	121
III.D	Synthèses sous dihydrogène : Système à partir d'amidinate d'indium/acide palmitique/hexadécylamine : 1/3/1	123
III.D.1	Synthèse sous dihydrogène à 150 ° C	123
III.D.1.1	Enrobage avec l'undécylénate de zinc et le soufre élémentaire dans le mésitylène à 150 ° C et 230 ° C	124
III.D.2	Synthèse sous dihydrogène à 230 ° C	125
III.D.2.1	Caractérisations préliminaires	125
III.D.2.2	Caractérisation de la composition du cœur inorganique	127
III.D.2.3	Caractérisation de la sphère de coordination	129
III.D.2.4	Enrobage à l'aide de l'undécylénate de zinc et de soufre élémentaire dans le mésitylène à 240 ° C	131

III.D.2.4.1	Caractérisations préliminaires	131
III.D.2.4.2	Caractérisation de la composition du cœur inorganique	133
III.D.2.4.3	Caractérisation de la sphère de coordination	136
III.D.2.5	Rôle du dihydrogène	137
III.D.3	Essai de croissance sous dihydrogène	138
III.D.4	Étude du système de ligands	139
III.D.4.1	Essai avec l'hexadécylamine sans acide palmitique	139
III.D.4.2	Essai avec l'acide palmitique sans hexadécylamine à 150 ° C	140
III.E	Conclusion	142
	Bibliographie	144

III.A Introduction

Comme montré dans le chapitre précédent, la synthèse de NPs d'InP à partir des carboxylates d'indium à 280 ° C dans l'ODE conduit à des conditions oxydantes qui inhibent la croissance des NPs d'InP. Arnaud Cros-Gagneux, qui a précédemment travaillé sur le sujet dans le cadre de sa thèse, a mis en place une nouvelle voie de synthèse de ces NPs à une température modérée de 150 ° C. La synthèse consiste à utiliser un précurseur d'indium, le tris(N,N'-diisopropylacétamidinate) d'indium ($\text{In}(\text{iPr}_2\text{Am})_3$) qui présente des liaisons plus faibles que celles des carboxylates d'indium ($\text{In-N}=186 \text{ kJ/mol}$ et $\text{In-O}=320 \text{ kJ/mol}$) et la tris(triméthylsilyl)phosphine ($\text{P}(\text{TMS})_3$) comme source de phosphore. La stabilisation de ces NPs a été rendue possible par un mélange d'acide palmitique (AP) et d'hexadécylamine (HDA). L'abaissement de la température de synthèse permet l'utilisation du mésitylène, solvant apolaire qui s'élimine plus facilement que l'octadécène, car ce dernier reste en interaction avec les chaînes alkyles des ligands situés autour des NPs d'InP. De plus, à cette température (150 ° C), le processus de décarboxylation de l'AP à la surface des NPs, mis en évidence au chapitre précédent et qui engendre leur oxydation, est annihilé. Les premiers résultats obtenus par Arnaud Cros-Gagneux montrent l'obtention d'objets de tailles équivalentes à celles des NPs obtenues à partir des carboxylates d'indium. Cependant, la réalisation d'une coquille ZnS autour de ces objets s'est révélée difficile. Dans ce chapitre, nous aborderons l'optimisation de la synthèse de NPs d'InP ainsi que de leur enrobage par ZnS.

III.B Système à partir d'amidinate d'indium/acide palmitique/hexadécylamine : 1/3/1

III.B.1 Synthèse et caractérisations des nanoparticules d'InP

III.B.1.1 Protocole de la réaction

La synthèse (fig. III.1) est réalisée à partir du précurseur d'indium, $\text{In}(\text{iPr}_2\text{Am})_3$ (fig. III.2) et du précurseur de phosphore, la $\text{P}(\text{TMS})_3$ avec le ratio 1/0,5. La concentration en phosphore est de 10 mM dans le mésitylène. La solution contenant le précurseur d'indium et les ligands dans le mésitylène est chauffée à 150 °C, la solution du précurseur de phosphore est ensuite injectée et la synthèse dure 24h. La couleur obtenue est rouge (fig. III.3).

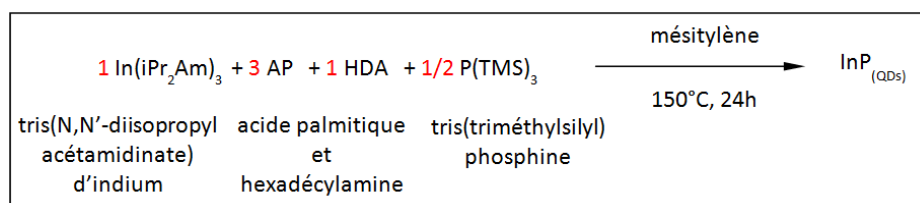


Figure III.1 – Synthèse à partir d'amidinate d'indium développée au laboratoire

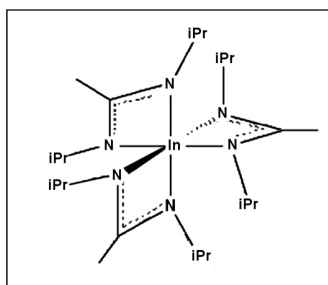


Figure III.2 – Formule semi-développée du tris(N,N'-diisopropylacétamidinate) d'indium (*iPr* = isopropyl)

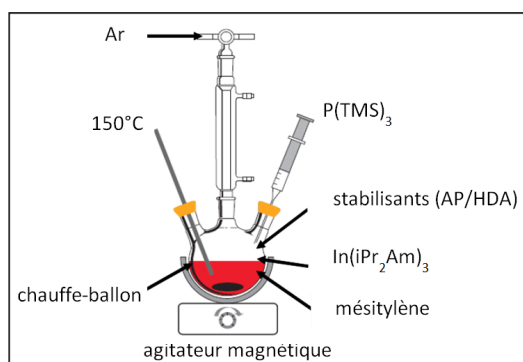


Figure III.3 – Schéma du montage de la réaction (schéma adapté de la référence [1])

III.B.1.2 Caractérisations préliminaires

• Caractérisations optiques

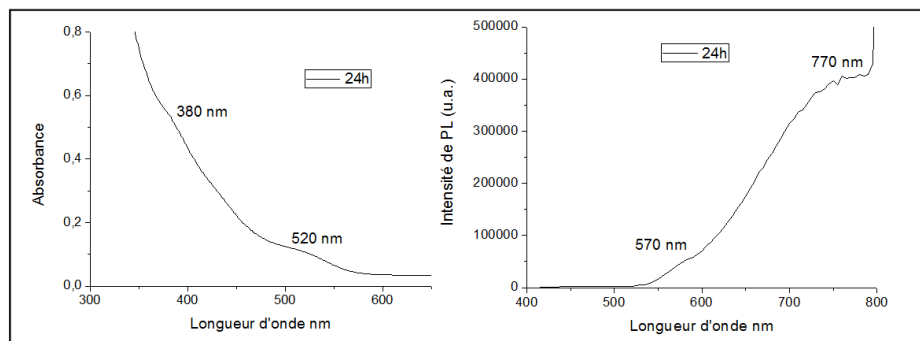


Figure III.4 – Spectres d'absorption et de PL des NPs d'InP en solution

Le spectre d'absorption (fig. III.4) présente deux maxima. L'un qui se situe entre 370 et 400 nm (~ 380 nm) et un autre qui se situe entre 490 et 560 nm (~ 520 nm). Le maximum à 520 nm correspond à la transition optique du premier état excitonique. La distribution de taille des NPs se traduit par un pic large.

Concernant les énergies plus élevées, le maximum à 380 nm pourrait correspondre soit à la transition du deuxième état excitonique, soit à l'absorption d'une deuxième population de NPs plus petites [2]. Comme nous le verrons plus tard dans le manuscrit, lors de certains essais, ce type de maxima supplémentaires est également parfois observé. Toutefois, n'ayant pas caractérisé précisément ces phénomènes, nous ne commenterons pas l'origine de ces absorptions dans la suite de ce chapitre.

Le spectre de PL (fig. III.4) présente deux maxima, l'un qui se situe entre 550 et 600 nm et l'autre plus large entre 720 et au-delà de 800 nm, de manière analogue à ce qui a déjà été observé pour la synthèse des NPs à partir des carboxylates d'indium. Celui qui se situe entre 550 et 600 nm correspond au pic excitonique, associé à la transition optique du premier état excitonique. L'autre maximum correspond au signal des états de surface, qui dépend de la sous-coordination des atomes de surface [3]. Le pic excitonique possède une intensité de luminescence faible par rapport au pic des états de surface.

• Caractérisation de la morphologie et de la taille

Les images MET (fig. III.5) montrent des NPs d'InP d'aspect sphérique d'un diamètre de $1,5 \pm 0,6$ nm. La difficulté pour les observer réside dans leur petite taille et leur faible contraste. La

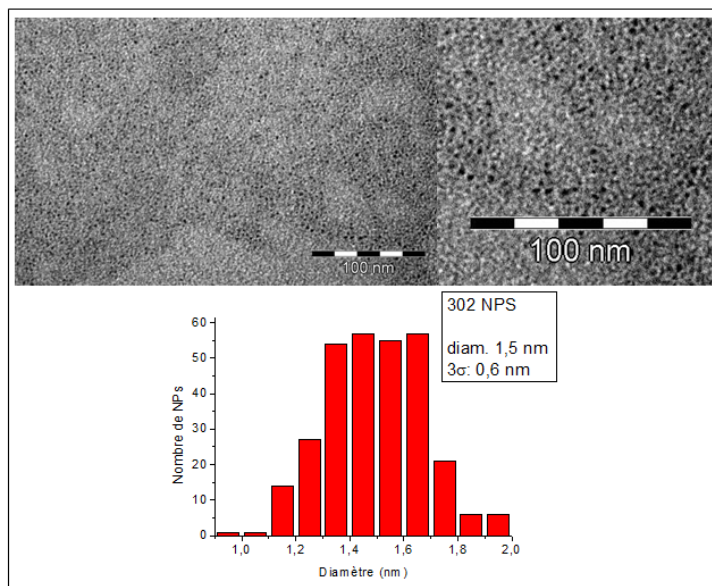


Figure III.5 – Image MET de NPs d'InP et leur distribution en taille

distribution en taille est alors une donnée de caractérisation à mettre en comparaison avec d'autres moyens de mesure de taille, comme la PL.

III.B.1.3 Caractérisation de la composition du cœur inorganique

• RMN en phase solide

La résonance magnétique nucléaire (RMN) en rotation à l'angle magique (MAS) est une technique adaptée pour l'étude d'échantillons à l'état solide. Les NPs observées sont séchées sous vide à 70 ° C pendant 1h comme seul traitement post-synthèse.

La RMN MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (fig. III.6a) permet d'observer et de quantifier tous les types de phosphores présents dans la NP tandis que la RMN CP-MAS $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$ permet d'exacerber les signaux des phosphores en surface des NPs. Sur le spectre de RMN MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, trois pics sont présents, l'un à 26 ppm, le deuxième à 1 ppm et le troisième à -202 ppm. Ce dernier pic présente une largeur à mi-hauteur de 60 ppm. Les deux premiers pics à 26 ppm et à 1 ppm correspondent à des phosphores dans un environnement oxydé. Plus précisément, le pic à 26 ppm correspond à des phosphores de type InPO_3 et celui à 1 ppm à des phosphores de type InPO_4 . Le pic à -202 ppm représente des phosphores de type InP [4]. L'aire du signal est proportionnelle à leurs quantités respectives. Il est alors possible d'en déduire un taux d'oxydation de 14%. Malgré la température de réaction qui permet d'éviter le processus de décarboxylation, une oxydation des NPs a lieu.

Sur le spectre CP-MAS $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$ (fig. III.6b), il est possible de voir ces trois mêmes pics. Les pics

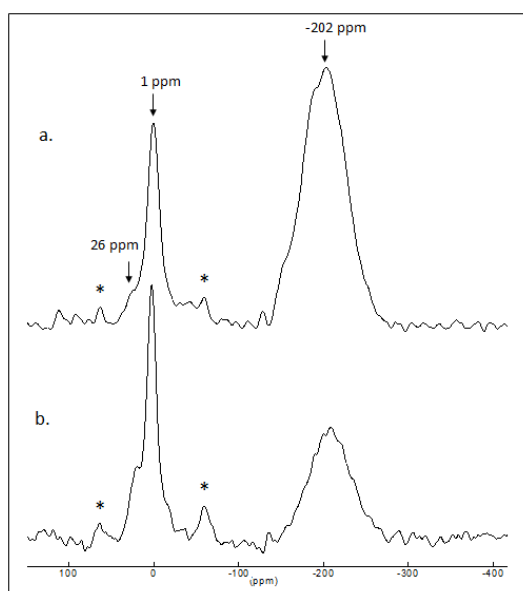


Figure III.6 – Spectres RMN en phase solide de NPs d'InP séchées a) MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et b) CP-MAS $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$ (*bandes de rotation)

caractéristiques des phosphores oxydés sont beaucoup plus intenses pour ce spectre, prouvant que l'oxyde se situe majoritairement en surface des NPs.

• Spectroscopie photo-électronique X

Une analyse chimique de surface a été réalisée sur les NPs d'InP séchées sous vide pendant 1h à 70 ° C sans lavage pour éviter d'éventuels phénomènes d'oxydation lors de la purification.

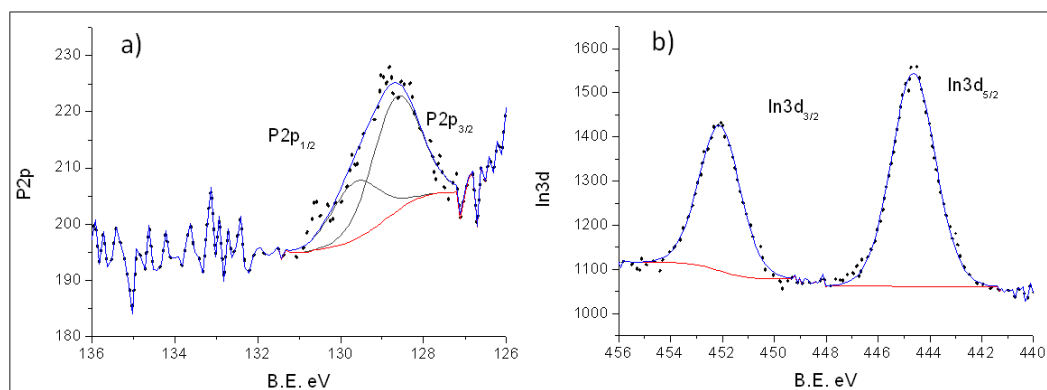


Figure III.7 – Spectres XPS des NPs d'InP séchées a) P2p et b) In3d

En ce qui concerne les NPs d'InP synthétisées, le spectre P2p (fig. III.7a) est traduit par deux composantes (issues du couplage spin-orbite), à 128,7 eV et à 129,6 eV pour les composantes P2p_{3/2} et P2p_{1/2}. Les phosphores dans un environnement oxydé mis en évidence par RMN, ne sont pas détectés puisque qu'aucun doublet supplémentaire n'apparaît à de plus hautes énergies de liaison (énergies de liaison des phosphates : 133,2-134,1 eV). Les énergies de liaison des pics présentent les

mêmes valeurs que pour les NPs obtenues avec la synthèse à partir des carboxylates d'indium.

Pour le spectre de l'orbitale In3d de l'indium (fig. III.7b), deux composantes à 444,7 eV et 452,1 eV dues au couplage spin-orbite sont à mettre en relation avec un environnement de type InP. L'analyse quantitative rend compte d'un rapport In/P de 2, cohérent avec ce qui avait déjà été observé pour la synthèse à partir des carboxylates d'indium (In/P $\sim$ 2).

Le cœur inorganique a été ainsi caractérisé grâce aux images MET, à la caractérisation par RMN et à l'analyse par XPS. Les NPs présentent une taille de $1,5 \pm 0,6$ nm tandis qu'une coquille d'oxyde apparaît à la surface des NPs, qui représente tout de même un taux faible de la NP (14% détecté en RMN) et le pic caractéristique de cet oxyde n'est pas observé en XPS.

III.B.1.4 Caractérisation de la sphère de coordination

• Analyse par RMN en solution et par IR

Le produit de la synthèse des NPs est séché sous vide à 70 ° C pendant 1h. Les NPs sont ensuite redistribuées dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) pour effectuer la caractérisation en RMN. La caractérisation par IR est réalisée sur les NPs séchées.

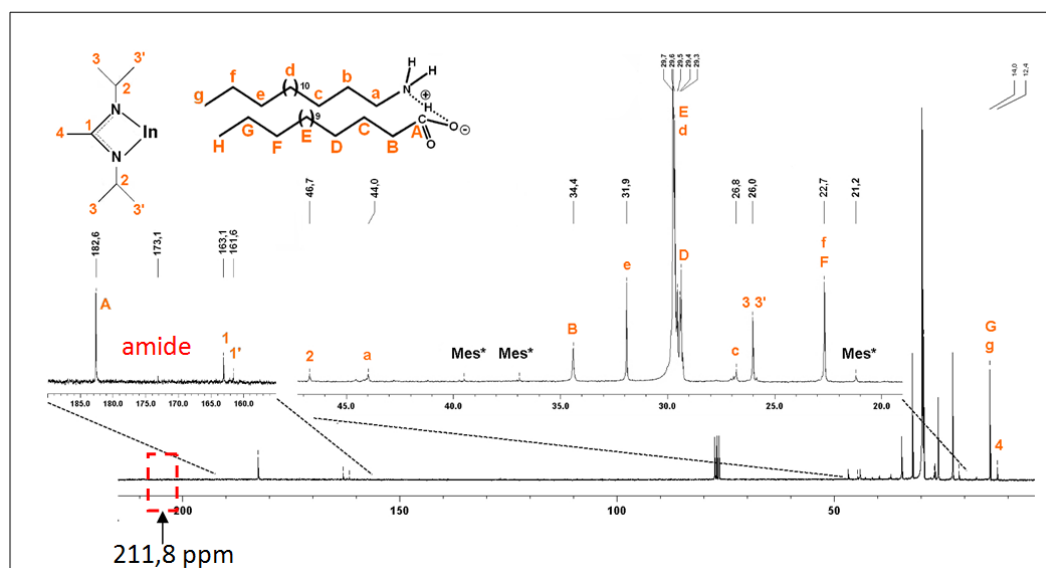


Figure III.8 – Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ des NPs d'InP en solution dans CDCl_3 , (Mes* : résidus de mésitylène)

Le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (fig. III.8) montre, outre la présence du précurseur d'indium, l'amidinate d'indium et celles des ligands, AP et HDA, la présence d'un pic à 173 ppm et le spectre IR (fig. III.9) montre la présence d'un pic entre $1640\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$.

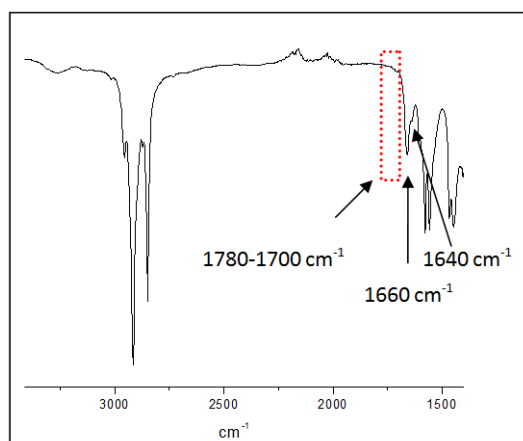


Figure III.9 – Spectre IR à l'état solide des NPs d'InP

Dans le chapitre précédent, il a été montré que l'origine principale de l'oxydation provenait du couplage des acides carboxyliques en présence des NPs. Celui-ci engendre la formation d'une cétone avec des conditions oxydantes en parallèle. Les signatures de cette cétone sont un pic intense à 211,8 ppm en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en solution et un pic intense en IR entre 1700 et 1780 cm^{-1} [4]. Or, pour la RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en solution des NPs d'InP synthétisées à partir d'amidinate d'indium, ce pic est absent, ainsi que sur le spectre d'IR réalisé sur les NPs d'InP séchées sous vide. Ces deux caractérisations permettent d'affirmer que le couplage décarboxylant d'acide carboxylique n'a pas eu lieu durant cette synthèse. Pourtant avec la RMN-MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, il a été possible de montrer la présence de pics caractéristiques des phosphores qui montrent des environnements de type oxydés. En RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en solution, un pic caractéristique d'un amide est présent à 173 ppm et celui-ci est caractérisé par un pic à 1640-1660 cm^{-1} en IR. Ce résultat suggère qu'un couplage entre l'AP et l'HDA a lieu à basse température (150 °C) et engendre à son tour des conditions oxydantes (vraisemblablement en raison de la formation d'eau) (fig. III.10).

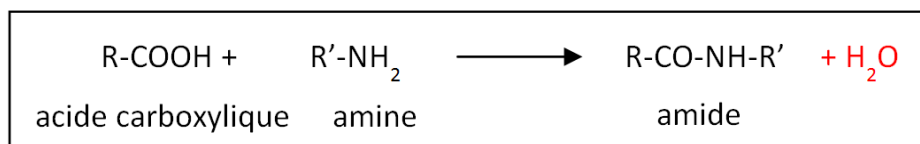


Figure III.10 – Réaction envisageable entre l'AP et l'HDA qui donnerait des conditions oxydantes

Il semble alors nécessaire de modifier le système de ligands AP/HDA pour éviter cette nouvelle oxydation. Les travaux préliminaires (thèse Arnaud Cros-Gagneux) en utilisant des ratios AP/HDA différents ont montré la formation de NPs observables en MET mais pour lesquelles le pic excitonique n'était pas visible en PL. Il apparaît donc nécessaire de développer une méthode d'enrobage pour pouvoir obtenir la caractérisation optique des NPs d'InP formées à partir d'amidinate d'indium. Après l'optimisation de cet enrobage, il sera alors possible de jouer sur les ratios

AP/HDA afin de réduire cette oxydation non souhaitée.

III.B.2 Étude de l'enrobage par ZnS

L'objectif est de réaliser l'enrobage par ZnS des NPs d'InP à 150 ° C dans le mésitylène tout en gardant une largeur à mi-hauteur du pic excitonique de l'ordre de 50 nm.

III.B.2.1 Enrobage à partir de l'undécylénate de zinc et du soufre élémentaire

III.B.2.1.1 Enrobage dans le mésitylène à 150 ° C

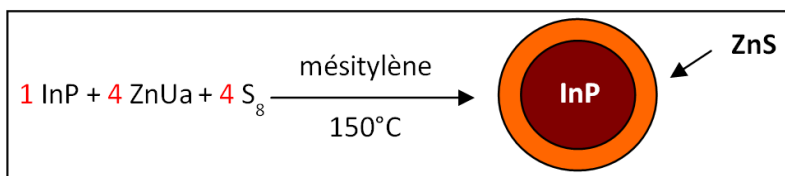


Figure III.11 – Enrobage par ZnS transposé au mésitylène

L'enrobage (fig. III.11) mis en place pour les NPs préparées à partir des carboxylates d'indium est repris ici, mais celui-ci est réalisé dans le mésitylène. La concentration initiale d'InP est de 32 mM. Un ratio InP/ZnUa/S₈ de 1/4/4 est choisi. La solution des NPs d'InP est chauffée à 150 ° C, la solution ZnUa/mésitylène est tout d'abord injectée et 10 min après, c'est le tour de la solution S₈/mésitylène. La réaction dure 30 min.

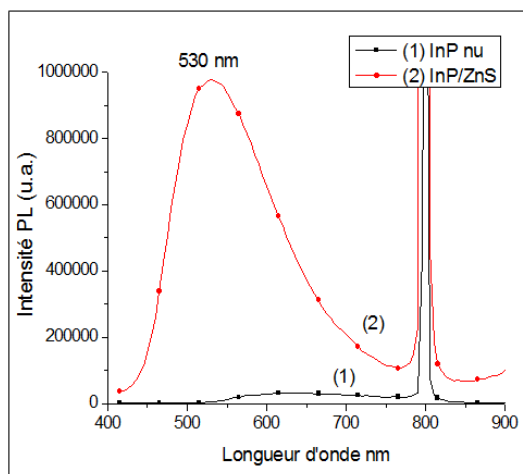


Figure III.12 – Spectres de PL avant et après enrobage ZnS des NPs d'InP synthétisées à partir d'amidinate d'indium dans le mésitylène à 150 ° C

L'enrobage permet de mettre en évidence un pic excitonique sur le spectre de PL qui présente un maximum à 530 nm, la largeur à mi-hauteur est de 160 nm (fig. III.12). Le pic excitonique se situe à de plus faibles longueurs d'onde que les NPs d'InP non-enrobées qui présentent un maximum à

570 nm. De plus, la largeur à mi-hauteur est de 160 nm, ce qui est large comparé à l'enrobage des NPs d'InP synthétisées à partir des carboxylates d'indium (50 nm). La présence d'un second pic vers 470 nm, confondu avec le pic excitonique et dû à la présence de la coquille de ZnS, pourrait expliquer cette largeur de pic. En effet, P.T. Thuy et al. [5] ont observé pour des NPs d'InP/ZnS une luminescence à 470 nm qui provenait de la couche ZnS comportant des défauts.

Pour explorer la possibilité d'un effet de solvant, la synthèse des NPs d'InP ainsi que l'enrobage sont effectués dans l'ODE.

III.B.2.1.2 Enrobage dans l'octadécène à 150 ° C et à 200 ° C

La synthèse des NPs d'InP à partir d'amidinate d'indium réalisée à 150 ° C (cf. III.B.1.1) est effectuée ici dans l'ODE. Les ligands utilisés sont toujours l'AP et l'HDA avec un ratio In/AP/HDA/P de 1/3/1/0,5. Pour l'enrobage, la concentration initiale d'InP est de 10 mM dans l'ODE. L'enrobage à partir d'undécylénate de zinc et de soufre élémentaire avec ratio InP/ZnUa/S₈ de 1/2/2 est réalisé à 150 ° C puis la température est augmentée à 200 ° C.

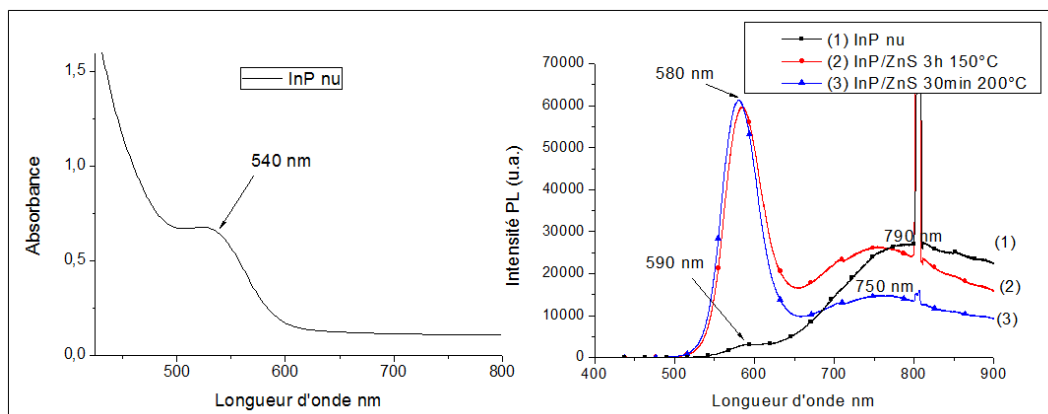


Figure III.13 – Spectres d'absorption et de PL des NPs d'InP synthétisées à partir d'amidiate d'indium dans l'ODE avant et après enrobage

Le spectre d'absorption des NPs d'InP non-enrobées (fig. III.13) montre un pic à 540 nm.

Les spectres de PL montrent que, lors de l'enrobage, le pic à 580 nm gagne en intensité au détriment de celui des états de surface et le pic à 580 nm présente une largeur à mi-hauteur de 55 nm (fig. III.13).

L'enrobage à 150 ° C permet donc d'exacerber le pic excitonique même si le pic des états de surfaces (750 nm) est encore présent. Le décalage par rapport aux NPs d'InP vers les petites longueurs d'onde est seulement de 10 nm (contre 40 nm dans le mésitylène) et la largeur à mi-hauteur est seulement de 55 nm (contre 160 nm dans le mésitylène). Le solvant a donc une importance

pour assurer la qualité de l'enrobage. Pour des raisons pratiques (manipulations plus aisées pour les lavages et les caractérisations), il reste tout de même intéressant de pouvoir s'affranchir de l'ODE et des essais supplémentaires ont été réalisés suivant des stratégies alternatives.

III.B.2.2 Enrobage à partir du diacétate dioctylamine de zinc et du sulfure d'éthylène

Un protocole d'enrobage à basse température (30 °C) a été mis au point dans notre équipe par Wilfried-Solo Ojo sur des NPs de Cd_3P_2 en utilisant comme précurseurs, un adduit de zinc, le diacétate dioctylamine de zinc, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2$ synthétisé au sein du laboratoire (Annexe E.2.2.1) et le sulfure d'éthylène, SC_2H_4 [6]. Les précurseurs se décomposent à température ambiante dans le toluène. Il serait intéressant de transposer cette méthode à l'enrobage des NPs d'InP.

III.B.2.2.1 Enrobage dans le toluène à 30 °C des nanoparticules synthétisées à partir d'amidinate d'indium

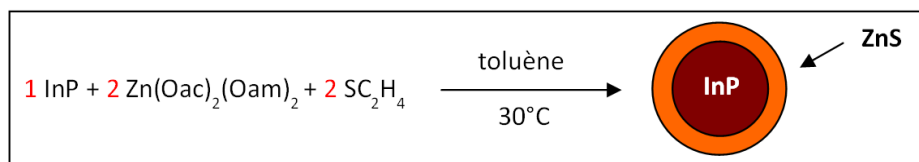


Figure III.14 – Enrobage par ZnS des NPs d'InP à 30 °C dans le toluène

Des NPs d'InP synthétisées à partir d'amidinate d'indium dans le mésitylène (cf. III.B.1.1) sont lavées et ensuite redistribuées dans le toluène. La concentration initiale d'InP est de 15 mM. Le ratio $\text{InP}/\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2/\text{SC}_2\text{H}_4$ est 1/2/2. La solution est mise à chauffer à 30 °C pendant 1 jour (fig. III.14).

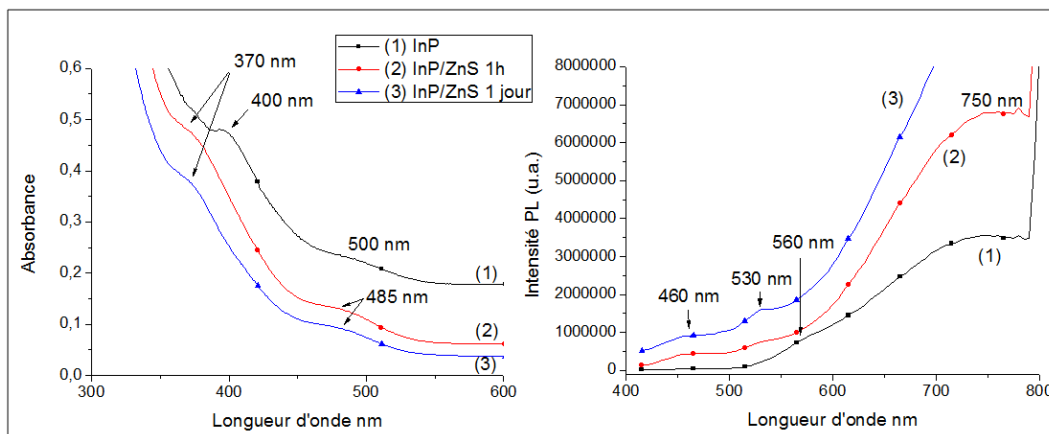


Figure III.15 – Spectres d'absorption et de PL des NPs d'InP synthétisées à partir d'amidinate d'indium enrobées par ZnS à 30 °C dans le toluène

Sur les spectres d'absorption (fig. III.15), il est possible de voir le maximum caractéristique de

la première transition se situer dans les environs de 500 nm. Lors de l'enrobage, ce pic semble se décaler vers les plus petites longueurs d'onde.

Pour les spectres en PL (fig. III.15), le pic aux environs de 560 nm se décale également vers les plus petites longueurs d'onde lors de l'enrobage. De plus, le pic excitonique ne gagne pas en intensité par rapport au pic des états de surface (750 nm).

La réaction à 30 ° C dans le toluène ne permet donc pas d'enrober les NPs d'InP synthétisées à partir d'amidinate d'indium. Afin d'identifier l'origine de cet échec, un essai d'enrobage est réalisé avec des NPs d'InP synthétisées à partir des carboxylates d'indium.

III.B.2.2.2 Enrobage dans le toluène à 30 ° C des NPs synthétisées à partir des carboxylates d'indium

Le même enrobage est donc testé sur des NPs d'InP synthétisées à partir des carboxylates d'indium en présence d'AP dans l'ODE (cf. II.B.1.1). Les NPs sont séchées, et redistribuées dans du toluène. La concentration initiale d'InP est de 5,4 mM dans le toluène. Le ratio $\text{InP}/\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2/\text{SC}_2\text{H}_4$ est 1/2/2. La solution est mise à chauffer à 30 ° C. La solution de zinc est injectée et, 10 min après, c'est au tour de la solution de soufre. La réaction dure 1h, puis la synthèse est laissée 2 jours en BAG.

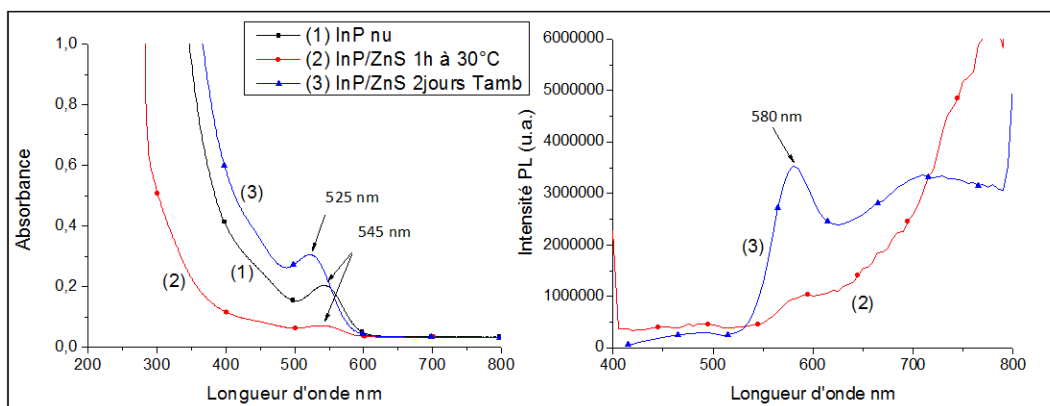


Figure III.16 – Spectres d'absorption et de PL des NPs d'InP synthétisées à partir des carboxylates d'indium enrobées par ZnS à 30 ° C dans le toluène

Sur les spectres d'absorption (fig. III.16), il est possible de voir un pic aux alentours de 545 nm qui, après 2 jours en BAG, s'est décalé vers 525 nm.

Pour les spectres de PL (fig. III.16), après 1h de réaction, le pic excitonique est très peu intense par rapport au pic des défauts de surface. Après 2 jours en BAG, le pic excitonique à 580 nm est exacerbé, mais le pic des états de surface est encore présent.

Même si la passivation n'est pas optimale, ce protocole permet un enrobage des NPs d'InP synthétisées à partir des carboxylates d'indium. Un essai d'enrobage est donc expérimenté à de plus hautes températures sur les NPs d'InP synthétisées à partir d'amidinate d'indium.

III.B.2.2.3 Enrobage dans le toluène à 90 ° C des NPs synthétisées à partir d'amidinate d'indium

Le protocole d'enrobage est testé à 90 ° C dans le toluène avec des NPs d'InP synthétisées à partir d'amidinate d'indium dans le mésitylène (cf. III.B.1.1). Le mésitylène est séché sous vide à 70 ° C pendant 1h. L'enrobage est réalisé avec le même ratio $\text{InP}/\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2/\text{SC}_2\text{H}_4$ de 1/2/2. La concentration initiale d'InP dans le toluène est de 9 mM. La solution est mise à chauffer à 30 ° C. Après injection, la réaction dure 1h puis la solution est ensuite chauffée à 90 ° C pendant 15 min. La synthèse est ensuite laissée 10 jours en BAG.

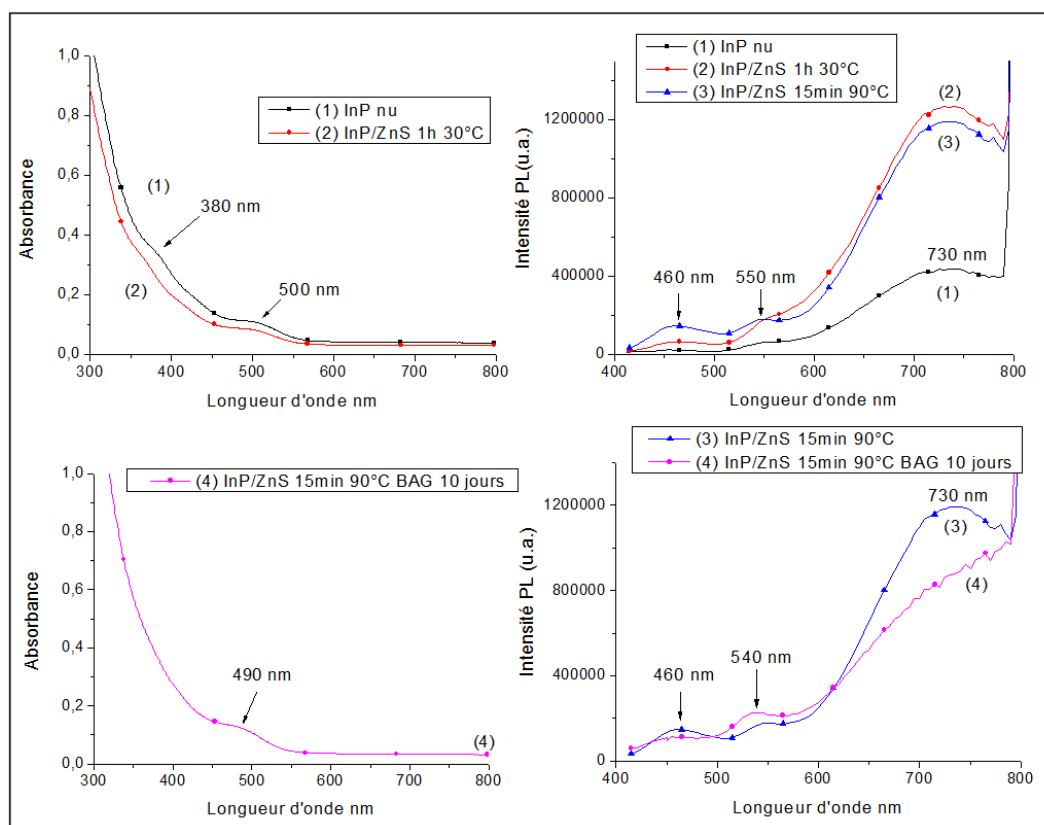


Figure III.17 – Spectres d'absorption et de PL des NPs d'InP synthétisées à partir d'amidinate d'indium enrobées par ZnS à 90 ° C dans le toluène

Les spectres d'absorption (fig. III.17) montrent le maximum de la transition du premier état excitonique à 500 nm qui, après 10 jours en BAG, est décalé de 10 nm vers les plus faibles longueurs d'onde.

Pour les spectres de PL (fig. III.17), le pic excitonique est présent à 550 nm. À 90 ° C, l'intensité relative pic excitonique/pic des défauts de surface augmente légèrement par rapport à l'enrobage à 30 ° C. Après 10 jours en BAG, cette intensité relative a encore augmenté.

L'enrobage des NPs d'InP à 90 ° C dans le toluène permet donc au pic excitonique d'apparaître et après 10 jours en BAG, la passivation s'est améliorée mais le pic des défauts de surface persiste.

La montée en température montre une tendance à améliorer l'enrobage, c'est pour cela que par la suite la température de la réaction est augmentée à 150 ° C.

III.B.2.2.4 Enrobage dans le mésitylène à 150 ° C des NPs synthétisées à partir d'amidinate d'indium

Le protocole d'enrobage est testé à 150 ° C dans le mésitylène (en remplacement du toluène dont le point d'ébullition se situe à 110,6 ° C) avec les NPs d'InP synthétisées à partir d'amidinate d'indium (cf. III.B.1.1). Le ratio InP/Zn(OAc)₂(OAm)₂/SC₂H₄ de 1/2/2 est utilisé et la concentration initiale d'InP dans le mésitylène est de 15 mM. La solution est chauffée à 30 ° C. Après injection des précurseurs de la couche ZnS, la réaction dure 1h à 30 ° C et la solution est ensuite chauffée à 150 ° C pendant 1h.

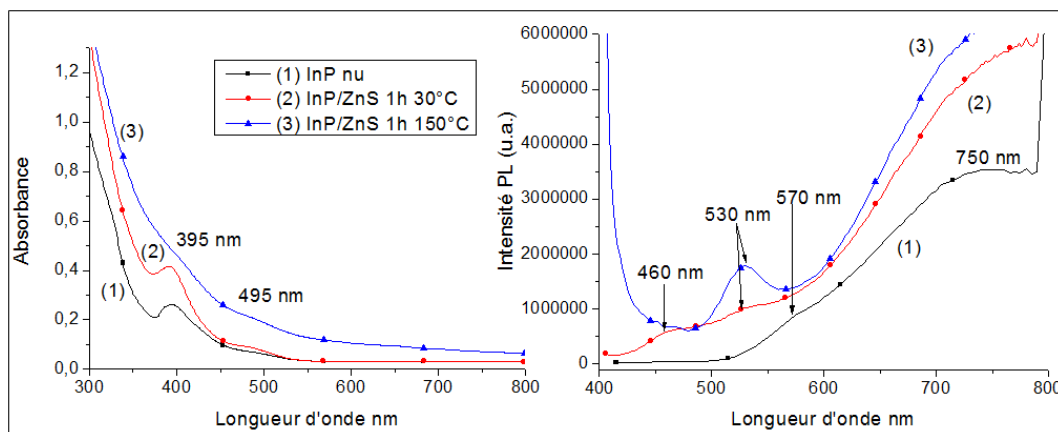


Figure III.18 – Spectres d'absorption et de PL des NPs synthétisées à partir d'amidinate d'indium enrobées par ZnS à 150 ° C dans le mésitylène

Sur les spectres d'absorption (fig. III.18), le pic caractéristique de la transition du premier état excitonique se situe aux environs de 495 nm pour les NPs d'InP et les NPs enrobées.

Sur les spectres de PL (fig. III.18), le pic à 570 nm pour les NPs d'InP est décalé à 530 nm pour les NPs d'InP/ZnS. À 150 ° C, l'intensité du pic à 530 nm a augmenté relativement au pic caractéristique des défauts de surface.

Ce résultat est encourageant car l'enrobage à 150 °C permet d'exacerber le pic excitonique. Toutefois, les défauts de surface subsistent et nous sommes donc allés plus loin dans l'étude de l'influence des paramètres.

III.B.2.3 Optimisation de l'enrobage à partir du diacétate dioctylamine de zinc et du sulfure d'éthylène dans le mésitylène à 150 °C

III.B.2.3.1 Quantité de précurseurs de ZnS

• Quantité de précurseurs de ZnS : InP/Zn(OAc)₂(OAm)₂/SC₂H₄ de 1/6/6

La solution possède une concentration initiale d'InP (cf. III.B.1.1) de 4,7 mM dans le mésitylène. Nous avons choisi d'ajouter les précurseurs de zinc et de soufre en trois étapes afin de minimiser les risques de nucléation et de formation de NPs de ZnS. Une première injection est réalisée avec un ratio InP/Zn(OAc)₂(OAm)₂/SC₂H₄ de 1/2/2 à 30 °C. La réaction est chauffée à 150 °C pendant 1h et est refroidie. Un deuxième ajout avec un ratio InP/Zn(OAc)₂(OAm)₂/SC₂H₄ de 1/2/2 est réalisé à 30 °C. La solution est à nouveau chauffée à 150 °C pendant 1h. La réaction est refroidie et un troisième ajout est effectué dans les mêmes conditions que précédemment. La concentration finale d'InP est de 1,7 mM. Le temps de réaction total est de 3h. Au deuxième ajout, un précipité apparaît.

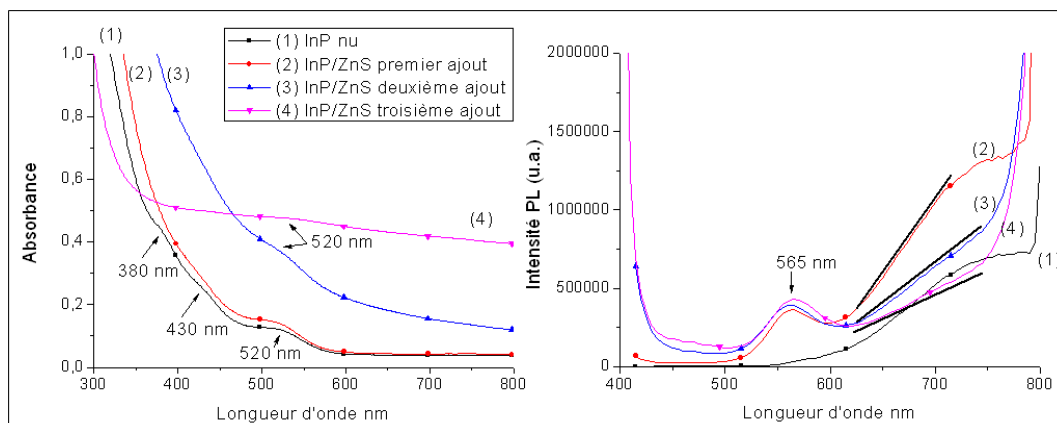


Figure III.19 – Spectres d'absorption et de PL des NPs enrobées à 150 °C dans le mésitylène avec une quantité de 6/1 pour ZnS/InP

Les spectres d'absorption (fig. III.19) présentent le pic caractéristique de la transition du premier état excitonique à 520 nm. Lors du premier ajout et du deuxième ajout, le pic 520 nm est encore présent. Et, pour le troisième ajout, la forme de la courbe change en raison de la présence conséquente d'agglomérats dans une solution qui n'est plus colloïdale. Toutefois, celle-ci montre encore un épaulement à 520 nm.

Sur les spectres de PL (fig. III.19), l'intensité du pic des défauts de surface diminue progressivement avec la quantité de précurseur de ZnS ajoutée et la pente du pic des défauts de surface est réduite.

Pour les NPs cœur/coquille obtenues en fin de réaction, la stabilité à l'air a également été étudiée.

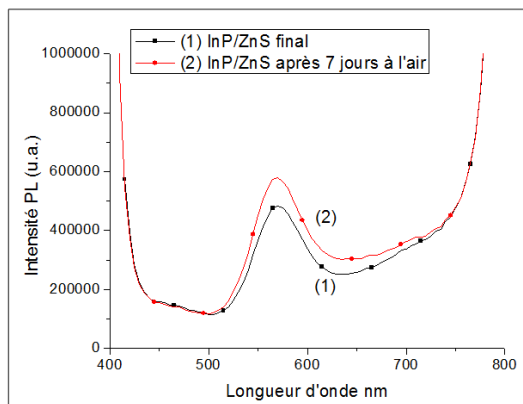


Figure III.20 – Spectre de PL après 7 jours à l'air

La luminescence (fig. III.20) est stable dans le temps (pas de perte d'intensité du pic excitonique) et le rapport intensité du pic excitonique/intensité du pic des défauts de surface reste constant.

Il est donc possible d'affirmer que l'augmentation de la quantité des précurseurs de ZnS optimise l'enrobage. Toutefois, au deuxième ajout, un précipité commence à se former dans la solution. L'apparition de ce dernier pourrait être dû soit à la quantité de précurseurs de zinc et de soufre trop importante, soit à un effet de concentration résultant de la dilution effectuée lors des ajouts (concentration finale d'InP de 1,7 mM). Par la suite, les quantités de précurseurs de la couche ZnS seront réduites.

• Quantité de précurseurs de ZnS : $\text{InP}/\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2/\text{SC}_2\text{H}_4$ de 1/4/4

Le protocole décrit dans le paragraphe précédent est repris mais le deuxième ajout et le troisième ajout sont réalisés avec des quantités de diacétate dioctylamine de zinc et de sulfure d'éthylène plus faibles. La solution possède une concentration initiale d'InP de 4,1 mM dans le mésitylène. Une première injection est réalisée avec un ratio $\text{InP}/\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2/\text{SC}_2\text{H}_4$ de 1/2/2, le deuxième ajout avec un ratio $\text{InP}/\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2/\text{SC}_2\text{H}_4$ de 1/1/1 et le troisième ajout est réalisé avec le même ratio que le deuxième ajout. La concentration finale d'InP est de 1,3 mM. Le temps de réaction total est de 6h. Un précipité apparaît lors du troisième ajout.

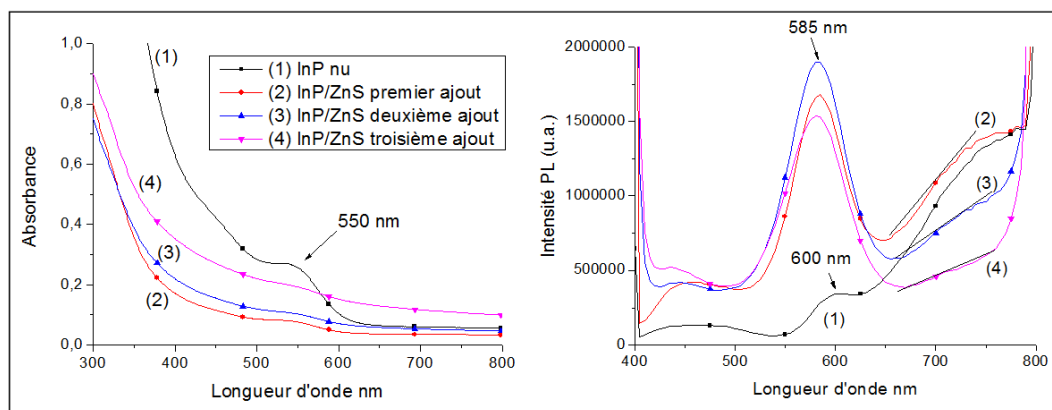


Figure III.21 – Spectres d'absorption et de PL des NPs enrobées à 150 °C dans le mésitylène avec une quantité de 4/1 pour ZnS/InP

Pour les spectres d'absorption (fig. III.21), le pic à 550 nm est visible avant et après enrobage mais au troisième ajout, ce dernier est moins visible.

Pour les spectres de PL (fig. III.21), la pente du pic des défauts de surface diminue au fur et à mesure des ajouts.

Un précipité étant apparu au bout du troisième ajout, le ratio permettant d'obtenir une solution colloïdale est choisi, c'est-à-dire le ratio InP/Zn(OAc)₂(OAm)₂/SC₂H₄ de 1/3/3. Parallèlement, afin de simplifier le protocole, les ajouts des précurseurs de la coquille seront réalisés en une fois. Enfin, pour améliorer le protocole, des optimisations sont effectuées sur les températures d'injection, de réaction et sur la durée de synthèse.

III.B.2.3.2 Température d'injection : 30 °C ou 150 °C

Deux enrobages ont été réalisés en parallèle sur les mêmes NPs d'InP (cf. III.B.1.1). Pour les deux synthèses, la concentration initiale d'InP est de 4,1 mM. Le ratio InP/Zn(OAc)₂(OAm)₂/SC₂H₄ est 1/3/3. Pour le premier enrobage, l'injection est réalisée à 30 °C et ensuite la température est augmentée à 150 °C pendant 2h, 4 h et 22h. Pour le second, l'injection est réalisée à 150 °C et la réaction dure 2h, 4h et 22h.

Sur les spectres de PL (fig. III.22) après 22h et pour les deux expériences, le pic des défauts de surface est quasiment absent et la largeur à mi-hauteur des pics excitoniques est de 50 nm. Les différences observées ne sont pas suffisamment significatives pour mettre en évidence un véritable effet de cette température d'injection. Pour des raisons de simplicité de protocole, la manipulation est plus aisée lorsque la température d'injection et la température de réaction sont les mêmes, donc l'injection à 150 °C est conservée.

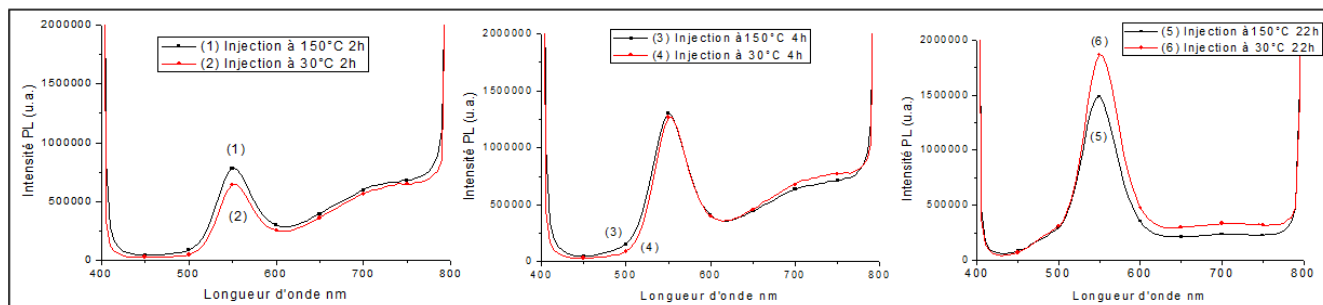


Figure III.22 – Spectres de PL des NPs d'InP enrobées pour l'étude de la température d'injection : 30 ° C ou 150 ° C

III.B.2.3.3 Durée de l'enrobage et choix de la concentration d'InP

• Concentration finale d'InP de 2,4 mM et 22h de réaction

Les NPs d'InP (concentration initiale d'InP de 4,1 mM) sont enrobées avec le ratio InP/Zn(OAc)₂(OAm)₂/SC₂H₄ de 1/3/3 en une injection à 150 ° C. La réaction dure 22h. Afin de tester la stabilité à l'air des NPs d'InP/ZnS, la solution est ensuite laissée à température ambiante à l'air pendant 12h. La concentration finale est de 2,4 mM.

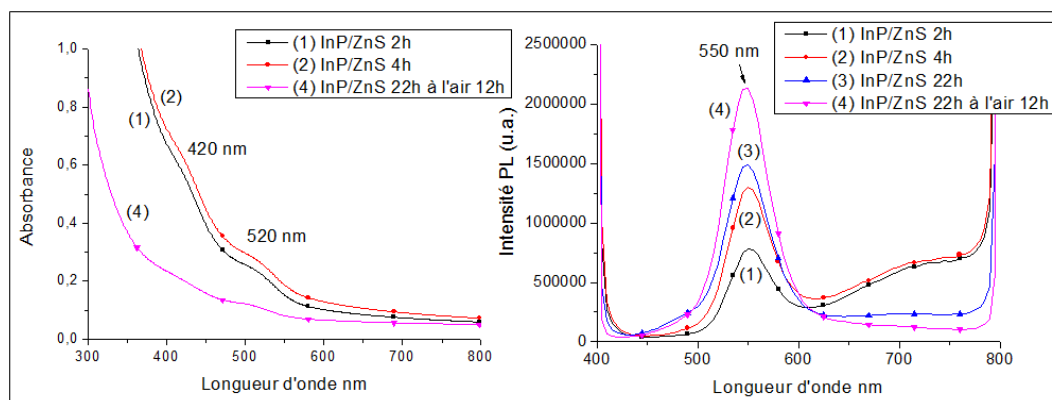


Figure III.23 – Spectres d'absorption et de PL des NPs d'InP/ZnS de 2h à 22h d'enrobage, puis de la mise à l'air pendant 12h

Sur les spectres d'absorption (fig. III.23), le pic de la première transition excitonique est visible vers 520 nm.

Sur les spectres de PL (fig. III.23), le rapport intensité (pic excitonique)/intensité (pic des défauts de surface) augmente avec le temps. La mise à l'air pendant 12h améliore encore ce rapport d'intensité pic excitonique/pic des défauts de surface et il y a disparition totale du pic des défauts de surface.

Comme la mise à l'air engendre une passivation probablement due à l'oxydation, l'enrobage ne

semble pas être totalement efficace.

• Concentration finale d'InP de 1,3 mM et 22h de réaction

Pour suivre la réaction au-delà de 22h de réaction, une nouvelle synthèse est réalisée mais la concentration d'InP (initiale de 4,1 mM et finale de 1,3 mM) est diminuée pour permettre un nombre plus élevé de prélèvements (grande quantité de solvant). L'injection et la réaction se font à 150 ° C.

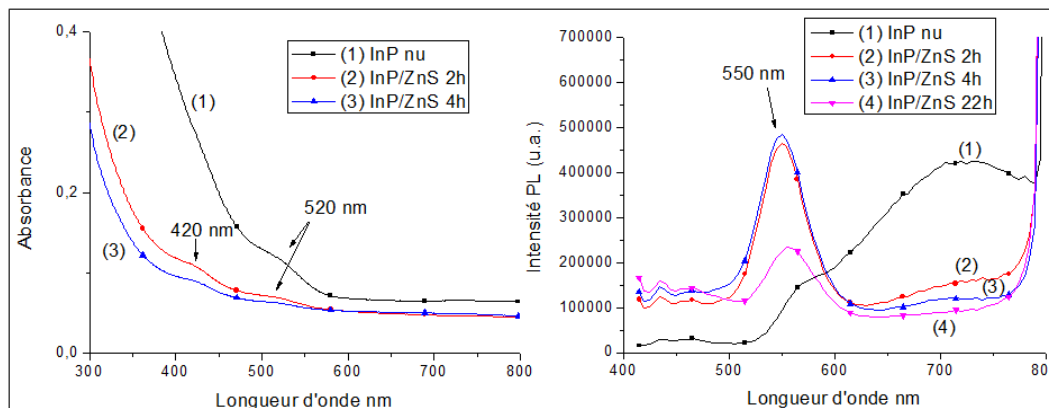


Figure III.24 – Spectres d'absorption et de PL des NPs d'InP/ZnS pour différents temps de réaction

Sur les spectres d'absorption (fig. III.24), le pic de la première transition excitonique est visible avant et après enrobage à 520 nm.

Sur les spectres de PL (fig. III.24), le rapport intensité (pic excitonique)/intensité (pic des défauts de surface) augmente avec le temps sauf pour 22h de réaction. La réaction est arrêtée plus rapidement que prévu, car après 22h, un précipité apparaît : il semble que la dilution perturbe la synthèse.

• Concentration finale d'InP de 2,1 mM et 30h de réaction

Une autre synthèse est réalisée avec une quantité de solvant moindre (initiale de 4,1 mM et finale de 2,1 mM), mais toujours supérieure aux premiers essais d'enrobage pour pouvoir obtenir plusieurs caractérisations de PL. Le ratio $\text{InP}/\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2/\text{SC}_2\text{H}_4$ de 1/3/3 est respecté. L'injection et la réaction se font à 150 ° C.

Sur les spectres d'absorption (fig. III.25), le pic de la transition excitonique est présent sur les cœurs d'InP et d'InP/ZnS.

Sur les spectres de PL (fig. III.25), le rapport d'intensité pic excitonique/pic des défauts de surface est maximal à 4h de réaction, la pente du pic des défauts de surface est proche de zéro.

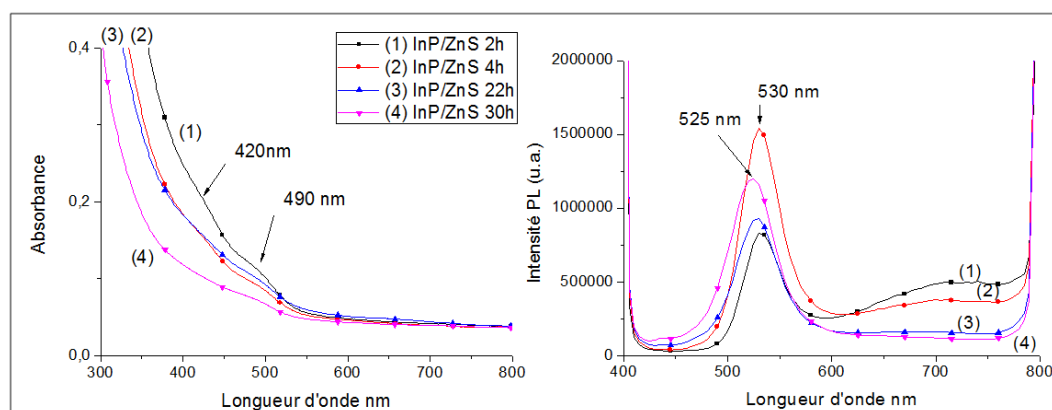


Figure III.25 – Spectres d'absorption et de PL des NPs d'InP/ZnS synthétisées entre 2h et 30h

Pour 22h de réaction, le pic des défauts de surface n'est plus présent. Entre 22h et 30h de réaction, un précipité apparaît et empêche une comparaison entre les différents temps de réaction après 22h.

Pour permettre l'optimisation de l'enrobage, il est nécessaire de rester entre 4h et 22h de réaction, car la durée de réaction joue sur l'apparition du précipité. Il faut aussi considérer la dilution totale lors de la réaction (ajout initial de solvant et ajout de solutions de précurseurs pour l'enrobage ZnS). Elle ne doit pas être en-dessous de 2,5 mM au final.

III.B.2.3.4 Étude de la température de réaction de 70 ° C à 160 ° C

La concentration initiale d'InP est de 4,1 mM et finale de 2,4 mM. Le ratio $\text{InP}/\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2/\text{SC}_2\text{H}_4$ est 1/3/3. Après injection des précurseurs, la température est ensuite augmentée à 70 ° C pendant 2h, 90 ° C pendant 2h, 110 ° C pendant 2h, 130 ° C pendant 3h, 150 ° C pendant 2h et 160 ° C pendant 2h.

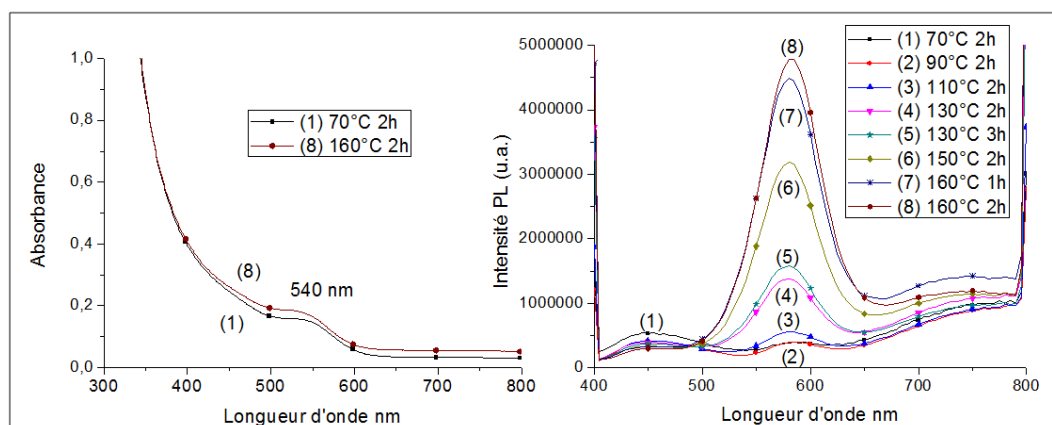


Figure III.26 – Spectres de PL de les NPs d'InP enrobées de 70 ° C à 160 ° C

Pour les spectres d'absorption (fig. III.26), le pic à 540 nm varie peu pendant la réaction.

Sur les spectres de PL (fig. III.26), la tendance générale montre une augmentation du rapport

intensité (pic excitonique)/intensité (pic des défauts). Pour 2h à 160 ° C la pente du pic des défauts de surface est la plus faible. De plus, en 15h de réaction, aucune précipitation n'est apparue.

III.B.2.4 Enrobage optimisé

Après ces différents essais, il est possible d'avoir un enrobage optimisé sur les NPs d'InP avec les paramètres indiqués dans la table III.1 :

Solvant	Mésitylène
concentration d'InP finale	>2,5 mM
Quantité de précurseur InP/Zn/S	1/3/3 en une injection
Température d'injection	150 ° C
Température de réaction	160 ° C
Temps de réaction	4h-<22h

Table III.1 – Présentation des paramètres optimisés pour l'enrobage par ZnS des NPs d'InP

L'enrobage optimisé est réalisé à haute concentration (concentration initiale d'InP est de 30 mM et finale de 17 mM) appliqué à des NPs d'InP synthétisées, elles aussi, à de plus hautes concentration (30 mM). Le ratio InP/Zn(OAc)₂(OAm)₂/ SC₂H₄ est 1/3/3. L'injection de la solution du diacétate dioctylamine de zinc est effectuée à 150 ° C et 10 min après, c'est le tour de la solution de sulfure d'éthylène. La température est maintenue à 150 ° C pendant 4h.

III.B.2.4.1 Caractérisations préliminaires

• Caractérisations optiques

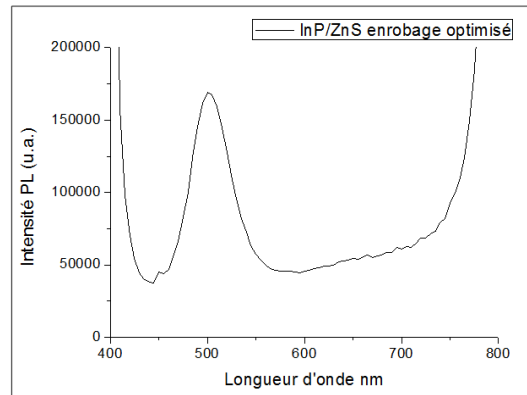


Figure III.27 – PL des NPs d'InP/ZnS obtenues avec l'enrobage optimisé

Sur le spectre de PL (fig. III.27), le pic excitonique ressort à 500 nm et la largeur à mi-hauteur est de 40 nm. La pente du pic des défauts de surface est faible. Un rendement quantique est mesuré avec la sphère d'intégration et ce dernier est peu élevé car il se situe au-dessous de 3%.

III.B.2.4.2 Caractérisation de la composition du cœur inorganique

• Spectroscopie photo-électronique X

Les NPs d'InP/ZnS sont séchées sous vide à 70 ° C pendant 1h et sont analysées par spectroscopie XPS, mais la présence majoritaire de carbone et de silicium masque le signal relatif aux NPs. Dès lors, afin de s'affranchir de cette pollution résiduelle issue des réactifs de synthèse et de la graisse, les NPs ont été lavées avec deux ajouts successifs d'acétone et de mésitylène purifiés.

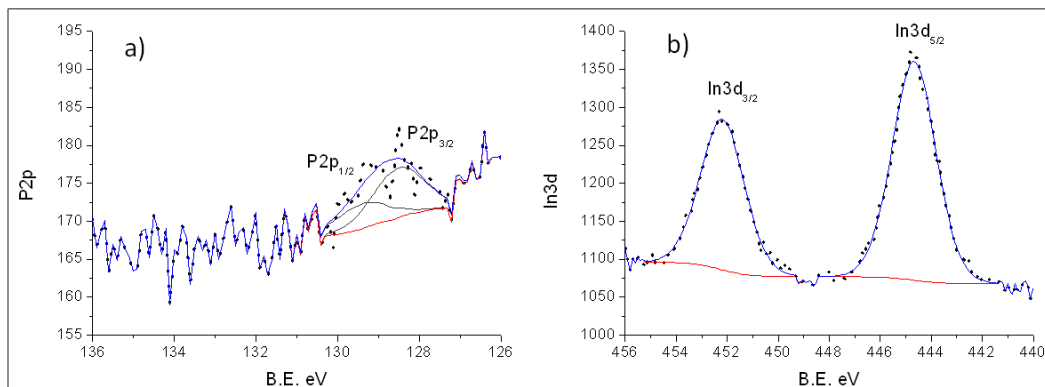


Figure III.28 – Spectres XPS des NPs d'InP/ZnS lavées a) P2p et b) In3d

Le doublet sur le spectre P2p_{3/2-1/2} est mal défini mais les composantes ont pu être identifiées à 128,5 eV et à 129,4 eV (fig. III.28a) en accord avec un environnement de type InP. La section efficace de photoionisation plutôt faible de l'orbitale P2p [7] peut expliquer le manque de résolution pour les atomes de phosphore situés au centre du système cœur/coquille. Le doublet caractéristique des phosphores de type oxydés n'est pas visible.

Le spectre In3d_{5/2-3/2} conserve, quant à lui, le même profil expérimental après enrobage par ZnS avec des composantes localisées respectivement à 444,7 eV et 452,1 eV (fig. III.28b). Après quantification des différents éléments, le rapport In/P est sensiblement augmenté après enrobage du cœur (In/P=3,4) ce qui est à mettre en relation avec les difficultés de détection des atomes de phosphores.

Pour les éléments constituant la coquille ZnS, les spectres des orbitales 2p ont été enregistrés. Le pic 2p_{3/2-1/2} du soufre se dédouble en deux composantes S1 (162,0 eV-163,2 eV) et S2 (163,7 eV-164,8 eV) (fig. III.29a). Les énergies de liaison du soufre sont les mêmes pour le premier doublet S1 que celles qui avaient été observées pour la synthèse de NPs d'InP/ZnS à partir des carboxylates d'indium. Par contre, le deuxième doublet S2 est décalé. Le premier doublet S1 correspond au soufre de type ZnS tandis que le deuxième doublet S2 pourrait appartenir au soufre de type oxydé

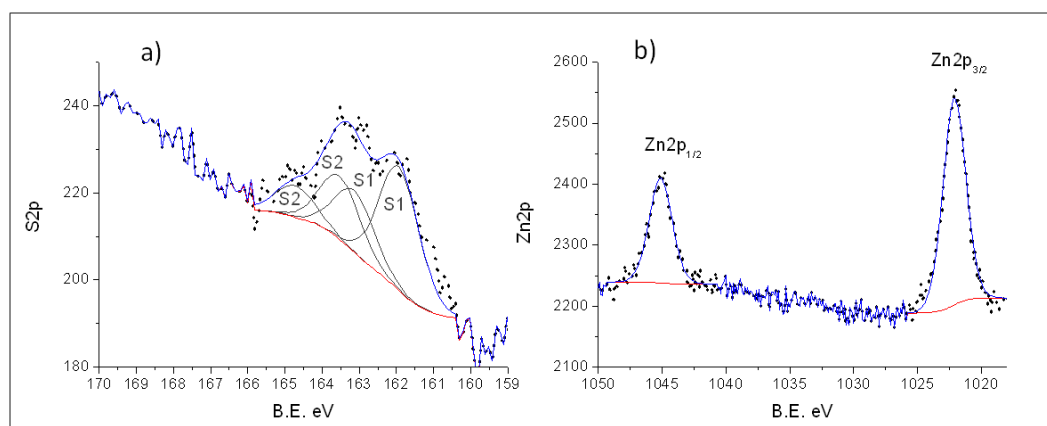


Figure III.29 – Spectres XPS des NPs d'InP/ZnS lavées a) S2p et b) Zn2p

ou au soufre de type InS. Le spectre Auger de In_2S_3 présente beaucoup de bruit et ne permet pas d'écarter l'hypothèse des liaisons In-S pour le doublet S2.

A plus hautes énergies, le spectre Zn2p présente un écart inter-composantes de 23,0 eV (Zn2p_{3/2} à 1022,1 eV et Zn2p_{1/2} à 1045,1 eV) caractéristique des liaisons Zn-S (fig. III.29b). Les énergies de liaison du zinc sont en accord avec celles de l'enrobage des NPs d'InP synthétisées à partir des carboxylates d'indium. Le rapport Zn/S est de 0,6, ce qui se rapproche de la valeur obtenue avec l'enrobage des NPs d'InP synthétisées à partir des carboxylates d'indium d'une valeur de 0,7.

Les pics présentent les mêmes énergies de liaison que pour les NPs synthétisées à partir des carboxylates d'indium. Cependant pour l'enrobage par ZnS à 220 °C dans l'ODE des NPs synthétisées à partir des carboxylates d'indium, les pics du spectre l'indium étaient décalés vers de plus hautes énergies à cause de cet environnement oxydé, or ce décalage n'a pas lieu ici pour cette réaction. Il est possible que cet enrobage à 150 °C dans le mésitylène engendre moins d'oxydation que l'enrobage à 220 °C dans l'ODE.

En résumé, en utilisant un nouveau précurseur d'indium, l'amidinate d'indium, en présence d'un mélange de ligands AP/HDA, un nouveau protocole de synthèse a été mis au point pour obtenir des NPs d'InP à 150 °C. Une méthode d'enrobage par ZnS a été optimisée et permet la passivation du cœur. En fonction des conditions expérimentales, ces NPs photoluminescentes émettent entre 500 et 580 nm. Le rendement quantique reste faible <3%.

L'étude du milieu réactionnel montre que malgré le choix d'une température de travail modérée, évitant les phénomènes de couplage décarboxylant, une autre réaction parasite a lieu entre l'acide et l'amide engendrant ici encore des conditions oxydantes. Le fait de disposer d'un protocole d'enrobage efficace à 150 °C permet d'aborder l'étude des différents ratios de ligands pour éviter

les phénomènes d'oxydation.

III.C Étude des ratios des ligands

III.C.1 Système à partir d'amidinate d'indium/acide palmitique/ hexadécylamine : 1/0/3

Comme observé dans la partie précédente, l'utilisation du mélange AP/HDA induit une oxydation de la surface des NPs, vraisemblablement en raison de la formation d'amide et d'eau (cf. III.B.1.4). Afin d'éviter cette réaction parasite, nous avons choisi d'éliminer l'AP plutôt que l'HDA. Ce choix s'appuie sur les travaux préliminaires réalisés par Arnaud Cros-Gagneux lors de son travail de thèse qui montrait qu'aucune NP ne se forme en présence d'AP seul. Au contraire, l'utilisation d'HDA seule permet d'aboutir à des NPs observables en MET. Cette partie va traiter des avancées sur la synthèse et l'enrobage des NPs d'InP en présence d'HDA comme unique ligand.

III.C.1.1 Protocole de la réaction

Le protocole de la synthèse (fig. III.30) est le même que pour le système d'amidinate d'indium/AP/HDA de 1/3/1 sans l'AP et trois équivalents d'HDA sont ajoutés à la place d'un seul équivalent.

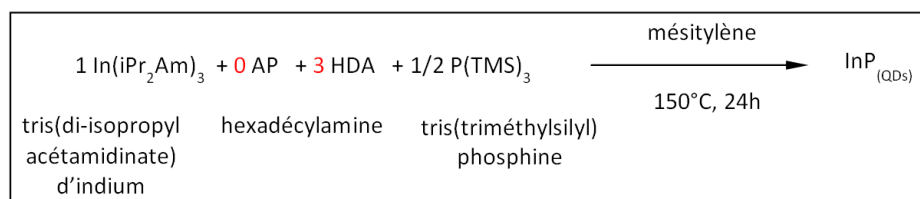


Figure III.30 – Synthèse des NPs d'InP en présence d'HDA

La concentration en phosphore était de 10 mM pour la synthèse précédente avec le ratio In/AP/HDA de 1/3/1. Un premier essai est effectué à cette concentration et aucun pic n'est visible ni en absorption ni en PL. De plus, la solution rouge obtenue en fin de synthèse perd sa couleur rapidement pour devenir jaune lors de dilution ou de mise à l'air, ce qui laisse supposer un état instable.

Les essais d'enrobage avec le protocole optimisé dans le mésitylène à 150 ° C et avec le protocole de Peng à haute température dans l'ODE (220 ° C) sur cet échantillon ne permettent pas de mettre en évidence les propriétés de luminescence. Nous ne les décrivons pas ici.

Un nouveau protocole est testé avec une concentration de phosphore plus importante de 30 mM.

III.C.1.2 Caractérisations

• Caractérisations optiques

Au bout d'1h30, la solution prend une couleur rouge. Après 2h, la couleur est rouge foncée.

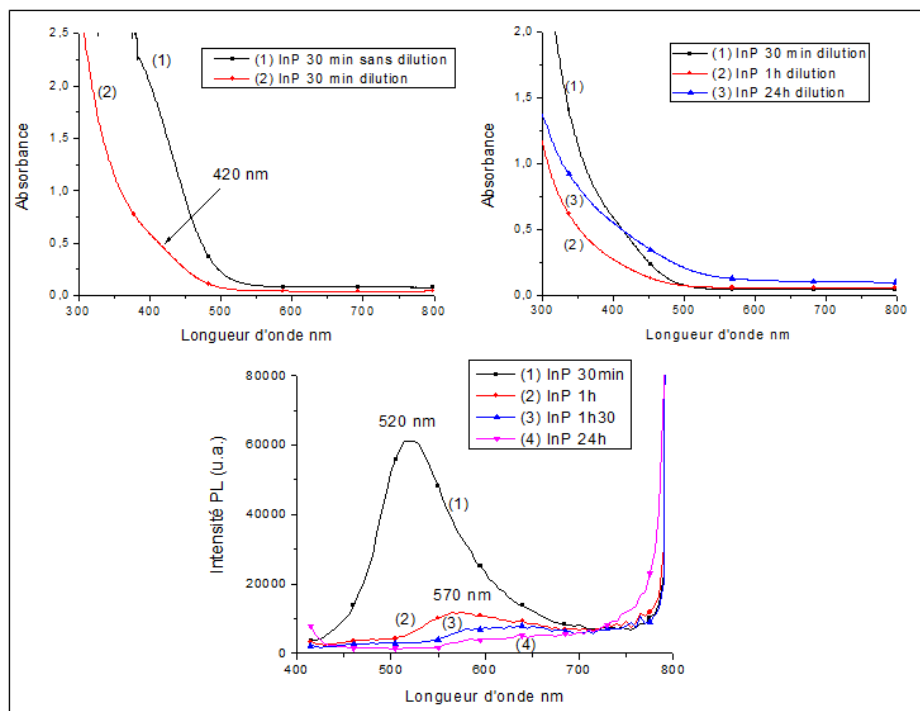


Figure III.31 – Spectres d'absorption et de PL des NPs d'InP synthétisées en présence d'HDA

Sur les spectres d'absorption (fig. III.31), il est difficile de voir un pic caractéristique ressortir quand aucune dilution n'est effectuée. La dilution entraîne un changement de couleur de rouge à jaune laissant supposer une évolution du produit. Dans la suite de ce chapitre, les spectres d'absorption ne seront pas présentés si les deux critères suivants sont vérifiés : (a) aucun pic n'est observable sans dilution et (b) une modification de la solution est observée lors de la dilution.

Sur les spectres de PL (fig. III.31), un pic apparaît à 30 min de réaction vers 520 nm. Ce pic diminue en intensité au cours du temps mais se décale vers les plus hautes longueurs d'onde, ce qui semble indiquer une croissance des NPs. Toutefois la diminution de l'intensité, qui pourrait être due à des défauts de surface annihilant la PL, empêche l'analyse et l'utilisation de ces données. La méthode d'enrobage développée dans les paragraphes précédents sera testée dans ce chapitre.

• Caractérisation de la morphologie et de la taille

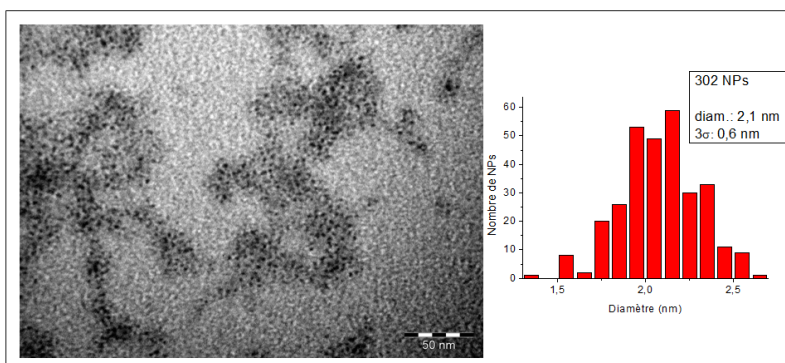


Figure III.32 – Image MET des NPs d'InP obtenues en présence d'HDA après 24h de synthèse

Les images MET montrent les NPs d'InP à 24h de réaction (fig. III.32). Elles paraissent sphériques d'un diamètre de $2,1 \pm 0,6$ nm. Ce diamètre est plus élevé que celui des NPs obtenues en présence d'AP et d'HDA à 24h de réaction (1-1,5 nm) (cf. III.B.1.1), ce qui semble prometteur pour les possibilités de croissance des NPs dans ces conditions expérimentales.

• Analyse structurale

La diffraction des rayons X a été réalisée sur ces NPs d'InP séchées sous vide à 70 ° C pendant 1h. Elles sont déposées entre deux feuilles de kapton pour les conserver sous atmosphère inerte.

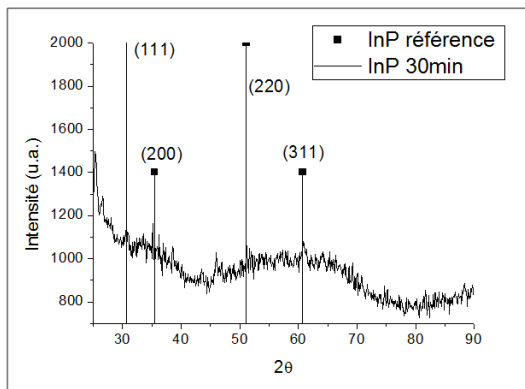


Figure III.33 – Diffractogramme d'un échantillon de NPs synthétisées en présence d'HDA après 30 min

Pour l'échantillon après 30 min de réaction (fig. III.33), des signaux très élargis pouvant correspondre à la structure InP blende apparaissent. Le premier pic large correspond au plan (111) et (200) et le deuxième pic large aux plans (220) et (311). Toutefois, au vu de la largeur des pics, il est difficile de conclure sur la cristallinité des objets synthétisés.

• Caractérisation de la composition du cœur inorganique

La caractérisation du cœur par la RMN en phase solide est réalisée sur les NPs d'InP séchées sous vide à 70 ° C pendant 1h.

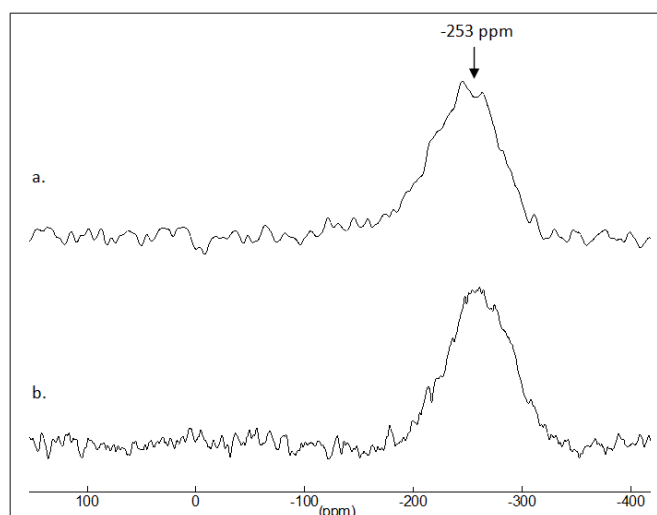


Figure III.34 – Spectres RMN en phase solide de NPs d'InP à 30 min de réaction a) MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et b) CP-MAS $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$

Pour l'échantillon à 30 min de réaction (fig. III.34), il est possible de voir la présence d'un pic à -253 ppm de largeur à mi-hauteur de 70 ppm et l'absence de tout autre pic. Ce pic à -253 ppm est caractéristique des phosphores de type InP, le pic est décalé par rapport à ce qu'il est possible de voir pour la synthèse en présence de l'AP (~ -200 ppm). Les spectres ne montrent aucun pic attribuable à des phosphores de type oxydés ($50 - 0$ ppm), même à la surface des NPs.

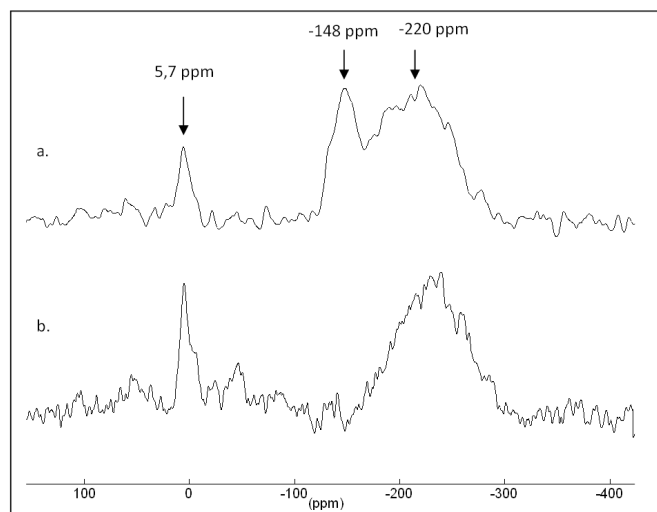


Figure III.35 – Spectres RMN en phase solide de NPs d'InP à 24h de réaction a) MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et b) CP-MAS $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$

Pour l'échantillon ayant subi 24h de réaction (fig. III.35), le spectre MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ présente deux pics à -148 et -220 ppm et un pic plus fin à $5,7$ ppm. Pour le spectre CP-MAS $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$, seuls le pic à -220 ppm et le pic à $5,7$ ppm sont toujours présents. Le pic à -220 ppm représente des phosphores de type InP et s'est décalé par rapport à ce que qui a été obtenu à 30 min de

réaction (~ -250 ppm) et se rapproche de ce qui était obtenu avec l'AP à 24h de réaction (~ -200 ppm). Le pic à -148 ppm n'a jamais été observé précédemment et semble correspondre à un pic d'une autre espèce phosphorée mobile (de type cluster par exemple). Étonnamment, un pic fin est maintenant observé à 5,7 ppm qui peut être attribué à des phosphores de type InPO_4 . Le taux d'oxydation est alors de 11%, ce qui est un taux légèrement inférieur à la réaction synthétisée en présence d'AP (14%). La largeur à mi-hauteur est de 90 ppm, ce qui est plus large qu'après 30 min de réaction et plus large que pour une réaction avec AP (60 ppm). Cette largeur est dépendante de l'environnement chimique autour des phosphores. Le milieu autour des phosphores est plus homogène à 30 min de réaction qu'à 24h et est plus organisé dans les systèmes AP/HDA que dans le système HDA seule. Cette organisation peut venir de la structure cristallographique, mais aussi de la disposition des ligands organiques autour des NPs.

• Caractérisations des espèces moléculaires

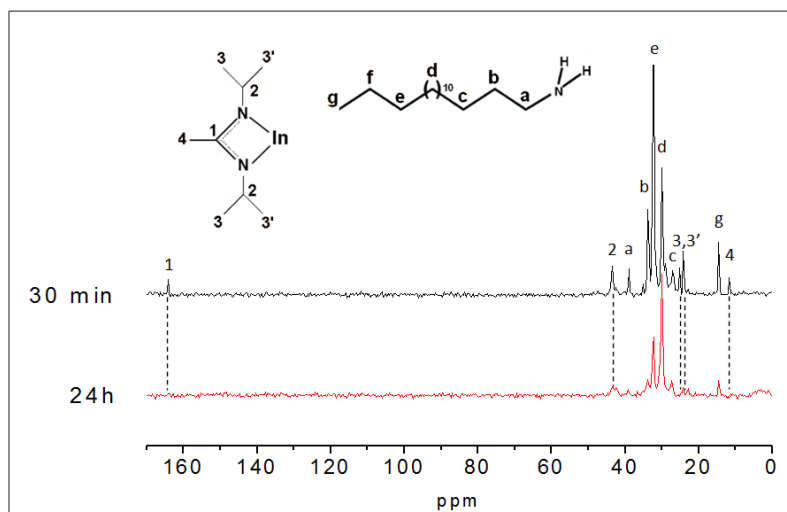


Figure III.36 – RMN-MAS $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a) 30 min et b) 24h

Le spectre RMN-MAS $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (fig. III.36) montre les pics caractéristiques de l'amidinate d'indium et ceux de l'HDA. Le complexe amidinate d'indium est encore présent à 30 min de réaction. La décomposition et la consommation de l'indium présente alors une vitesse lente. Les pics de résonance de ce complexe ne sont plus visibles après 24h de réaction.

III.C.1.3 Caractérisation des espèces en solution avant injection de phosphore

Pour comprendre ce qui se passe lors de la réaction avant ajout du précurseur de phosphore, deux solutions sont préparées dans des tubes pour la caractérisation RMN en phase liquide. La première contient de l'amidinate d'indium en présence de trois équivalents d'HDA. La deuxième contient de l'amidinate d'indium avec trois équivalents d'AP et un équivalent d'HDA. Elles sont

chauffées à 150 ° C pendant 1h. Les deux spectres sont comparés avec le précurseur d'indium seul.

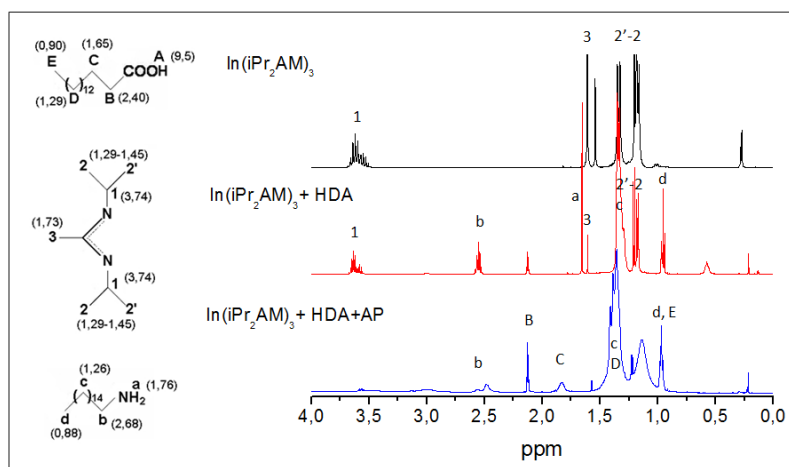


Figure III.37 – Spectre de RMN ^1H en solution dans du toluène deutéré (C_7D_8) du précurseur d'indium, d'In/HDA : 1/3 et In/AP/HDA : 1/3/1

Les spectres (fig. III.37) montrent qu'en présence d'HDA seule, les pics caractéristiques de l'amidinate d'indium sont toujours présents, alors qu'en présence de l'HDA et de l'AP, les signaux correspondants au complexe amidinate d'indium ne sont plus observés. Le couple HDA/AP (ou AP seul comme démontré par Arnaud Cros-Gagneux lors de sa thèse) induit donc une décomposition de l'amidinate d'indium ce qui n'est pas le cas en présence d'HDA seule. Ces phénomènes moléculaires jouent sur la vitesse de formation des NPs [8] puisque l'injection de la $\text{P}(\text{TMS})_3$ ne se fait pas sur le même système réactionnel.

III.C.1.4 Enrobage avec le diacétate dioctylamine de zinc et le sulfure d'éthylène dans le mésitylène à 150 ° C à 30 min de réaction

La synthèse d'InP avec la concentration en phosphore de 30 mM (cf. III.C.1.2) est arrêtée après 30 min de réaction, car un pic de luminescence est visible à ce temps de réaction. Le ratio $\text{InP}/\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2/\text{SC}_2\text{H}_4$ de 1/3/3 est injecté à 30 ° C. La réaction est laissée pendant 1h à 150 ° C. La concentration finale d'InP est de 10,6 mM.

Sur les spectres d'absorption après dilution (fig. III.38), aucun pic caractéristique n'apparaît.

Sur les spectres de PL (fig. III.38), le pic excitonique augmente légèrement d'intensité en se décalant vers les plus petites longueurs d'onde après 10 min d'enrobage. Mais à 1h de réaction, le pic s'élargit.

Ce protocole d'enrobage n'est donc pas concluant sur ces NPs. Il faut rappeler que la stabilité des NPs avant enrobage est toute relative puisque la dilution de la solution entraîne un changement

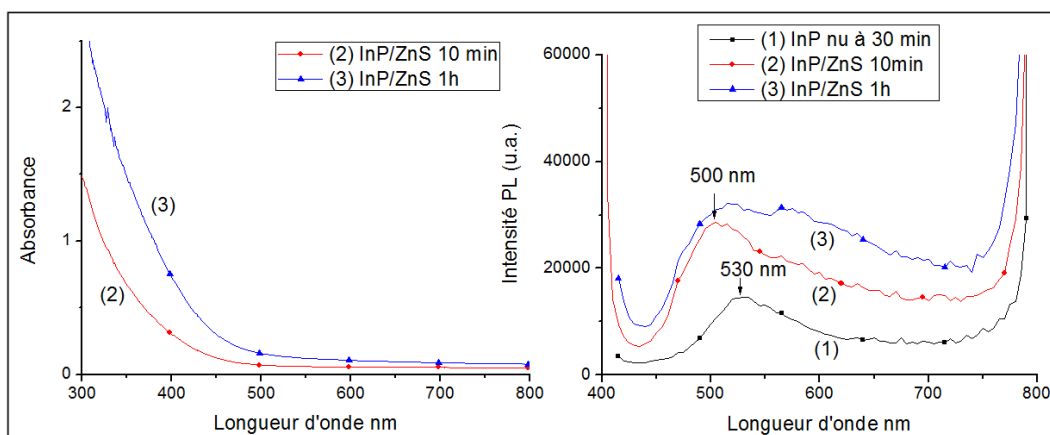


Figure III.38 – Spectres d'absorption et de PL des NPs d'InP enrobées après 30 min de synthèse de NPs d'InP

de couleur laissant supposer un défaut de stabilisation. Il n'est pas possible d'exclure un tel effet lors de l'étape d'enrobage qui induit forcément une dilution de la solution.

Des ajouts d'AP sur les NPs en fin de synthèse et avant enrobage ont été testés pour tenter d'améliorer la stabilisation, mais les résultats n'ont pas été probants.

III.C.1.5 Essai de croissance

Un essai de croissance est effectué sur ces NPs d'InP. La même synthèse est réalisée, mais, après 30 min de réaction, une solution $\text{In}(\text{iPr}_2\text{Am})_3$ /mésitylène de concentration d'indium de 0,26 M est injectée et, 1 min après, une solution $\text{P}(\text{TMS})_3$ /mésitylène de concentration de phosphore de 0,26 M est aussi injectée. Les injections des solutions des précurseurs sont renouvelées toutes les 30 min. Six ajouts sont réalisés en tout, ce qui correspond à 5h de réaction au total.

• Caractérisations optiques

La couleur jaune observée lors des deux premiers ajouts devient orangée par la suite pour devenir rouge au cinquième ajout. Au sixième ajout, la couleur est rouge foncée.

Sur les spectres de PL (fig. III.39), un pic apparaît à 30 min de réaction vers 520 nm. Ce pic diminue d'intensité au fur et à mesure des ajouts mais se décale vers les plus grandes longueurs d'onde.

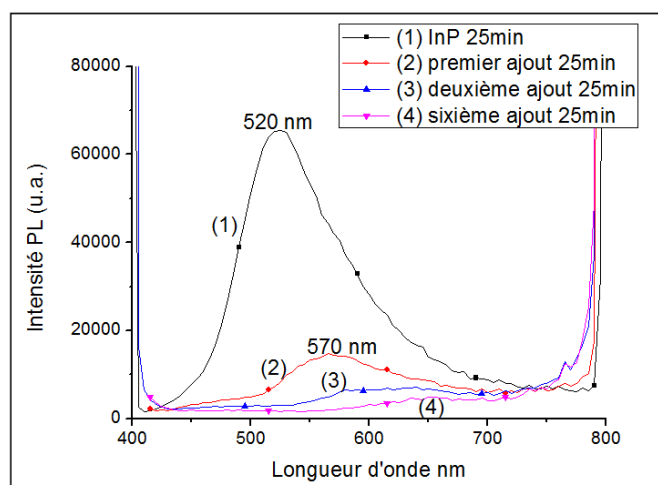


Figure III.39 – Spectres de PL de l'essai de croissance sur des NPs d'InP à 30 min de réaction

• Caractérisation de la morphologie et de la taille

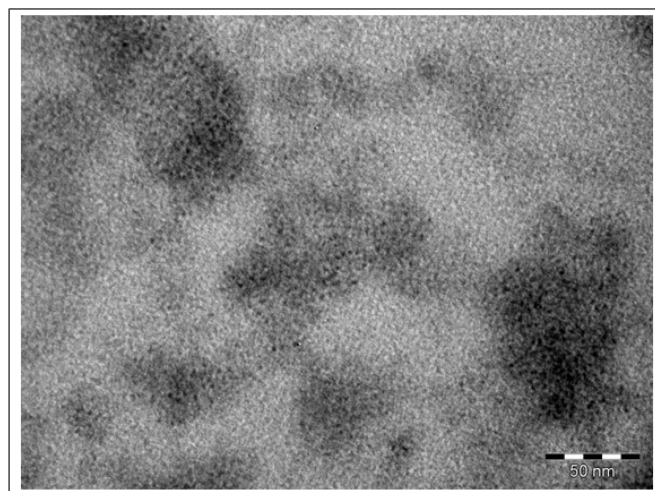


Figure III.40 – Image MET de l'essai de croissance en fin de réaction

Les images MET (fig. III.40) présentent de petites NPs dont il est très difficile d'obtenir la distribution de taille en raison de leur taille et de leur faible contraste.

• Caractérisation de la composition du cœur inorganique

Sur le spectre RMN-MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (fig. III.41), le pic à -238 ppm des phosphores de type InP présente une largeur à mi-hauteur de 80 ppm, ce qui est cohérent avec les valeurs obtenues pour la synthèse en présence d'HDA seule à 30 min (70 ppm) et à 24h (90 ppm). Le pic à 7 ppm représente les phosphores de type InPO_4 et celui à 26 ppm, les phosphores de type InPO_3 . Après tous les ajouts et à 5h de réaction, le taux de phosphore oxydé reste faible (7%).

Il est alors possible d'affirmer que la synthèse sans AP permet d'avoir des NPs d'InP qui

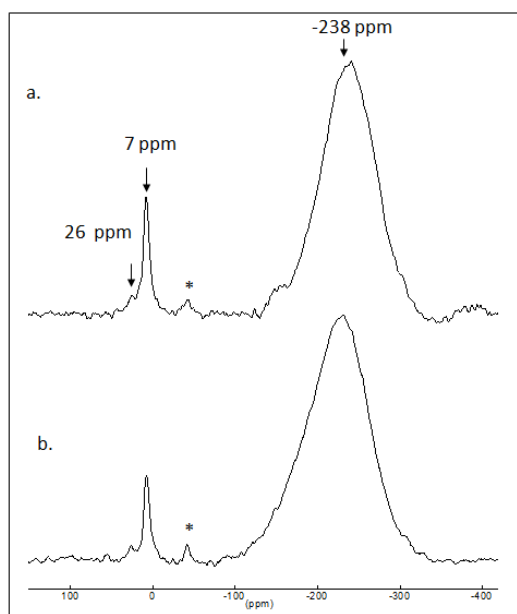


Figure III.41 – Spectres RMN en phase solide des NPs d'InP après l'essai de croissance a) MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et b) CP-MAS $^1\text{H}-^{31}\text{P}$

présentent peu d'oxydation. La réponse en PL se perd au fur et à mesure de la réaction et la cristallinité de ces objets est difficile à observer.

III.C.1.6 Ratio des précurseurs d'indium et de phosphore : In/P de 1/1

Afin de vérifier que le déficit en phosphore n'est pas un facteur freinant la croissance des objets, un essai est réalisé avec un ratio In/P de 1/1 au lieu de 1/0,5.

• Caractérisations optiques

La couleur de la réaction devient noire avec des reflets rouges au bout d'1h.

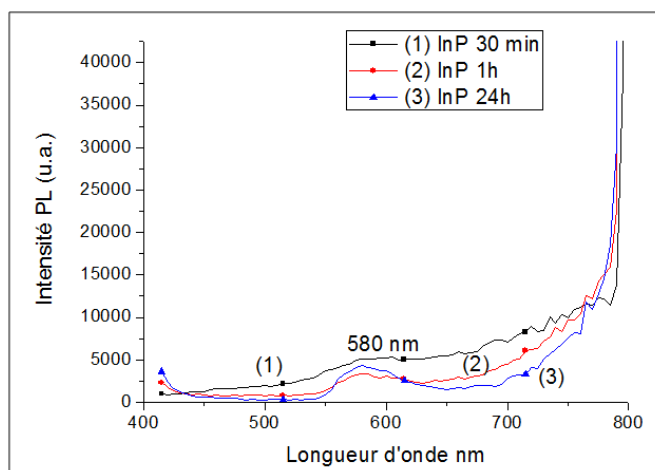


Figure III.42 – Spectres de PL des NPs d'InP synthétisées avec un ratio In/P de 1/1

Sur les spectres de PL (fig. III.42), le pic observé à 580 nm est caractéristique de la présence du mésitylène et les NPs d'InP n'émettent donc aucune luminescence.

Il n'est pas possible d'observer ces NPs en MET. L'analyse structurale réalisée par diffraction des rayons X donne un spectre sans pics distincts, impliquant des domaines cristallins de faibles tailles ou un matériau amorphe.

• Caractérisation de la composition du cœur inorganique

La solution est séchée sous vide à 70 ° C pendant 1h.

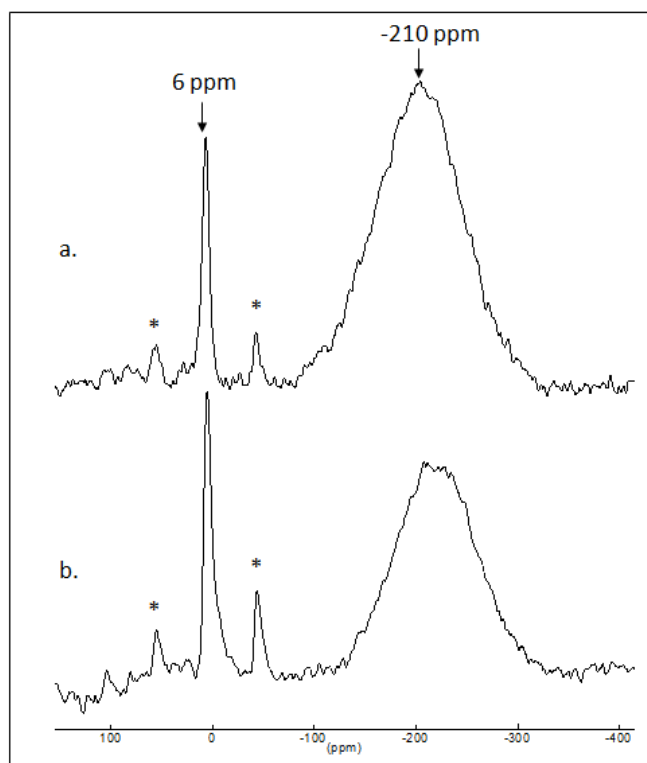


Figure III.43 – Spectres RMN en phase solide de NPs d'InP à 24h de réaction In/P : 1/1 a) MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et b) CP-MAS $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ (*bandes de rotation)

Sur le spectre RMN MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (fig. III.43), un pic est présent à -210 ppm, de largeur à mi-hauteur de 95 ppm et un pic fin est présent à 6 ppm. Le premier pic correspond à des phosphores de type InP, par contre le pic fin correspond à des phosphores de type oxydés, InPO_4 . Après 24h, il y a 8% des phosphores qui sont oxydés.

Les pics caractéristiques des phosphores oxydés sont exacerbés sur le spectre CP-MAS $^1\text{H}-^{31}\text{P}$.

Les observations sont similaires à celles obtenues pour la réaction In/P de 1/0,5 à 24h dont le taux d'oxydation était de 11% et dont la largeur à mi-hauteur de 90 ppm à l'exception du pic

caractéristique de clusters libres en solution qui n'apparaît pas ici .

La suppression de l'AP dans le système réactionnel permet de diminuer l'oxydation de surface et entraîne une modification de la cinétique de réaction qui semble favorable à la croissance des particules. Toutefois, les propriétés optiques des objets ainsi formés sont insatisfaisantes. Il est probable que la cristallinité soit faible et que la surface des NPs ne soit pas stabilisée.

III.C.2 Système à partir d'amidinate d'indium/acide palmitique/ hexadécylamine : 1/1/3

Puisque les essais sans AP se sont révélés peu concluants, nous testons ici un ration AP/HDA de 1/3 de façon à conserver au minimum les conditions oxydantes liées au couplage acide/amine.

III.C.2.1 Synthèse des nanoparticules d'InP

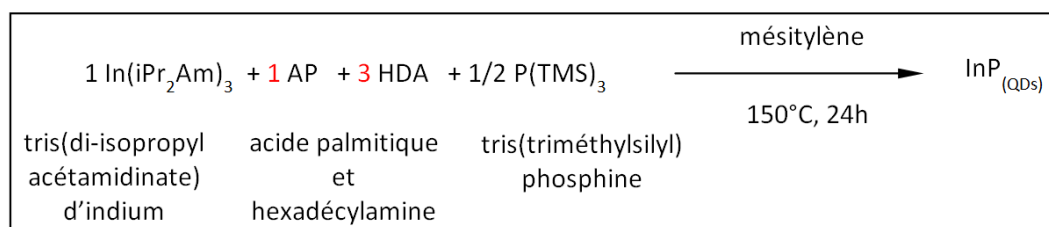


Figure III.44 – Synthèse avec le ratio In/AP/HDA/P de 1/1/3/0,5

Le protocole de la synthèse (fig. III.44) est le même que pour le système In/AP/HDA/P de ratio 1/3/1/0,5 excepté les quantités d'AP et d'HDA ajoutées. La concentration en phosphore est de 10 mM. La solution P(TMS)₃/mésitylène est injectée à 150 ° C et la réaction dure 24h à 150 ° C. La couleur obtenue est orangée.

• Caractérisation optique

Le spectre d'absorption (fig. III.45) montre un maximum vers 450 nm.

Le spectre de PL montre un pic large vers 720 nm, qui doit englober le pic excitonique et le pic des défauts de surface (fig. III.45).

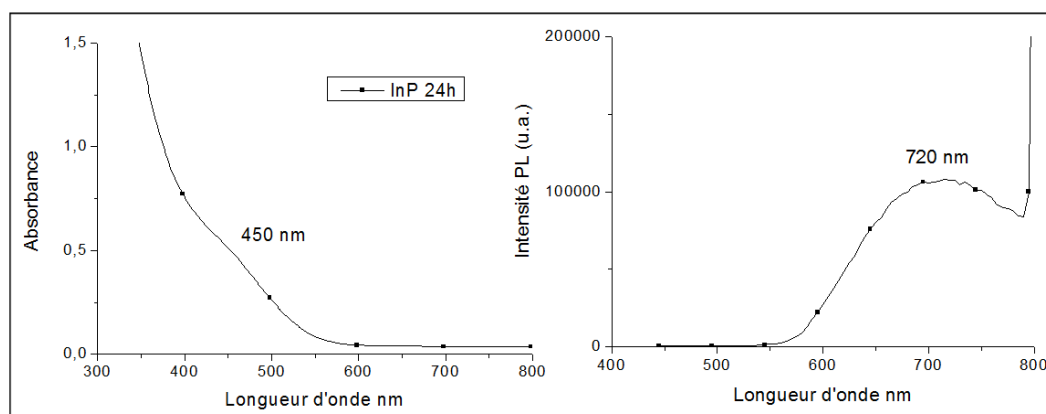


Figure III.45 – Synthèse avec le ratio In/AP/HDA/P de 1/1/3/0,5

• Caractérisation de la morphologie et de la taille

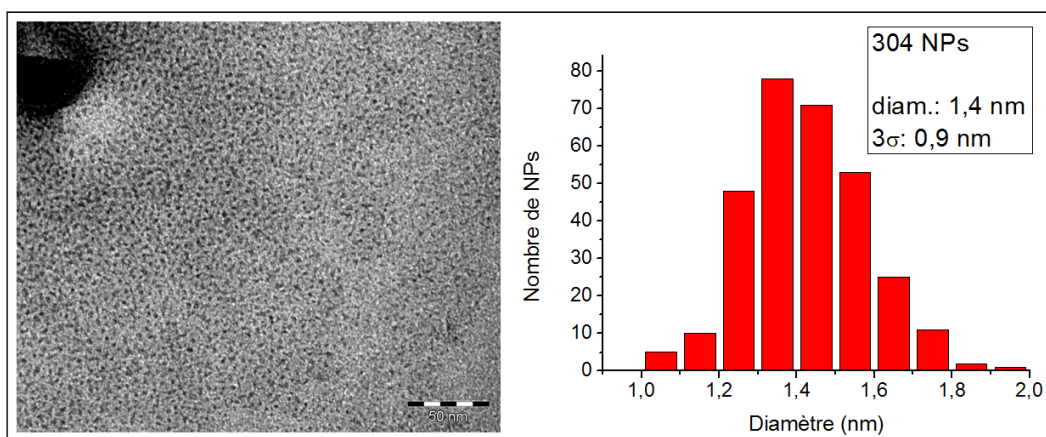


Figure III.46 – Synthèse avec le ratio In/AP/HDA/P de 1/1/3/0,5

Les images MET permettent d'observer les NPs d'InP obtenues à 24h de réaction (fig. III.46). Les diamètres mesurés valent $1,4 \pm 0,9$ nm et pourraient correspondre au pic visible à 450 nm sur le spectre d'absorption.

III.C.2.2 Enrobage avec le diacétate dioctylamine de zinc et le sulfure d'éthylène dans le mésitylène à 150 °C

Après synthèse de ces NPs, un enrobage est réalisé avec le protocole précédemment optimisé dans le mésitylène. La concentration initiale d'InP est de 4,1 mM. L'enrobage est réalisé avec un ratio InP/Zn(OAc)₂(OAm)₂/ SC₂H₄ de 1/2/2. La concentration finale d'InP est de 2,4 mM. Pendant 2h, la réaction est chauffée à 150 °C.

Sur les spectres d'absorption (fig. III.47), après 2h d'enrobage, le pic est toujours visible, mais celui-ci s'est décalé vers les plus petites longueurs d'onde.

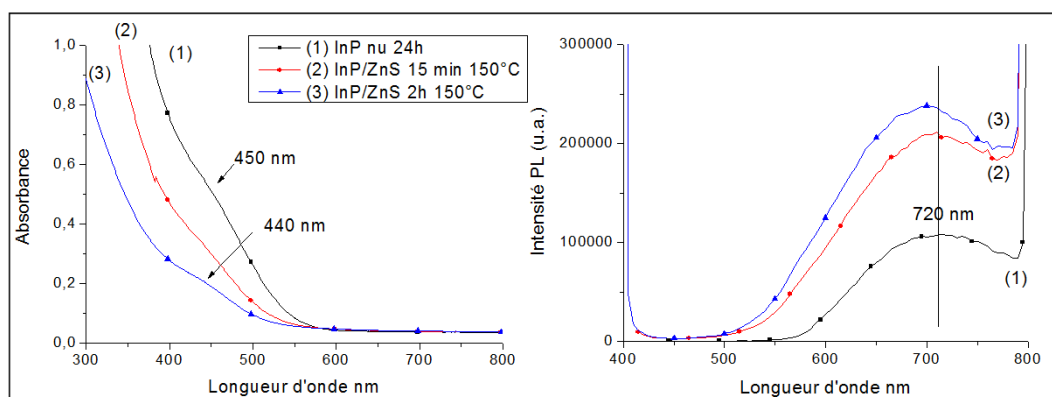


Figure III.47 – Spectres d'absorption et de PL pour les NPs d'InP et d'InP/ZnS de la synthèse $\text{In}/\text{AP}/\text{HDA}/\text{P} : 1/1/3/0,5$

Pour les spectres de PL (fig. III.47), le pic reste large après l'enrobage. Il augmente d'intensité en se décalant vers les plus petites longueurs d'onde.

Au vu des spectres d'absorption, il semble que les NPs soient petites et l'enrobage à 150 °C ne permet pas de faire apparaître le pic excitonique qui reste masqué par le large pic des défauts de surface.

III.C.2.3 Enrobage avec l'undécylénate de zinc et le soufre élémentaire dans l'octadécène à 220 °C

Les NPs d'InP sont séchées sous vide à 70 °C pendant 1h. Elles sont redistribuées dans l'ODE à 2,5 mM de concentration. L'enrobage est réalisé avec un ratio $\text{InP}/\text{ZnUa}/\text{S}_8$ de 1/5/5. Les injections sont effectuées à 150 °C et la réaction est portée à 220 °C pendant 30 min. La concentration finale d'InP est de 1,7 mM.

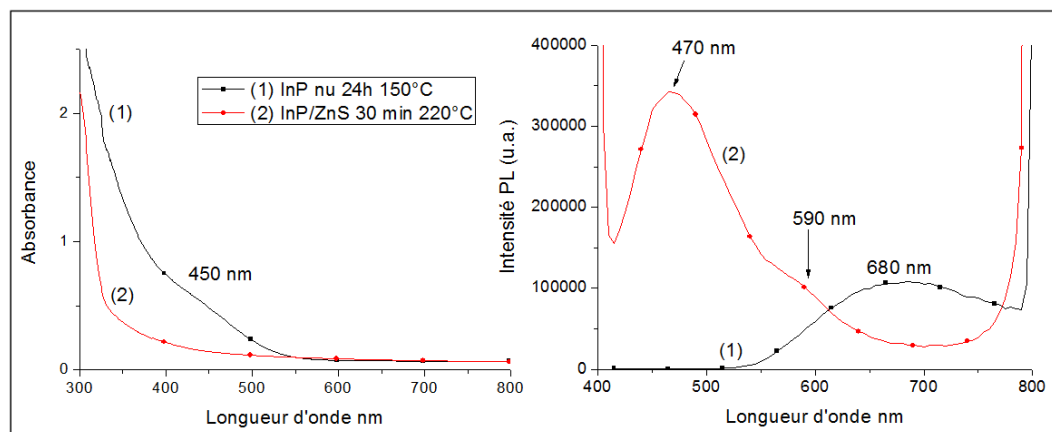


Figure III.48 – Spectres d'absorption et de PL pour les NPs d'InP et les NPs d'InP/ZnS à 220 °C dans l'ODE

Sur les spectres d'absorption (fig. III.48), avant enrobage, un pic est présent vers 450 nm qui

n'est plus visible après enrobage.

Sur les spectres de PL (fig. III.48), le pic large à 680 nm n'apparaît plus après enrobage. Deux pics sont présents vers 470 nm et 590 nm. Le pic à 590 nm pourrait correspondre au pic excitonique des NPs d'InP et le pic à 470 nm pourrait correspondre à des NPs possédant un cœur cristallin très petit ou à une luminescence due à la couche de ZnS mal formée.

Ce système avec un équivalent d'AP n'est donc pas satisfaisant. Les particules restent relativement petites et les enrobages testés sont peu concluants.

III.C.3 Système à partir d'amidinate d'indium/acide palmitique/ hexadécylamine : 1/2/2

III.C.3.1 Synthèse des nanoparticules d'InP

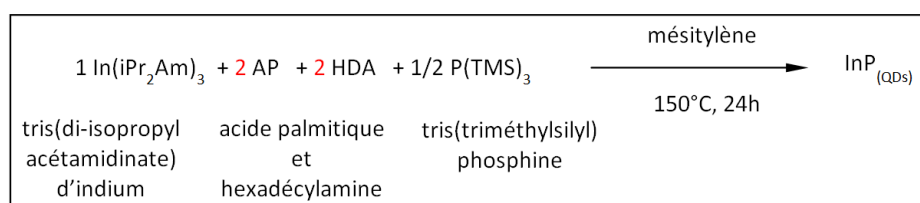


Figure III.49 – Synthèse avec le ratio In/AP/HDA/P de 1/2/2/0,5

Le protocole de la synthèse (fig. III.49) reste le même que pour le système In/AP/HDA/P de 1/3/1/0,5 seuls les ratios des ligands sont modifiés. La concentration en phosphore est de 10 mM. La solution $\text{P}(\text{TMS})_3$ /mésitylène est injectée à 150 ° C et la réaction dure 24h à 150 ° C. La couleur obtenue est rouge orangée en fin de réaction.

• Caractérisations optiques

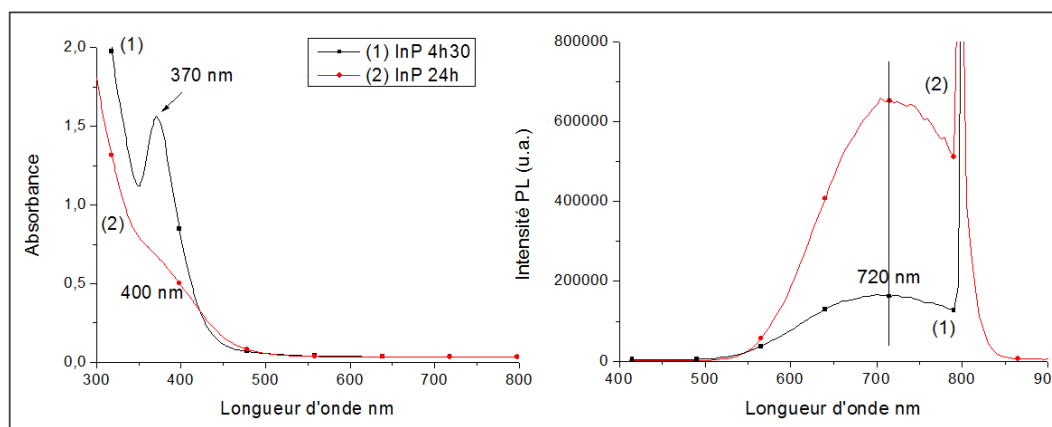


Figure III.50 – Spectres d'absorption et de PL des NPs d'InP obtenues avec la réaction à 4h30 et 24h

Sur les spectres d'absorption (fig. III.50), après 4h30, un pic fin apparaît à 370 nm. Après 24h de réaction, le pic se situe vers 400 nm et s'est élargi.

Sur les spectres de PL (fig. III.50), le pic large à 720 nm est présent. Son intensité augmente avec le temps.

• Caractérisation de la morphologie et de la taille

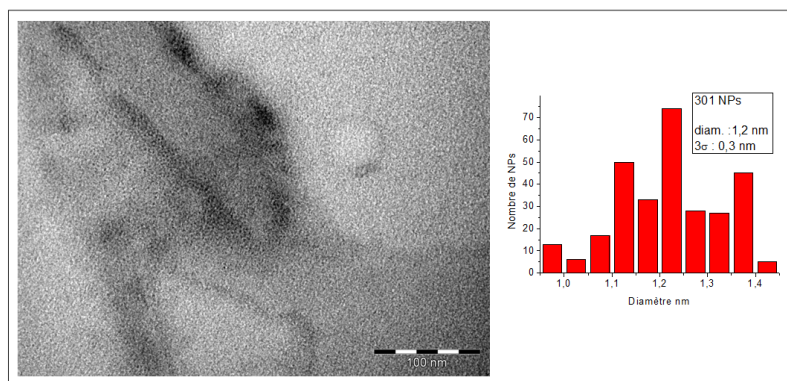


Figure III.51 – Image MET et distribution de tailles des NPs d'InP obtenues après 24h de réaction

Les images MET permettent d'observer les NPs d'InP obtenues à 24h de réaction (fig. III.51). Celles-ci ont un petit diamètre $1,2 \pm 0,3$ nm et pourraient correspondre au pic à 400 nm visible sur le spectre d'absorption.

• Caractérisation de la composition du cœur inorganique

Des spectres RMN MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et CP-MAS ^1H - ^{31}P sont réalisés à 4h30 et 24h de réaction. Les NPs sont séchées sous vide à 70 ° C pendant 1h.

Pour les spectres de RMN MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, à 4h30 (fig. III.52), deux pics sont présents à 7 ppm et à -230 ppm. La largeur à mi-hauteur de ce dernier pic est de 50 ppm. Le premier pic à 7 ppm présente des phosphores de type oxydés, InPO_4 et le deuxième pic large correspond à des phosphores de type InP. Le taux d'oxydation est de 3%. Après 24h de réaction (fig. III.53), les deux pics sont de nouveau présents à 8 ppm et -225 ppm. La largeur à mi-hauteur du pic à -225 ppm est de 60 ppm. Le taux d'oxydation est de 2%.

Au vu de la largeur à mi-hauteur, il est possible de dire que l'environnement autour des atomes de phosphore présente une organisation plus homogène que pour la réaction sans AP (cf. III.C.1.2). Au bout de 24h, l'environnement autour du phosphore semble plus désorganisé qu'à 4h30. Au niveau du taux d'oxydation, comme les analyses sont réalisées sur deux échantillons différents (même protocole), il est juste possible de dire que l'oxydation ne varie pas de manière significative

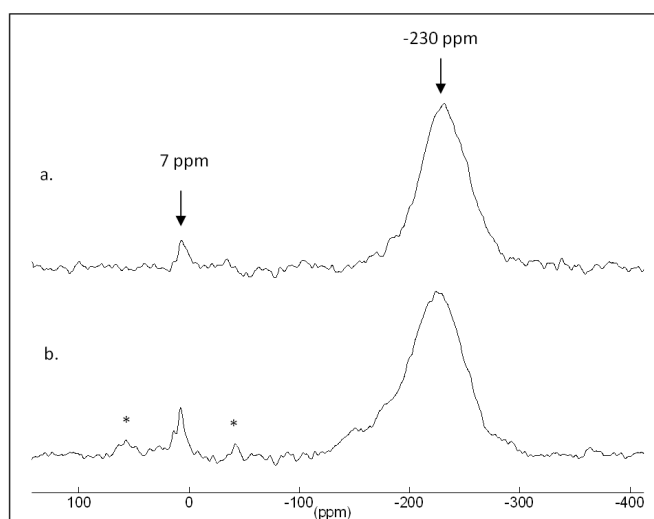


Figure III.52 – Spectres RMN en phase solide de NPs d'InP à 4h30 de réaction a) MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et b) CP-MAS $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ (*bandes de rotation)

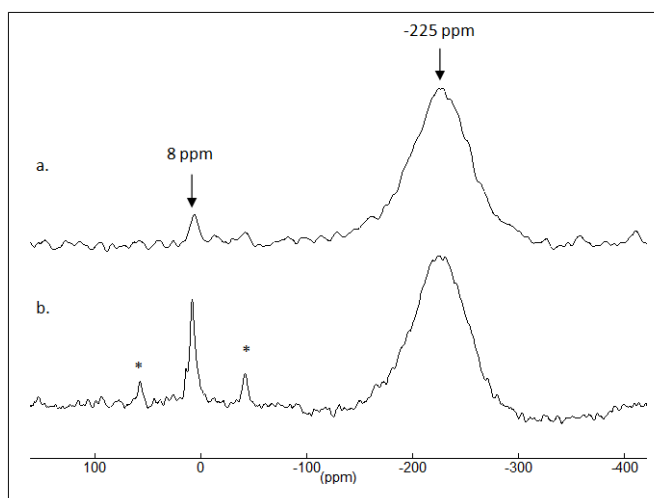


Figure III.53 – Spectres RMN en phase solide de NPs d'InP à 24h de réaction a) MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et b) CP-MAS $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ (*bandes de rotation)

lors de la synthèse. La présence d'oxyde est faible car, en présence d'HDA seule, après 24h de réaction, il y a 11% d'oxyde et pour la réaction avec le ratio AP/HDA de 3/1, il y a 14% d'oxydation.

Les spectres CP-MAS $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ permettent d'exacerber les phosphores à la surface de la NP. Les pics représentant les phosphores oxydés sont plus intenses, indiquant que l'oxyde se situe en surface des NPs.

Malgré la faible oxydation, les tailles obtenues restent faibles. Ce résultat semble indiquer que dans ces conditions, l'oxydation de surface n'est pas le seul paramètre inhibant la croissance.

III.C.3.2 Enrobage avec le diacétate dioctylamine de zinc et le sulfure d'éthylène dans le mésitylène à 150 ° C

L'enrobage est réalisé sur les NPs d'InP après 24h de réaction. La concentration initiale d'InP est de 4,1 mM. Le ratio InP/Zn(OAc)₂(OAm)₂/SC₂H₄ est additionné à 30 ° C et la réaction est chauffée à 150 ° C pendant 22h. La concentration finale d'InP est de 2,4 mM.

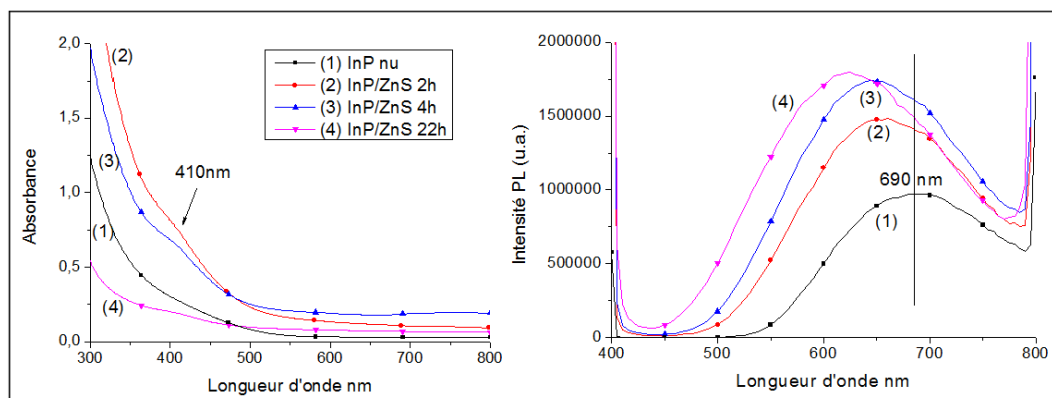


Figure III.54 – Spectres d'absorption et de PL des NPs d'InP enrobées à 150 ° C de la réaction In/AP/HDA/P : 1/2/2/0,5

Sur les spectres d'absorption (fig. III.54), le pic qui ne se distinguait pas sur le spectre de l'InP apparaît vers 410 nm à 2h, 4h et 22h d'enrobage.

Pour les spectres de PL (fig. III.54), l'intensité du pic large augmente lors de l'enrobage et se déplace vers les plus petites longueurs d'onde. L'enrobage à 150 ° C dans le mésitylène ne permet pas de faire apparaître le pic excitonique.

Puisque l'enrobage à basse température (150 ° C) ne fonctionne pas, un enrobage à haute température (220 ° C) dans l'ODE est testé.

III.C.3.3 Enrobage avec l'undécylénate de zinc et le soufre élémentaire dans l'octadécène à 220 ° C

Le mésitylène est évaporé en fin de réaction pour être remplacé par l'ODE. La concentration initiale d'InP est de 2,5 mM. L'enrobage est réalisé avec un ratio InP/ZnUa/S₈ de 1/4,5/4,5. Les injections des solutions des précurseurs de zinc et de soufre sont additionnées à 150 ° C et la réaction est portée à 220 ° C pendant 30 min. La concentration finale d'InP est de 1,7 mM.

Sur le spectre d'absorption (fig. III.55), un pic est visible à 400 nm après enrobage.

Sur les spectres de PL (fig. III.55), le pic large n'apparaît plus après enrobage. Deux pics sont

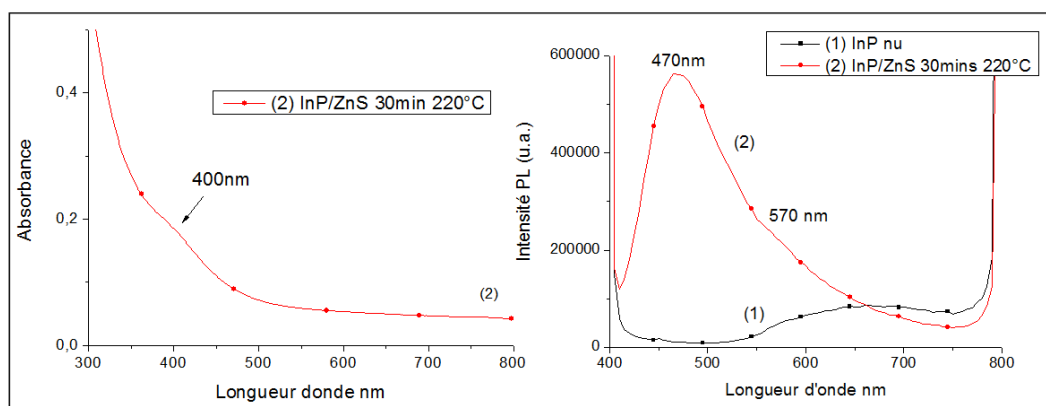


Figure III.55 – Spectres d'absorption et de PL des NPs d'InP enrobées à 220 °C dans l'ODE de la réaction In/AP/HDA/P : 1/2/2/0,5

présents, un vers 470 nm et l'autre vers 570 nm. Le pic à 570 nm pourrait correspondre au pic excitonique des NPs d'InP et le pic à 470 nm pourrait correspondre à des NPs possédant un cœur cristallin très petit ou à une luminescence due à la couche de ZnS mal formée.

Ainsi, quel que soit le protocole d'enrobage testé, le pic excitonique ne peut pas être facilement mis en évidence.

III.C.3.4 Ajout d'acide palmitique en fin de réaction de la synthèse In/AP/HDA/P de 1/2/2/0,5

L'ajout d'AP est testé en fin de synthèse pour tenter une passivation de la surface préalable aux post-traitements.

III.C.3.4.1 Ajout de six équivalents d'acide palmitique

Un premier essai est réalisé avec un ajout de six équivalents d'AP par rapport à l'indium de départ. L'ajout est effectué sur des NPs d'InP après 3h de réaction à 150 °C.

Aucun pic n'est présent en absorption après ajout d'AP (fig. III.56). La forme du spectre est différente de ce qui est obtenu habituellement.

Pour les spectres de PL (fig. III.56), le pic large disparaît.

Aucune amélioration de la réponse en luminescence n'est observée et comme la couleur devient blanche transparente, l'ajout d'AP semble plutôt déstabiliser les NPs.

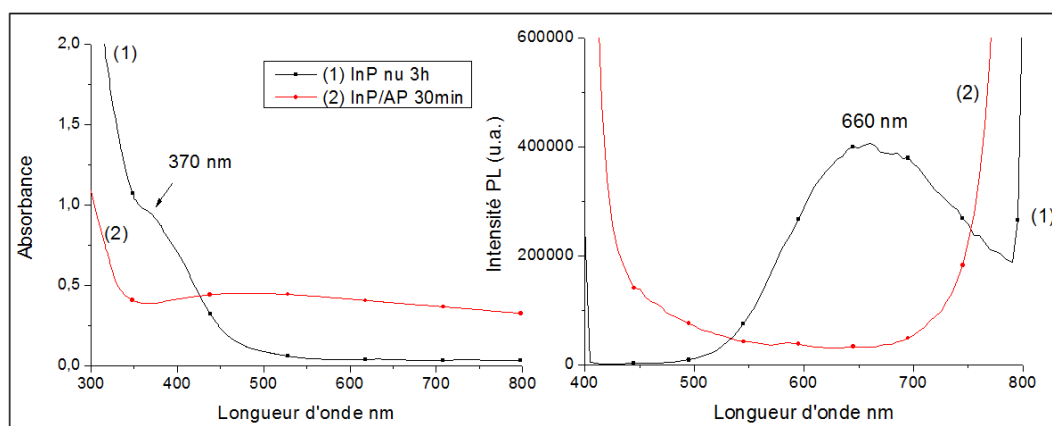


Figure III.56 – Spectres d'absorption et de PL des NPs d'InP après l'ajout d'AP à la réaction In/AP/HDA/P : 1/2/2/0,5

III.C.3.4.2 Ajout d'un équivalent d'acide palmitique

Un équivalent d'AP par rapport à l'indium de départ est ajouté en fin de réaction. La solution InP/AP est chauffée à 150 °C pendant 2h30.

• Caractérisations optiques

La couleur de la solution après l'ajout d'un équivalent d'AP par rapport à l'indium de départ passe de rouge orangé à orange.

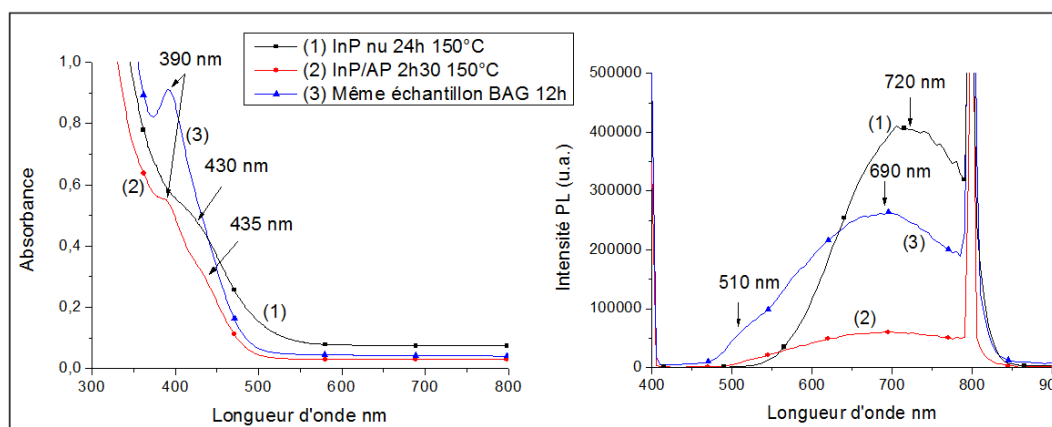


Figure III.57 – Spectres d'absorption et de PL pour l'ajout d'un équivalent d'AP à la synthèse In/AP/HDA/P : 1/2/2/0,5

Sur les spectres d'absorption (fig. III.57), il est possible de voir que, 2h30 à 150 °C après l'ajout d'AP deux pics apparaissent à 390 nm et 435 nm alors qu'un seul pic large existait avant l'ajout d'AP. L'échantillon laissé en BAG pendant 12h présente un seul pic en absorption qui ressort à 390 nm.

Sur les spectres de luminescence (fig. III.57), il est possible de constater que l'intensité diminue

sans faire ressortir de pic après 2h30 d'ajout d'AP. Toutefois, sur le même échantillon laissé ensuite en BAG 12h, un pic à 510 nm se distingue du pic large.

• Analyse structurale

La structure cristalline après 2h30 en présence d'AP ajouté en fin de réaction à 150 ° C est caractérisée grâce aux RX. Les NPs sont séchées sous vide à 70 ° C pendant 1h.

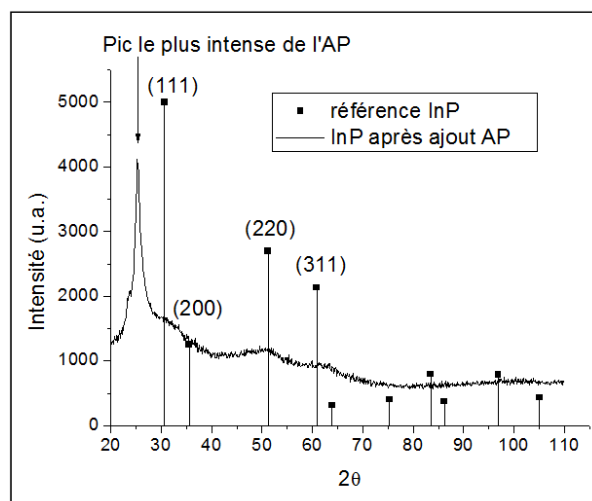


Figure III.58 – *Diffractogramme RX après ajout d'un équivalent d'AP*

Le diffractogramme obtenu (fig. III.58) montre des pics larges au niveau de l'InP de référence.

Pour résumer cette étude, nous avons montré qu'il était possible de diminuer l'oxydation de surface en jouant sur les ratios AP/HDA. Toutefois, il apparaît que le seul critère d'oxydation ne soit pas suffisant pour expliquer les difficultés de croissance. Les ratios AP/HDA dans le système réactionnel influence la vitesse de décomposition de l'amidinate d'indium, ce qui a alors des conséquences sur le processus de nucléation/croissance des NPs d'InP.

Ces essais sont loin d'être exhaustifs et des expériences complémentaires seraient nécessaires pour mieux comprendre ces phénomènes. Toutefois, les performances optiques des NPs ainsi formées n'étant pas très encourageantes, nous n'avons pas poussé l'investigation plus loin pour ce travail de thèse.

III.D Synthèses sous dihydrogène : Système à partir d'amidinate d'indium/acide palmitique/hexadécylamine : 1/3/1

Le dihydrogène (H_2) est classiquement utilisé comme agent réducteur dans les synthèses de NPs métalliques [9, 10]. Il pourrait donc potentiellement contrer l'effet oxydant des conditions de synthèse observées pour le ratio AP/HDA de 3/1. Rappelons que lorsque cette synthèse est faite sans H_2 , les NPs d'InP non-enrobées présentent des tailles de $1,5 \pm 0,6$ nm, le pic en absorption apparaît vers 520 nm et le pic excitonique d'émission vers 580 nm (cf. III.B.1.1). Pour l'enrobage optimisé à 150 °C dans le mésitylène de ces NPs, la largeur à mi-hauteur est de 40 nm (cf. III.B.2.4.1).

La synthèse avec trois équivalents d'AP et un équivalent d'HDA est reconsidérée. La réaction est réalisée dans une autoclave Fisher-Porter qui permet d'effectuer la mise sous pression d' H_2 et de chauffer le mésitylène au-delà de son point d'ébullition grâce à une double paroi où se situe l'ODE utilisé comme fluide chauffant (fig. III.59). Tous les réactifs sont additionnés ensemble dans la Fisher-Porter en BAG. Après une mise sous vide partiel, la Fisher-Porter est pressurisée sous 2 bar de H_2 pendant 10 min sous agitation puis la solution est portée à température de réaction.



Figure III.59 – Montage du réacteur Fisher-Porter utilisé

III.D.1 Synthèse sous dihydrogène à 150 °C

La réaction est chauffée à 150 °C pendant 21h (fig. III.60).

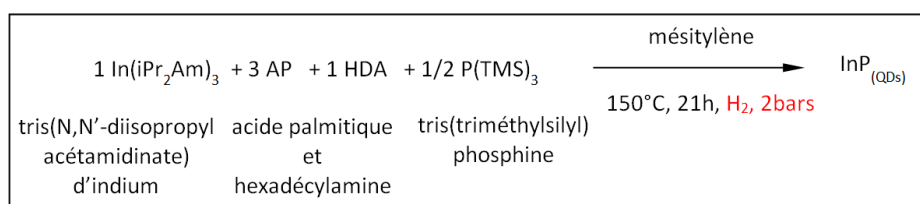


Figure III.60 – Synthèse de NPs d'InP sous H_2 à 150°C avec le ratio In/AP/HDA/P : 1/3/1/0,5

• Caractérisations optiques

La couleur obtenue en fin de réaction est rouge-orangée.

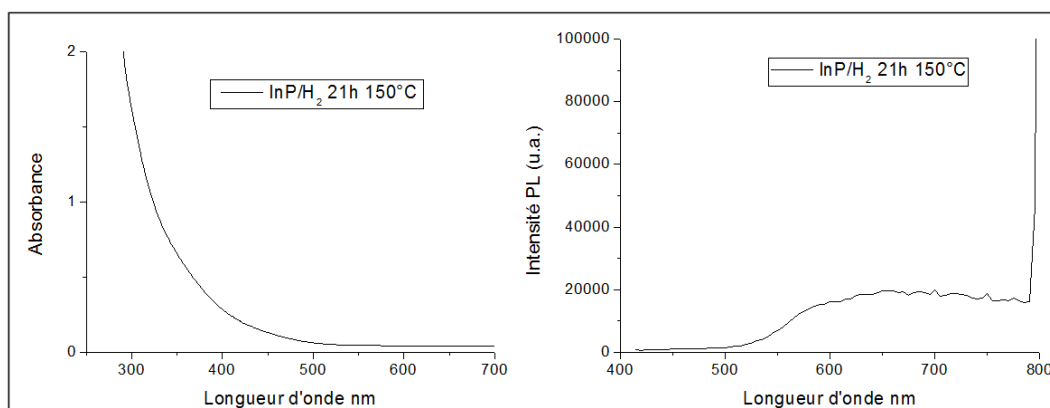


Figure III.61 – Spectres d'absorption et de PL des NPs d'InP synthétisées sous H_2 pendant 21h à 150°C

Sur le spectre d'absorption (fig. III.61), aucun pic caractéristique n'apparaît.

Sur le spectre de PL (fig. III.61), un pic large est présent.

III.D.1.1 Enrobage avec l'undécylénate de zinc et le soufre élémentaire dans le mésitylène à 150°C et 230°C

La concentration d'InP est de 15 mM et l'enrobage est réalisé avec un ratio InP/ZnUa/S₈ de 1/4/4. La solution est chauffée à 150°C pendant 3h puis portée à 230°C pendant 1h.

Les spectres d'absorption (fig. III.62) ne montrent aucun pic.

En PL (fig. III.62), le pic à 520 nm obtenu en fin de réaction présente une largeur à mi-hauteur de 141 nm à 230°C .

La synthèse est moins pertinente que ce qui est obtenu sans H_2 à 150°C pour laquelle le pic en PL se situait à 580 nm.

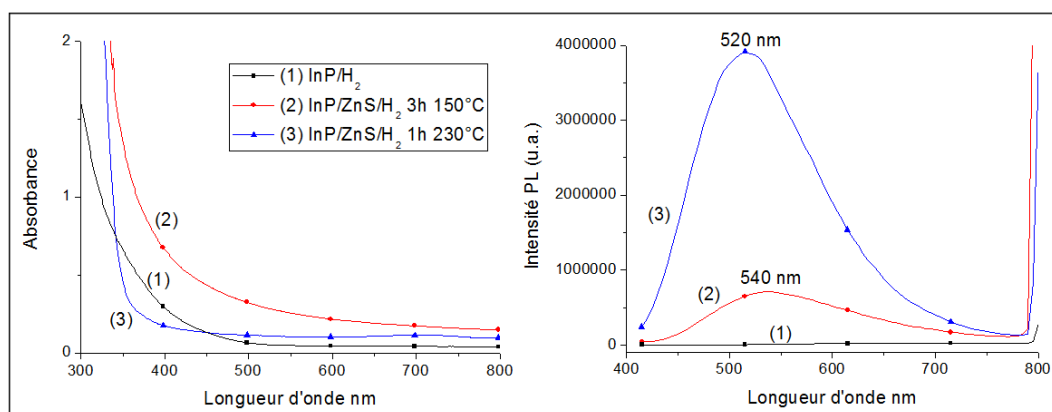


Figure III.62 – Spectres d'absorption et de PL après enrobage des NPs d'InP obtenues sous H_2 à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$

III.D.2 Synthèse sous dihydrogène à $230\text{ }^{\circ}\text{C}$

La même synthèse est réalisée à $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 21h (fig. III.63).

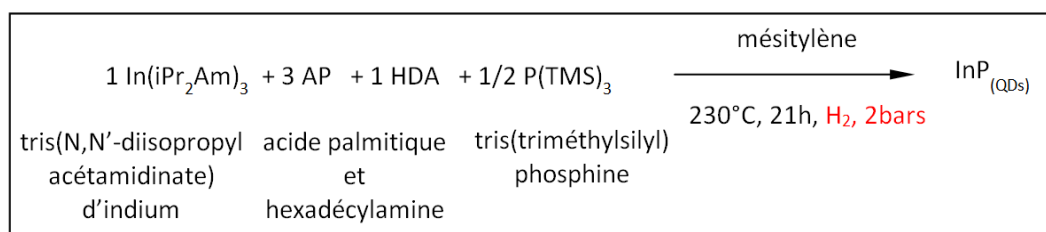


Figure III.63 – Synthèse de NPs d'InP sous H_2 à $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec le ratio $\text{In}/\text{AP}/\text{HDA}/\text{P} : 1/3/1/0,5$

III.D.2.1 Caractérisations préliminaires

• Caractérisations optiques

La couleur de la solution en fin de réaction avant et après refroidissement est noire avec des reflets rouges.

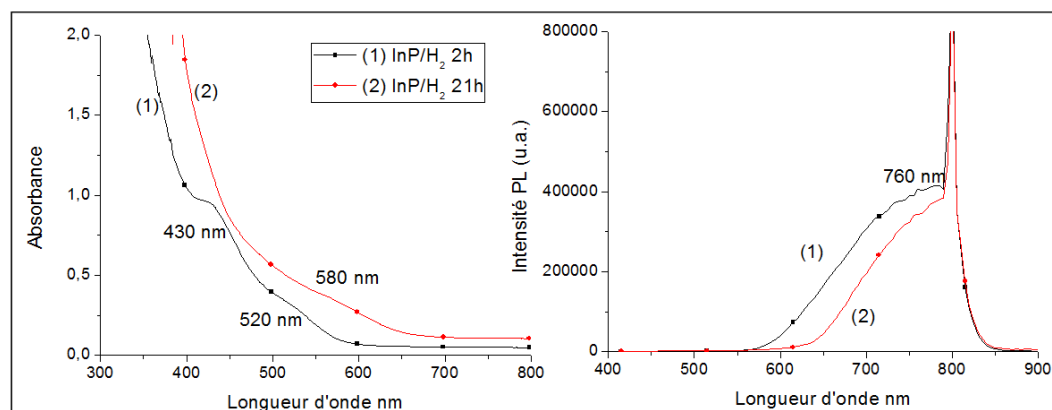


Figure III.64 – Spectres d'absorption et de PL des NPs d'InP synthétisées sous H_2 à $230\text{ }^{\circ}\text{C}$

Pour l'absorption (fig. III.64), le pic de la transition du premier état excitonique est visible à 520 nm à 2h de réaction, et celui-ci se déplace à 580 nm à 21h. Cette valeur est plus élevée que lors des réactions précédentes.

Pour les spectres de PL (fig. III.64), un seul pic large est présent à 2h de réaction. Le pic est aussi présent à 21h de réaction, mais ce dernier est moins large et décalé vers les plus grandes longueurs d'onde. Le pic excitonique ne ressort pas du pic des défauts de surface.

• Caractérisations de la morphologie et de la taille

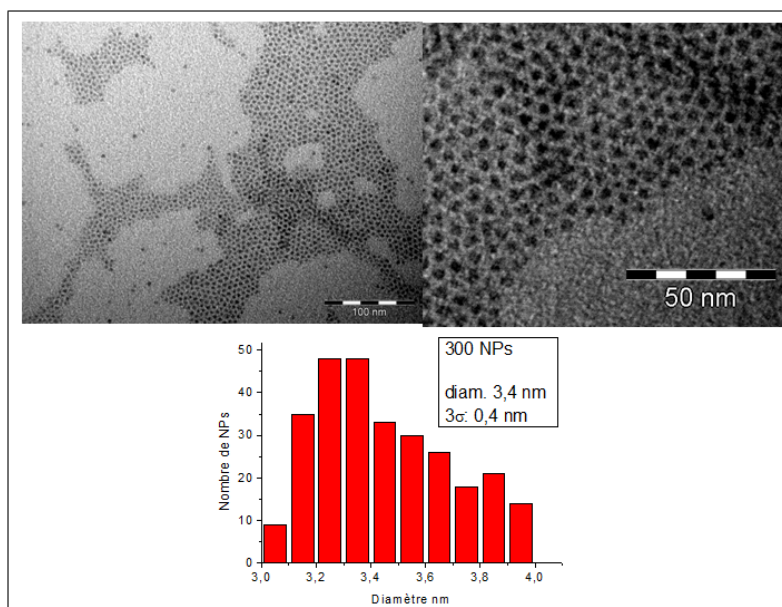


Figure III.65 – Images MET de la synthèse In/AP/HDA/P : 1/3/1/0,5 sous H_2 à 230 ° C

Les images MET (fig. III.65) montrent des objets sphériques de diamètre de $3,4 \pm 0,4$ nm. Les objets sont plus contrastés et présentent des diamètres plus élevés que ceux des NPs obtenues avec les synthèses précédentes (à partir d'amidinate d'indium et des carboxylates d'indium)

• Analyse structurale

La solution est séchée sous vide à 70 ° C pendant 1h (fig. III.66).

Un diffractogramme RX est réalisé sur ces NPs et montre sans ambiguïté que les pics observés concordent avec l'InP de type blende. Les pics ressortent nettement en comparaison des NPs synthétisées lors des réactions précédentes, ce qui est cohérent avec une taille de cristallite plus élevée.

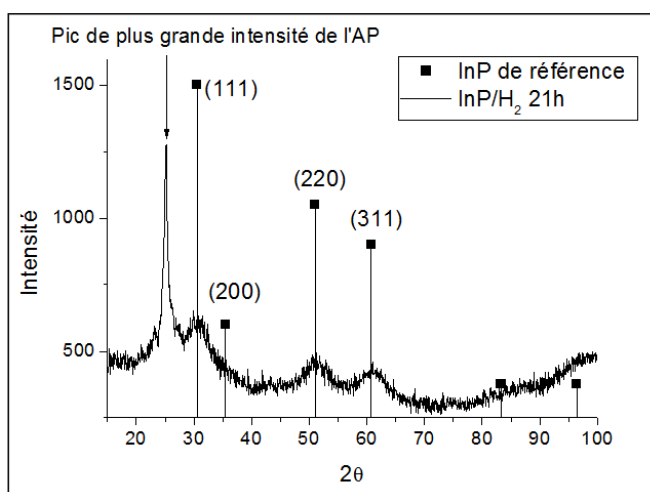


Figure III.66 – Diffractogramme RX des NPs d'InP obtenues sous H_2 à $230\text{ }^{\circ}\text{C}$

III.D.2.2 Caractérisation de la composition du cœur inorganique

• RMN en phase solide

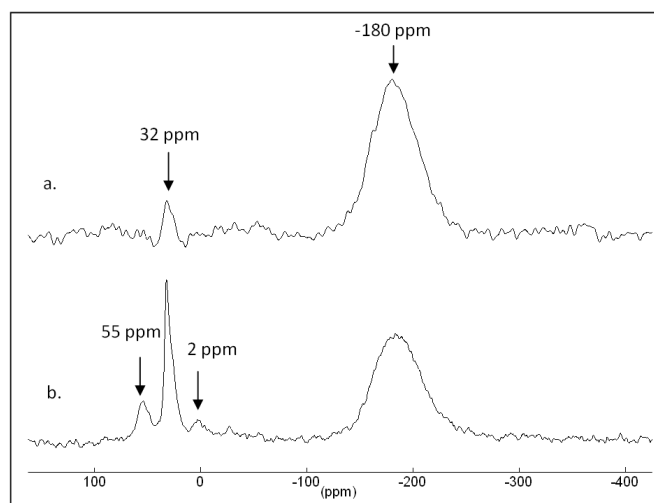


Figure III.67 – Spectres RMN en phase solide de NPs d'InP à 21h de réaction sous H_2 a) MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et b) CP-MAS $^1\text{H}-^{31}\text{P}$

Des spectres de RMN MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et CP-MAS $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ sont réalisés sur les NPs séchées non-lavées (fig. III.67). Pour le spectre de RMN MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, un pic large, de largeur à mi-hauteur de 50 ppm apparaît à -180 ppm et un pic fin apparaît à 32 ppm . Le pic présent à -180 ppm correspond à des phosphores de type InP légèrement décalé par rapport à ce qui est obtenu pour la synthèse à partir des carboxylates d'indium ($\sim -190\text{ ppm}$) ou à partir d'amidinate d'indium sans H_2 à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\sim -200\text{ ppm}$). La largeur à mi-hauteur de 50 ppm est faible par rapport aux autres synthèses (entre 60 et 90 ppm). L'environnement est donc plus homogène. Le pic situé à 32 ppm correspond à des phosphores de type InPO_3 qui sont donc dans un environnement moins

oxydé que les phosphores de type InPO_4 rencontrés dans les synthèses précédentes. Par ailleurs, la proportion d'oxyde InPO_3 est significativement plus faible (4%). L'utilisation d' H_2 semble donc un choix pertinent pour inhiber l'oxydation des NPs.

Pour le spectre CP-MAS ^1H - ^{31}P , quatre pics sont présents, à -180 ppm, 2 ppm, 32 ppm et 55 ppm. Concernant le pic à 2 ppm visible sur le spectre CP-MAS ^1H - ^{31}P , son déplacement chimique indique des phosphores de type InPO_4 . À 32 ppm, ce sont des phosphores de type InPO_3 , et le deuxième pic visible sur le CP-MAS ^1H - ^{31}P à 55 ppm est caractéristique des phosphores de type InPO_2 . Le fait que les signaux de ces oxydes soient exacerbés par la RMN CP-MAS ^1H - ^{31}P montre que ces oxydes se situent surtout en surface des NPs.

• Spectroscopie photo-électronique X

Les nouvelles conditions de synthèse sont également sondées par le biais de l'analyse chimique XPS. Les NPs sont séchées sous vide pendant 1h à 70°C et ne sont pas lavées pour éviter tout phénomène d'oxydation dû à des traitements post-synthèse.

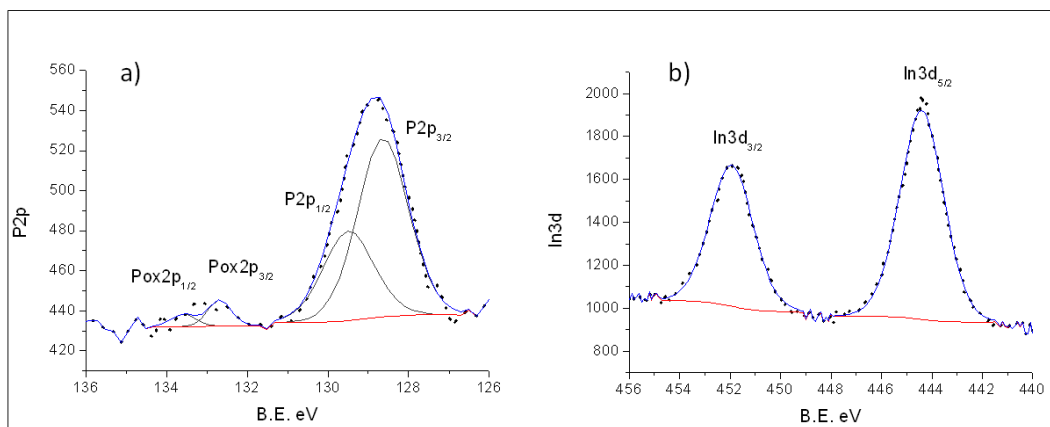


Figure III.68 – Spectres XPS des NPs d'InP synthétisées sous H_2 séchées et non-lavées a) P2p et b) In3d

La signature spectroscopique des NPs d'InP produites sous atmosphère réductrice montre, pour le pic du spectre de l'orbitale P2p (fig. III.68a), un profil expérimental doublement structuré avec, aux basses énergies de liaison, un doublet (128,6 eV et à 129,5 eV) associé à l'InP et aux plus hautes énergies de liaison, un doublet peu intense dont les composantes rendent compte d'une faible oxydation des atomes de phosphore (132,7 eV et 133,6 eV). La proportion de l'environnement oxydé (3,8%) est cohérente avec les tendances relevées en RMN en phase solide.

Le doublet d'ionisation du spectre de l'orbitale In3d (fig. III.68b) se situe, quant à lui, à 444,4 eV et 451,9 eV et peut être attribué à l'InP. Les valeurs des énergies de liaison obtenues sont plus basses

que pour les NPs d'InP générées sous argon ce qui souligne un état d'oxydation moins marqué pour les NPs synthétisées sous H_2 . Sur le plan quantitatif, le rapport In/P trouvé est de 2.

Une analyse de surface est aussi réalisée sur les NPs synthétisées avec la même réaction, sauf qu'après séchage, elles sont lavées avec des ajouts successifs d'éthanol et de mésitylène purifiés pour vérifier l'impact du lavage.

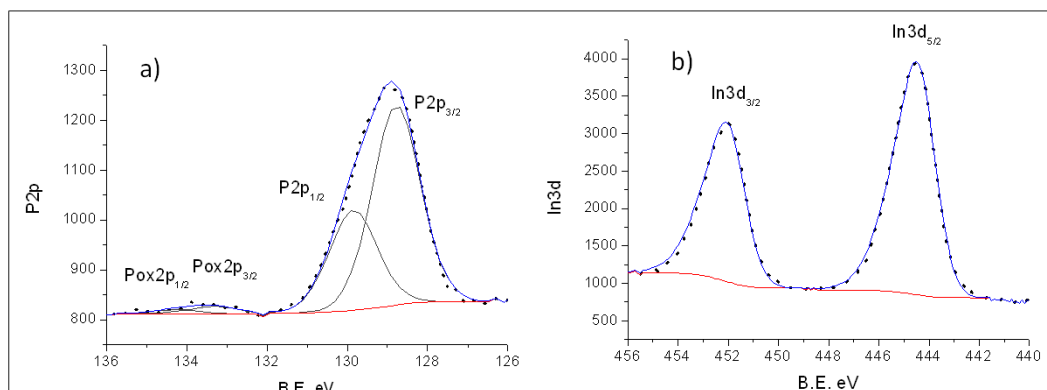


Figure III.69 – Spectres XPS des NPs d'InP synthétisées sous H_2 séchées et lavées a) P2p et b) In3d

Les énergies de liaison des phosphores de type InP présentent les mêmes valeurs (128,7 eV et à 129,7 eV) que pour les NPs non-lavées (fig. III.69a). Pour le doublet des phosphores de type oxydés (133,2 eV-134,4 eV), les énergies de liaison sont décalées vers les plus hautes énergies après le lavage. Ce décalage s'explique par la désomation des pics difficile à réaliser au vu de la faible intensité du pic. Le taux d'oxydation est équivalent à ce qui a été obtenu précédemment (3%).

Les énergies de liaison de l'indium présentent aussi les mêmes valeurs (444,5 eV et 452 eV) (fig. III.69b) et le rapport In/P est aussi de 2.

Il est alors possible d'affirmer que le lavage n'influence pas l'oxydation des NPs d'InP synthétisées sous H_2 et le taux d'oxydation déterminé est en accord avec le taux d'oxydation mesuré en RMN en phase solide.

III.D.2.3 Caractérisation de la sphère de coordination

Quatre modes de liaison sont communément décrits dans la littérature pour le ligand de type carboxylate. Il peut s'agir d'un anion non-coordiné dans une "structure ionique", ou bien le ligand peut présenter des modes de coordination monodentate, bidentate chélatant, bidentate pontant (fig. III.70a) ou un mélange de ces modes de coordination, le mode bidentate chélatant-pontant (fig. III.70b).

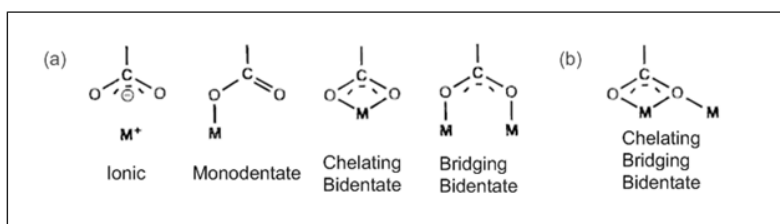


Figure III.70 – Modes de coordination des carboxylates a) modes basiques de coordination b) autre type de coordination observé pour les complexes d'indium

Les modes de coordination peuvent être caractérisés et différenciés, entre autres, par l'IR et la RMN du carbone.

• Caractérisations par RMN et analyse IR

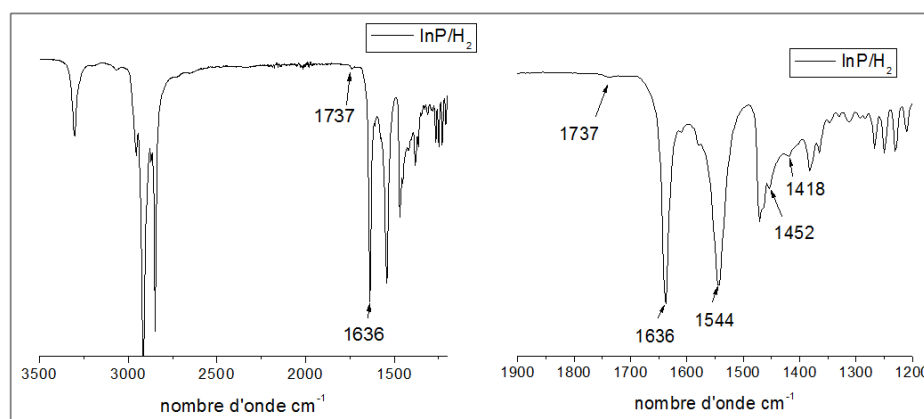


Figure III.71 – Spectre IR des NPs d'InP synthétisées sous H₂ et séchées sous vide

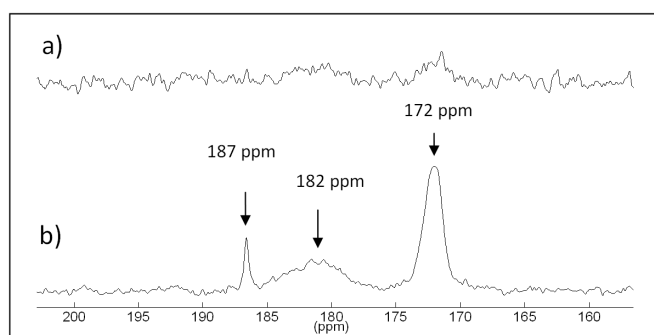


Figure III.72 – Spectres a) RMN-MAS ¹³C{¹H} b) RMN CP-¹³C-¹H des NPs d'InP synthétisées en présence de H₂ et séchées sous vide

Sur le spectre IR (fig. III.71), les deux bandes d'élongation à 1545 cm⁻¹ et 1452 cm⁻¹ sont caractéristiques de ligands carboxylates liés à la surface des NPs. La première bande d'élongation à 1545 cm⁻¹ est attribuée à la fréquence d'élongation antisymétrique du fragment COO⁻ et la deuxième bande d'élongation à 1452 cm⁻¹ est attribuée à la fréquence d'élongation symétrique du fragment COO⁻ [11]. La différence entre ces deux bandes de 90 cm⁻¹ élimine les possibilités d'avoir

une structure "ionique", un mode monodentate ou un mode bidentate pontant [12]. L'asymétrie et la largeur des deux bandes en IR montrent l'existence possible de plusieurs modes de coordination. Le pic à 182 ppm en RMN (fig. III.72) confirme que le mode de coordination est le mode bidentate chélatant [13].

Vu l'asymétrie, la largeur des bandes en IR et la largeur du pic à 182 ppm en RMN, il existe sûrement deux modes de coordination, le mode bidentate chélatant et le mode bidentate chélatant-pontant.

Les pics présents à 1636 cm^{-1} sur le spectre IR et à 172 ppm sur le spectre RMN sont les signatures d'un amide, très vraisemblablement $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{C}=\text{O}-\text{NH}(\text{CH}_2)_{15}-\text{CH}_3$. Le pic fin à 187 ppm correspondrait à un acide dont la signature sur l'IR se situe à 1737 cm^{-1} . Enfin, il est important de souligner que, sur le spectre RMN-MAS $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, aucun pic ne ressort nettement dans la zone 160 ppm-200 ppm. Cette observation traduit le fait que la proportion de ce type de carbone est faible, ce qui est logique compte-tenu de la longueur des chaînes alkyles et du nombre de carbone CH_2 qui les compose. Toutefois, leur présence sur le spectre RMN CP- $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ prouve que ces molécules sont piégées dans la sphère de coordination (fig. III.73).

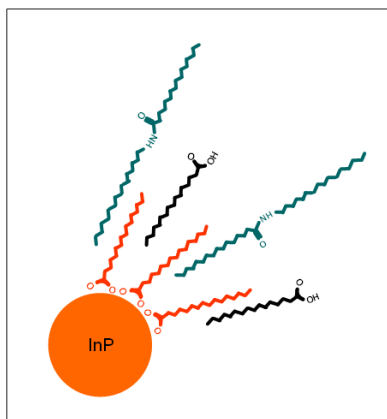


Figure III.73 – Schéma simplifié de la sphère de coordination

III.D.2.4 Enrobage à l'aide de l'undécylénate de zinc et de soufre élémentaire dans le mésitylène à 240°C

Le protocole d'enrobage est également réalisé sous H_2 à partir de l'undécylénate de zinc et le soufre élémentaire. La concentration d'InP est de 15 mM et l'enrobage est réalisé avec un ratio InP/ZnUa/S₈ de 1/4/4 et à 240°C pendant 3h. La couleur noire avec des reflets rouges devient brune.

III.D.2.4.1 Caractérisations préliminaires

• Caractérisations optiques

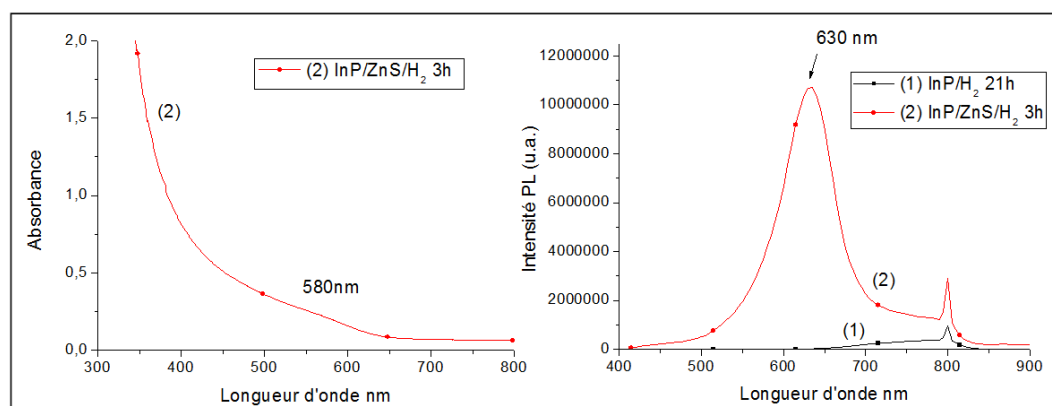


Figure III.74 – Spectres d'absorption et de PL des NPs d'InP enrobées à 240 °C sous H_2

Sur le spectre d'absorption (fig. III.74), le pic à 580 nm est toujours présent mais ce pic est peu visible.

Sur le spectre de PL (fig. III.74), le pic excitonique se situe à 630 nm et la largeur à mi-hauteur est de 70 nm. Les défauts de surface sont majoritairement passivés. Le pic de PL est décalé d'environ 50 nm vers les plus hautes longueurs d'onde par rapport à la synthèse sans H_2 à 150 °C et d'environ 40 nm par rapport à la synthèse à partir des carboxylates d'indium à 280 °C dans l'ODE.

Le rendement quantique est obtenu grâce à la sphère d'intégration. Pour ces NPs d'InP/ZnS, celui-ci se situe entre 18 et 20% alors que, pour la synthèse à partir des carboxylates d'indium et l'enrobage ZnS dans l'ODE, le rendement quantique est de l'ordre de 4% et, pour la synthèse sans H_2 à 150 °C avec l'enrobage optimisée à 150 °C, le rendement quantique se situe au-dessous de 3%.

• Caractérisation de la morphologie et de la taille

Le diamètre des NPs d'InP/ZnS obtenues après enrobage est de $3,1 \pm 0,7$ nm (fig. III.75). La distribution de taille est plus large qu'avant enrobage, et le diamètre des NPs passe de $3,4 \pm 0,4$ nm (avant enrobage) à $3,1 \pm 0,7$ nm (après enrobage).

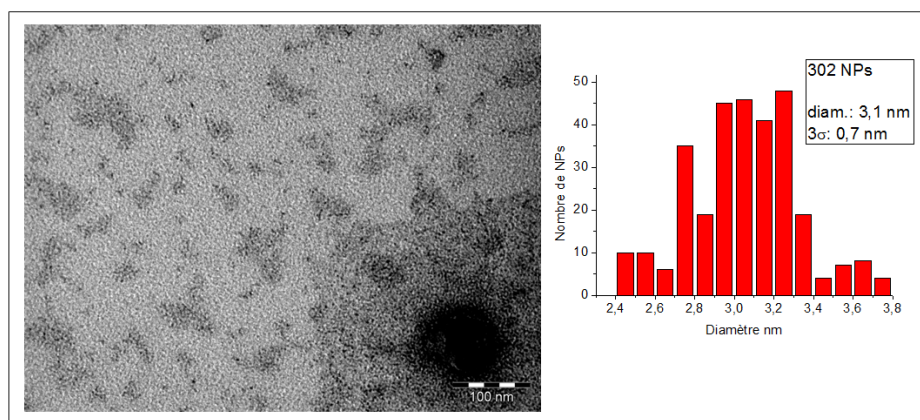


Figure III.75 – Image MET des NPs d'InP/ZnS obtenues à 240 °C sous H_2

• Analyse structurale

Un diffractogramme RX de l'échantillon est réalisé sur des NPs séchées sous vide.

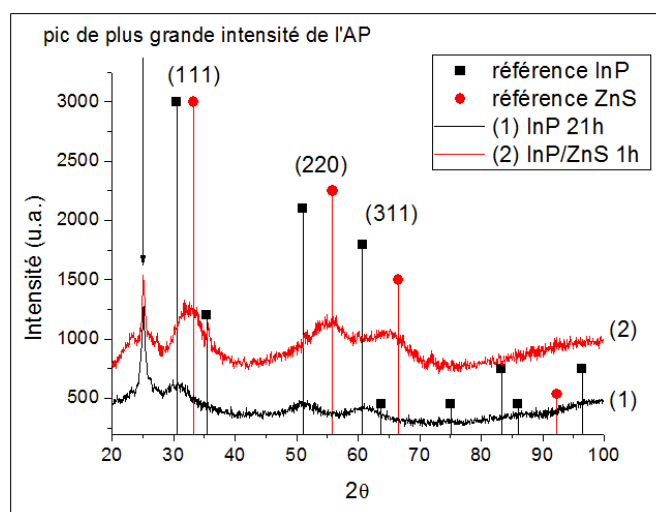


Figure III.76 – Diffractogramme RX des NPs d'InP/ZnS obtenues à 240 °C sous H_2

Sur le diffractogramme (fig. III.76), les pics obtenus se situent entre la référence blende de l'InP et la référence blende de ZnS, ce qui est classique pour les structures cœur/coquille [14, 15].

III.D.2.4.2 Caractérisation de la composition du cœur inorganique

• RMN en phase solide

Les NPs d'InP/ZnS sont séchées sous vide à 70 °C pendant 1h.

Sur les spectres de RMN MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (fig. III.77), trois pics apparaissent à -193 ppm, à 3 ppm et à 28 ppm. Le pic à -193 ppm correspond au phosphore de type InP. À 3 ppm, le pic correspond au phosphore de type InPO_4 et à 28 ppm, InPO_3 . Le taux d'oxydation est étonnamment

élevé de l'ordre de 60%. Lors de l'enrobage, le dihydrogène ne suffit pas à contrer les phénomènes d'oxydations.

Sur le spectre CP-MAS ^1H - ^{31}P , les pics d'oxydes semblent peu exacerbés, ce qui est cohérent avec un taux d'oxydation élevé.

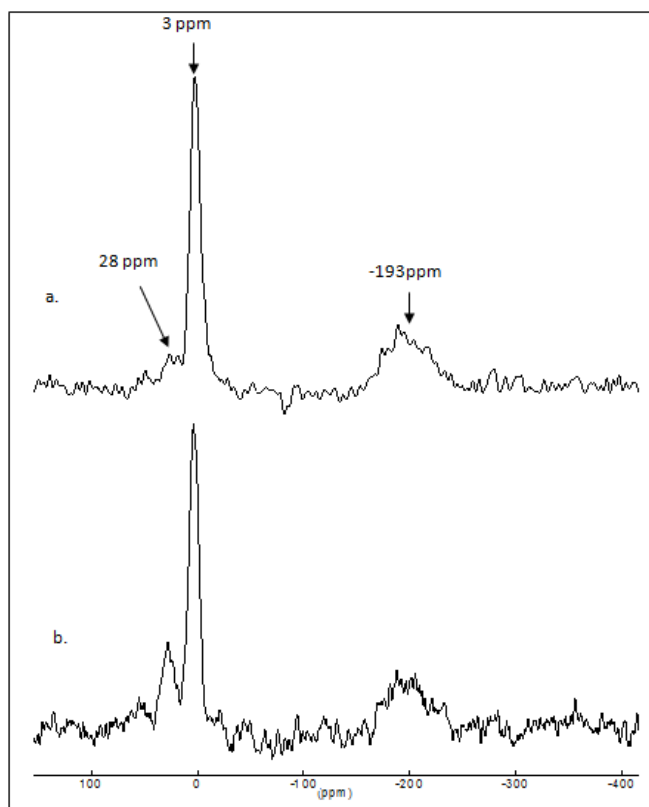


Figure III.77 – Spectres RMN en phase solide de NPs d'InP/ZnS à 3h de réaction sous H_2 a) MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et b) CP-MAS ^1H - ^{31}P

• Spectroscopie photo-électronique X

Les NPs sont séchées et analysées par XPS. Les spectres obtenus n'étant pas exploitables à cause de la présence de la pollution due aux réactifs et à la graisse, les NPs sont alors lavées avec deux ajouts successifs d'éthanol et de mésitylène purifiés.

L'observation principale faite sur la base du spectre P2p (fig. III.78a) est celle d'une oxydation prononcée des atomes de phosphore (70%, ce qui est en accord avec le taux d'oxydation trouvé en RMN en phase solide) caractérisée par le doublet intense à 133,5 et 134,3 eV. À côté de celui-ci l'autre doublet associé à l'environnement InP (128,7 eV et 129,6 eV) est présent.

Le doublet pour le spectre de l'In3d (fig. III.78b) est, quand à lui, sensiblement déplacé vers

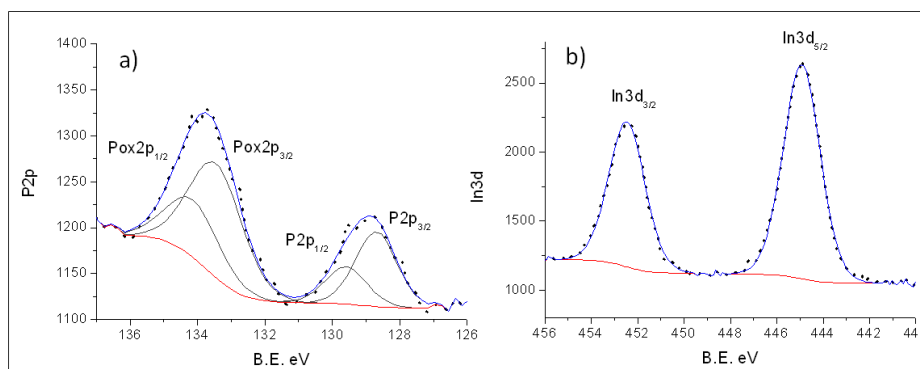


Figure III.78 – Spectres XPS des NPs d'InP/ZnS/H₂ séchées et lavées a) P2p et b) In3d

les hautes énergies de liaison (+0,4-0,5 eV) par rapport au spectre des NPs d'InP signalant une influence électronique de la coquille d'oxyde. Ce décalage est tout de même moindre que celui obtenu après enrobage à 220 ° C dans l'ODE pour la synthèse à partir des carboxylates d'indium.

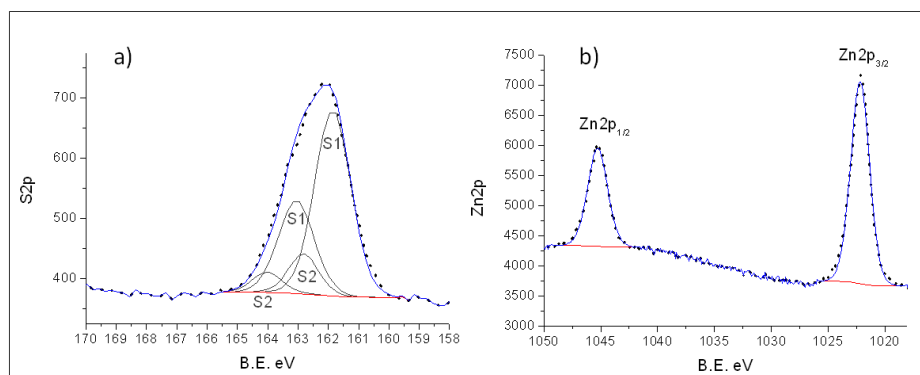


Figure III.79 – Spectres XPS des NPs d'InP/ZnS/H₂ séchées et lavées a) S2p et b) Zn2p

Sur le spectre de l'orbitale du soufre (fig. III.79a), le pic 2p_{3/2-1/2} du soufre se dédouble en deux composantes S1 (161,8 eV et 163,1 eV) et S2 (162,8eV et 164 eV). Les énergies de liaison du soufre sont les mêmes que celles qui ont été observées pour l'enrobage des NPs à partir des carboxylates d'indium. Le premier doublet S1 appartient au soufre de type ZnS et le deuxième doublet S2 appartient au soufre de type oxydé. Il est possible d'affirmer que ce deuxième doublet n'est pas caractéristique des liaisons In-S car le spectre Auger de In₂S₃ présente des pics dédoublés caractéristiques. Or ici, le spectre Auger ne présente pas de pics dédoublés (fig. III.80).

Les valeurs des énergies de liaison du zinc se situent à 1022,2eV pour la composante Zn2p_{3/2} et 1045,2 eV pour la composante Zn2p_{1/2}. Le rapport Zn/S est de 0,5, ce qui reste proche de la valeur obtenue pour l'enrobage des NPs d'InP/ZnS sans H₂ (Zn/S de 0,6).

Le spectre Auger InM₄N₄₅N₄₅ (fig. III.80a) montre deux pics non-dédoublés. Pour le spectre de valence, le pic caractéristique de l'orbitale In4d se situe à 18,4 eV et le pic caractéristique

de l'orbitale Zn3d à 10,5 eV. Le pic caractéristique de l'orbitale In4d montre aussi un décalage vers les plus hautes énergies de liaison par rapport aux NPs d'InP synthétisées sous H_2 (17,8 eV) (fig. III.80b).

L'enrobage sous H_2 à 240 ° C oxyde donc les NPs de manière conséquente.

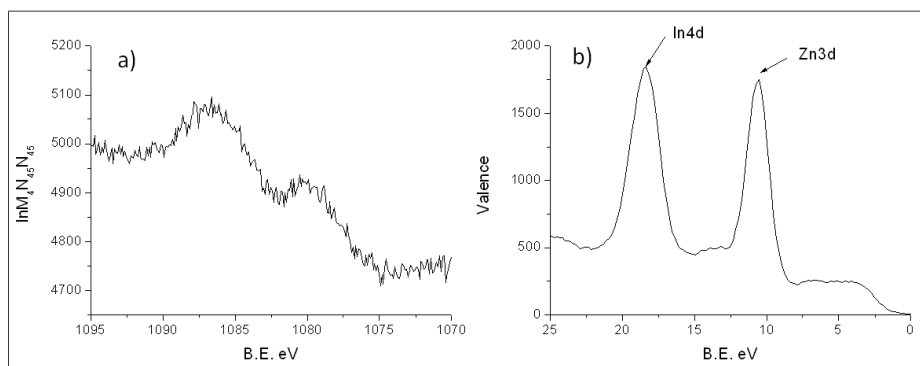


Figure III.80 – Spectres XPS des NPs d'InP/ZnS/ H_2 séchées et lavées a) Auger $InM_4N_{45}N_{45}$ et b) Bande de valence

III.D.2.4.3 Caractérisation de la sphère de coordination

Les NPs sont séchées sous vide à 70 ° C pendant 1h.

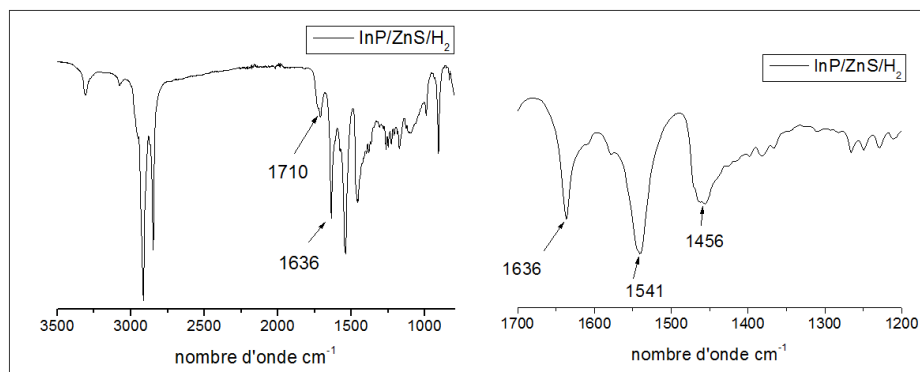


Figure III.81 – Spectre IR de la synthèse des NPs InP/ZnS sous H_2

Sur le spectre IR (fig. III.81), il existe un pic à 1636 cm^{-1} , un pic à 1710 cm^{-1} et deux bandes d'élongation à 1541 cm^{-1} et 1456 cm^{-1} . La différence entre les deux est de 85 cm^{-1} .

Le spectre RMN-MAS $^{13}C\{^1H\}$ présente deux pics, qui n'étaient pas visibles avant enrobage. Sur le spectre RMN CP- $^{13}C-^1H$ (fig. III.82), les mêmes pics qu'avant enrobage sont présents. Les deux pics fins sont présents à 172 ppm et 185 ppm et un pic large à 182 ppm.

Les mêmes conclusions que sur la sphère de coordination des NPs d'InP peuvent être effectuées. Il existe plusieurs modes de coordination des ligands carboxylates sur les NPs d'InP/ZnS, le mode

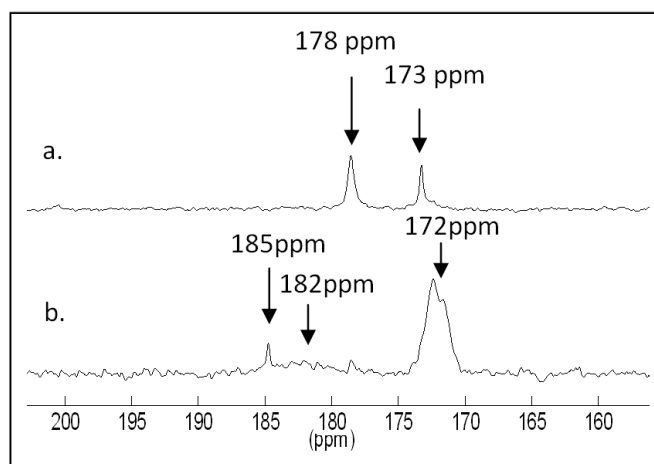


Figure III.82 – Spectre RMN a) RMN-MAS $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et b) CP- $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ des NPs d'InP/ZnS en présence de H_2

bidentante chélatant et le mode bidentate chélatant-pontant. Le pic présent à 1636 cm^{-1} sur l'IR et à 172 ppm sur le spectre RMN sont les signatures d'un amide. À 1710 cm^{-1} , le pic est la signature d'un acide, caractérisé à 185 ppm sur le spectre RMN.

Les résultats obtenus sous H_2 à 340°C sont particulièrement intéressants : Les NPs d'InP sont cristallines et présentent les diamètres les plus élevés que l'on ait obtenus de $3,1\pm 0,7\text{ nm}$. Après enrobage, le pic excitonique est exacerbé avec une émission à 630 nm , une passivation des états de surface et un rendement quantique de 18-20%.

Avant enrobage, la caractérisation du cœur inorganique montre une très faible oxydation de surface (4%). Bien que la corrélation directe entre une diminution du taux d'oxydation et l'obtention de NPs avec une taille plus élevée ne soit pas définitivement établie, les NPs préparées ici sont les plus grosses que nous ayons été amenés à synthétiser ($3,4\pm 0,4\text{ nm}$).

III.D.2.5 Rôle du dihydrogène

Afin de dissocier le rôle de l'atmosphère réductrice d' H_2 de celle de l'élévation de température à 240°C , la réaction est réalisée dans les mêmes conditions dans le réacteur Fisher-Porter à 230°C pendant 21h, la synthèse est réalisée sous argon. L'enrobage est ensuite effectué à partir de ZnUa et S_8 comme précédemment mais en absence d' H_2 . La réaction est chauffée à 240°C pendant 3h.

Sur les spectres d'absorption (fig. III.83), avant l'enrobage, le pic se situe vers 500 nm , alors qu'il se situait vers 580 nm pour la synthèse sous H_2 . Après l'enrobage, le pic se décale vers les plus petites longueurs d'onde alors qu'il ne se décale pas lors de l'enrobage sous H_2 .

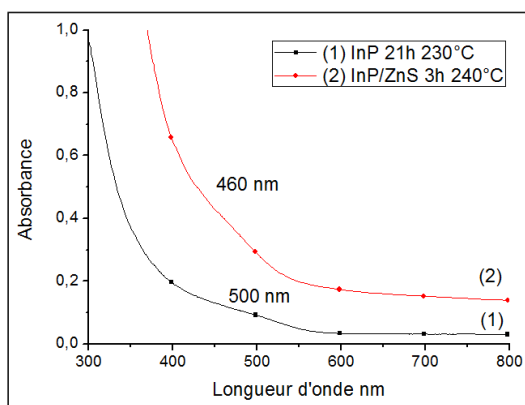


Figure III.83 – Spectres d'absorption pour les NPs d'InP synthétisées en absence d'H₂ avant et après enrobage

Sur les spectres de PL (fig. III.84), avant l'enrobage, le pic des NPs obtenues sans H₂ est plus intense mais est aussi plus large. Après enrobage, le pic excitonique des NPs synthétisées en absence d'H₂ est plus large et se déplace vers les plus petites longueurs d'onde (545 nm). Les NPs obtenues sous H₂ sont plus grosses, moins polydispersées et montrent une intensité à concentration égale plus élevée qu'en l'absence d'H₂.

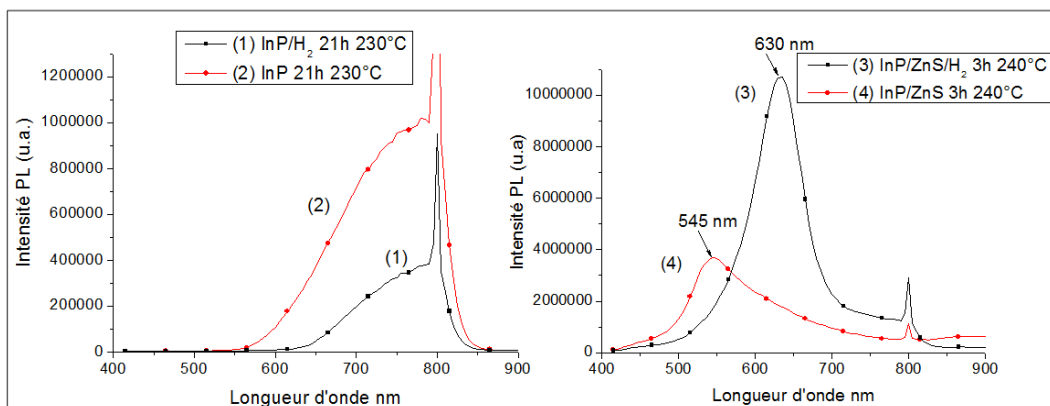


Figure III.84 – Spectres de PL des NPs d'InP avant et après enrobage en présence et en absence d'H₂

III.D.3 Essai de croissance sous dihydrogène

Après avoir vérifié la pertinence d'utiliser une atmosphère réductrice d'H₂, la synthèse est à nouveau réalisée sous H₂ à 230 °C pendant 21h avec une concentration d'InP de 32 mM. Une solution contenant les précurseurs d'indium et de phosphore avec un ratio InP/In/P de 1/1/0,5 est ajoutée à la solution de NPs d'InP dans la Fisher-Porter du réacteur. La réaction est chauffée à 230 °C pendant 3h. Un enrobage est réalisé sur ces NPs avec un ratio InP/ZnUa/S₈ de 1/4/4. La réaction est chauffée à 230 °C pendant 1h sous H₂.

Il est possible de voir sur le spectre d'absorption (fig. III.85), que les deux pics qui se situent

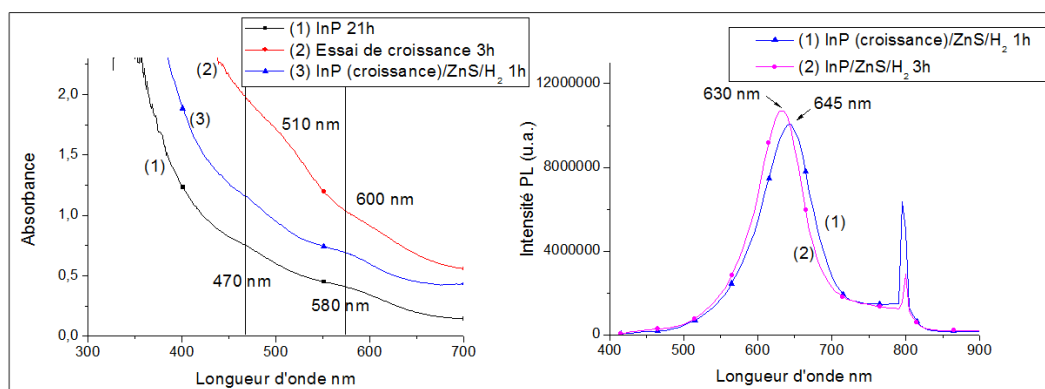


Figure III.85 – Spectres d'absorption et de PL des NPs d'InP obtenues avec l'essai de croissance à 230 °C sous H_2

à 470 nm et 580 nm avant croissance se décalent à 510 nm et 600 nm après croissance. Après l'enrobage de cet essai de croissance, les pics sont à nouveau décalés vers les plus petites longueurs d'onde. Il semble donc que les NPs d'InP ont effectivement grossi lors de l'essai de croissance mais que l'oxydation inhérente au protocole d'enrobage a ensuite provoqué une réduction de la taille du cœur d'InP.

En PL (fig. III.85), le pic des NPs d'InP/ZnS sans essai de croissance se situe à 630 nm et celui des NPs d'InP/ZnS avec la croissance du cœur d'InP se situe à 645 nm. Il existe un décalage de 15 nm vers les plus hautes longueurs d'onde. Ce résultat très encourageant devra être confirmé en réalisant l'enrobage avec une durée de réaction strictement comparable.

III.D.4 Étude du système de ligands

Afin de mieux cerner le rôle d' H_2 dans ce protocole, nous avons réalisé la synthèse en présence d'HDA seule, puis d'AP seul.

III.D.4.1 Essai avec l'hexadécylamine sans acide palmitique

La synthèse avec le ratio In/AP/HDA/P de 1/0/3/0,5 est réalisée. Tous les réactifs sont additionnés ensemble dans la Fisher-Porter en BAG. Après une mise sous vide partiel, la Fisher-Porter est pressurisée sous 2 bar de H_2 pendant 10 min sous agitation puis la solution est portée à 150 °C.

Dès 150 °C, la couleur devient marron sombre puis noire et des dépôts se forment au fond de la Fisher-Porter. Des caractérisations RX ont été réalisées sur ce dépôt pour identifier la phase.

Sur le diffractogramme (fig. III.86), les pics qui apparaissent correspondent à l'InP de type blende et à l'In de type tétragonal. Le précurseur d'indium est réduit avant de réagir avec la

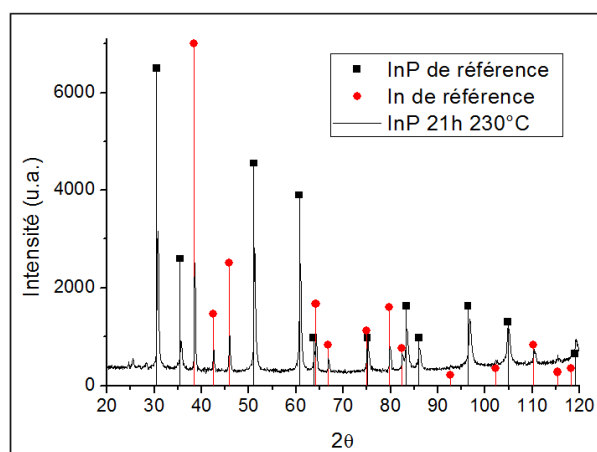


Figure III.86 – *Diffratogramme RX obtenu sur la poudre noire produite par la synthèse sous H_2 en absence d'AP*

phosphine et de l'InP massif est aussi obtenu, ce qui suggère un défaut de stabilisation.

L'HDA semble insuffisant pour stabiliser les NPs et éviter leur agglomération. La présence d' H_2 favorise aussi la réduction du précurseur d'indium.

III.D.4.2 Essai avec l'acide palmitique sans hexadécylamine à 150 ° C

Cette réaction n'avait pas été étudiée plus en avant sans H_2 , car celle-ci donnait un précipité marron sans stabiliser les NPs d'InP. Il n'y avait pas de pics caractéristiques en luminescence et pas de NPs visibles en MET (étude réalisée par Arnaud Cros-Gagneux lors de sa thèse). Toutefois, dans ces nouvelles conditions, il serait intéressant de l'envisager.

La synthèse avec un ratio In/AP/HDA/P de 1/4/0/0,5 est réalisée à 150 ° C sous H_2 pendant 21h. Un enrobage est ensuite effectué à l'aide de l'undécylénate de zinc et le soufre élémentaire. Le ratio InP/ZnUa/S₈ utilisée est 1/4/4. L'enrobage est tout d'abord réalisé à 150 ° C pendant 1h et à 230 ° C pendant 30 min.

• Caractérisations optiques

Sur le spectre d'absorption (fig. III.87), le pic de la transition du premier état excitonique est visible vers 560 nm.

Sur les spectres de PL (fig. III.88), après l'enrobage à 150 ° C, le pic est visible à 600 nm (ce qui n'a jamais été atteint à 150 ° C sous argon avec l'undécylénate de zinc et le soufre élémentaire). Après la montée en température à 230 ° C pendant 30 min, le pic est exacerbé à 590 nm. La largeur à mi-hauteur est de 60 nm. La longueur d'onde d'émission est donc inférieure à celles obtenues pour

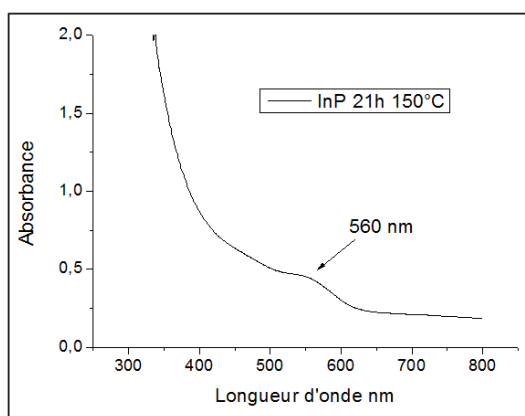


Figure III.87 – Spectre d'absorption des NPs d'InP synthétisées en présence d'AP seul sous H_2 après 21h à 150 °C

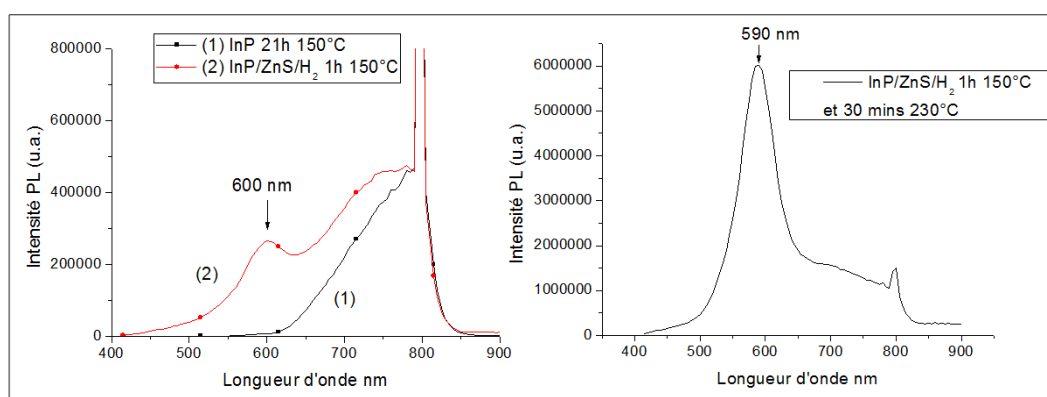


Figure III.88 – Spectres de PL des NPs d'InP synthétisées en présence d'AP seul sous H_2 à 150 °C et de son enrobage à 150 °C puis à 230 °C

le ratio AP/HDA de 3/1 sous H_2 à 240 °C (630 nm) mais celle-ci est supérieure à celles obtenues pour le ratio AP/HDA de 3/1 sous H_2 à 150 °C (≤ 580 nm).

• Caractérisation de la morphologie et de la taille

Les images MET obtenues (fig. III.89) permettent de confirmer que les NPs sont sphériques et plus grosses ($2,5 \pm 0,5$ nm) qu'avec la réaction classique à 150 °C sous argon.

En résumé, l'utilisation d'une atmosphère réductrice d' H_2 pendant la synthèse des NPs d'InP s'avère être la voie la plus intéressante et prometteuse pour dépasser la problématique de l'inhibition de croissance. Ainsi, des NPs d'InP/ZnS émettant à 630 nm avec un RQ de 18 à 20% ont pu être synthétisées. Deux systèmes de ligands semblent plus particulièrement favorables : le ratio AP/HDA de 3/1 et l'AP seul.

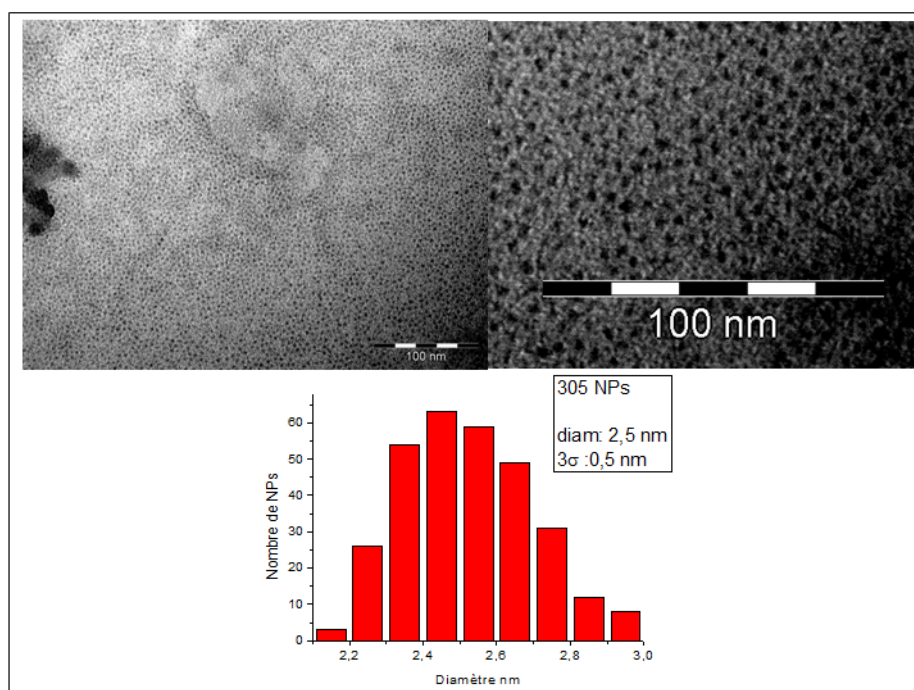


Figure III.89 – Images MET de la réaction à 21h des NPs d'InP en absence d'HDA à 150 ° C sous H_2

III.E Conclusion

La première partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude de la synthèse de NPs d'InP et InP/ZnS à partir d'amidinate d'indium, en utilisant un ratio AP/HDA de 3/1. Cette nouvelle approche, à une température modérée (150 ° C), permet d'éviter les phénomènes de couplage décarboxylant, cause de conditions oxydantes dans les synthèses classiques à base de carboxylates d'indium. Toutefois, la caractérisation des NPs ainsi formées montre ici encore une oxydation notable de la surface (14% des phosphores) identifiée par RMN en phase solide. Une étude RMN du milieu réactionnel a permis de mettre en évidence la formation d'un amide (probablement par couplage entre l'AP et l'HDA), induisant ici encore des conditions propices à l'oxydation des NPs. Ainsi, malgré la diminution de la température de travail, ces conditions de synthèse restent défavorables aux processus de croissance. Un protocole d'enrobage par ZnS, à partir de diacétate dioctylamine de zinc et de sulfure d'éthylène dans le mésitylène à 150 ° C, a été développé et optimisé de manière à pouvoir caractériser les propriétés optiques de ces NPs, le pic excitonique n'étant identifiable qu'après neutralisation des défauts de surface.

Dans l'objectif d'empêcher, ou tout au moins de maîtriser, ces réactions parasites oxydantes, une étude sur l'influence du ratio de ligands AP/HDA a été réalisée dans le second volet de ce chapitre. Il apparaît possible de contrôler l'oxydation de surface en jouant sur ce ratio, puisqu'en

utilisant un rapport de 2/2, l'oxydation de surface est réduite à une quantité inférieure à 3% des phosphores. Toutefois dans ce cas, les diamètres de NPs restent limités à 1-1,5 nm, ce qui suggère que la problématique de croissance sur ce système ne peut pas être contrôlée uniquement par la maîtrise de l'oxydation de surface. D'autre part, la caractérisation des espèces moléculaires en solution à 150 ° C avant injection de $P(TMS)_3$, montre que le couple AP/HDA (ou AP seul) induit une décomposition de l'amidinate d'indium, ce qui n'est pas le cas en présence d'HDA seule. Ainsi, dans le cas où seule l'HDA est utilisée comme ligand, les NPs d'InP présentent des propriétés optiques quasi-inexistantes et apparaissent moins bien cristallisées que celles synthétisées en présence d'un mélange AP/HDA. Les processus de nucléation/croissance étant fortement liés à la vitesse de décomposition du précurseur d'indium, ce paramètre joue un rôle déterminant sur la qualité des objets formés. Cette étude est loin d'être exhaustive mais permet de mettre en évidence la complexité de ce type de système réactionnel. Dans la problématique de la croissance, un ensemble de paramètres interagissent, tel que l'oxydation de surface mais aussi les cinétiques de décomposition, la réactivité des précurseurs ou les possibles effets « template » des ligands...

Enfin, dans une troisième partie, nous avons choisi de contrer les phénomènes d'oxydation de surface en travaillant sous une atmosphère réductrice d' H_2 . En utilisant un ratio AP/HDA de 3/1 et une température de synthèse de 230 ° C, des NPs d'InP de structure blende et de diamètre moyen de $3,4 \pm 0,4$ nm ont été synthétisées. Les caractérisations RMN et XPS montrent un taux d'oxyde de surface très faible (environ 4%). Ces NPs ont pu être enrobées avec succès par une couche de ZnS qui permet d'annihiler le pic d'émission des états de surface et d'exacerber le pic excitonique à 630 nm avec un rendement quantique de 18-20% ce qui est relativement élevé pour de l'InP. Il est à noter que lorsque la même synthèse est effectuée sous argon, le pic excitonique apparaît au maximum à 580 nm, on observe donc une croissance sous H_2 . Par ailleurs, l'enrobage provoque une oxydation de surface étonnamment élevée (le taux d'oxyde est de l'ordre de 60%) que nous n'expliquons pas à ce jour. Des expériences et caractérisations complémentaires seront donc nécessaires pour mieux comprendre l'effet de l'atmosphère réductrice sur la croissance et optimiser le protocole. Toutefois, ce résultat est particulièrement remarquable et prometteur en vue de former des NPs émettant à plus hautes longueurs d'onde, avec des rendements quantiques efficaces.

Bibliographie

- [1] Mohapatra, P., Dung, M. X., Choi, J. K., Jeong, S., and Jeong, H.-D., *Bulletin of the Korean Chemical Society* **32**, 263 (2011).
- [2] Rumbles, G., Selmarten, D. C., Ellingson, R. J., Blackburn, J. L., Yu, P., Smith, B. B., Micic, O. I., and Nozik, A. J., *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* **142**, 187 (2001).
- [3] Alivisatos, A. P., *Science* **271**, 933 (1996).
- [4] Cros-Gagneux, A., Delpech, F., Nayral, C., Cornejo, A., Coppel, Y., and Chaudret, B., *Journal of the American Chemical Society* **132**, 18147 (2010).
- [5] Thuy, P. T., Thuy, U. T. D., Chi, T. T. K., Phuong, L. Q., Liem, N. Q., Li, L., and Reiss, P., *Journal of Physics : Conference Series* **187**, 012014 (2009).
- [6] Ojo, W. S., Xu, S., Delpech, F., Nayral, C., and Chaudret, B., *Angewandte Chemie International Edition* **51**, 738 (2012).
- [7] Scofield, J., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **8**, 129 (1976).
- [8] Gary, D. C., and Cossairt, B. M., *Chemistry of Materials* **25**, 2463 (2013).
- [9] Meffre, A., Mehdaoui, B., Kelsen, V., Fazzini, P. F., Carrey, J., Lachaize, S., Respaud, M., and Chaudret, B., *Nano Letters* **12**, 4722 (2012).
- [10] Cormary, B., Dumestre, F., Liakakos, N., Soulantica, K., and Chaudret, B., *Dalton Transactions* **42**, 12546 (2013).
- [11] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1978).
- [12] Deacon, G. B., and Phillips, R., *Coordination Chemistry Reviews* **33**, 227 (1980).
- [13] Ye, B. H., Li, X. Y., Williams, I. D., and Chen, X.-M., *Inorganic Chemistry* **41**, 6426 (2002).
- [14] Byun, H. J., Lee, J. C., and Yang, H., *Journal of Colloid and Interface Science* **355**, 35 (2011).
- [15] Zan, F., and Ren, J., *Journal of Materials Chemistry* **22**, 1794 (2012).

Chapitre IV

Synthèse de nanoparticules semi-conductrices de Zn_3P_2

Sommaire

IV.A Introduction	146
IV.B Synthèses préliminaires et caractérisations	147
IV.B.0.3 Synthèse en présence de trioctylphosphine	147
IV.B.0.4 Synthèse en présence d'acide palmitique	149
IV.B.0.5 Synthèse en présence d'acide palmitique et d'hexadécylamine	150
IV.B.0.6 Synthèse sans ajout de ligand supplémentaire	151
IV.B.0.7 Synthèse concentrée sans ajout de ligand supplémentaire	153
IV.B.0.7.1 Caractérisation du cœur inorganique	157
IV.B.0.7.2 Caractérisation de la sphère de coordination	158
IV.C Synthèse sans ajout de ligand supplémentaire : étude des paramètres	161
IV.C.1 Température et solvant	161
IV.C.1.1 Synthèse dans l'octadécène à 200 ° C	161
IV.C.1.2 Synthèse dans l'octadécène à 300 ° C	162
IV.C.2 Température et durée	163
IV.C.2.1 Synthèse dans le mésitylène à 150 ° C puis 160 ° C	163
IV.C.2.2 Synthèse dans le mésitylène à 150 ° C pendant 19h	163
IV.C.3 Précurseur de zinc formé <i>in situ</i>	164
IV.C.4 Ratio des précurseurs	165
IV.C.5 Synthèse sous dihydrogène et montée en température	166
IV.D Essais préliminaires de stabilisation et d'enrobage par ZnS	168
IV.D.1 Enrobage par une couche de ZnS	168
IV.D.1.1 Enrobage des NPs de Zn_3P_2 synthétisées sous argon	168
IV.D.1.1.1 Enrobage avec le diacétate dioctylamine de zinc et le sulfure d'éthylène à 150 ° C dans le mésitylène	168
IV.D.1.1.2 Enrobage avec l'undécylénate de zinc et le soufre élémentaire à 220 ° C dans l'octadécène	170
IV.D.1.2 Enrobage des NPs de Zn_3P_2 synthétisées sous dihydrogène	171

IV.D.2 Stabilisation par échange de ligand	173
IV.D.2.1 Ajout d'acide palmitique	173
IV.D.2.2 Ajout d'oxyde de trioctylphosphine	173
IV.D.2.2.1 Ajout de 55 équivalents d'oxyde de trioctylphosphine . .	173
IV.D.2.2.2 Ajout de 6 équivalents d'oxyde de trioctylphosphine . .	174
IV.E Conclusion	175
Bibliographie	177

IV.A Introduction

Le développement de NCx semi-conducteurs ne contenant pas d'éléments toxiques comme le cadmium, l'arsenic ou le sélénium fait partie des défis à relever. Les NCx de phosphure de zinc (Zn_3P_2) dont le gap à l'état massif se situe à environ 1,4 eV seraient une alternative intéressante. Le zinc et le phosphore sont des éléments considérés comme peu toxiques, le zinc étant un oligo-élément pour l'homme [1] et le phosphore étant présent dans le corps humain [2]. De plus, l'avantage supplémentaire de ces matériaux réside dans leur abondance naturelle et le coût modéré des précurseurs. Le zinc présente un moindre coût par rapport à l'indium et est produit en plus grande quantité que l'indium dont les gisements sont aujourd'hui limités et dont les procédés de récupération sont extrêmement complexes [3].

La synthèse de matériaux Zn_3P_2 s'est développée ces trente dernières années en particulier pour les applications photovoltaïques [4]. Les techniques utilisées pour synthétiser des structures à l'échelle nanométrique du phosphure de zinc sont principalement les méthodes épitaxiales sur surface à hautes températures. Nous pouvons citer le dépôt par voie physique dans un four à induction à 1400 °C [5] ou l'ablation laser pulsé (PLD) à 1350 °C [6]. Concernant les méthodes par voie chimique, la première étude a été menée par H. Weller et al. [7] en 1985 qui ont utilisé une solution aqueuse pour synthétiser des NCx de phosphure de zinc de 1 à 2 nm de diamètre à l'aide de la phosphine (PH_3) et du perchlorate de zinc ($\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$) en présence d'hexamétophosphate de sodium. En absorption apparaît un pic à 360 nm et en fluorescence, un pic à 370 nm. Toutefois les auteurs ne présentent pas d'image MET, ni de diffratogramme RX pour vérifier la structure des NCx obtenus. Par la suite, W.E. Buhro [8] en 1994 s'est appuyé sur des voies organométalliques pour obtenir des NCx de Zn_3P_2 parmi d'autres types de NCx semi-conducteurs. Il est possible d'observer sur des images MET des NCx polydisperses. Toutefois, aucune caractérisation structurale par RX ne fut réalisée. De même aucune étude optique n'a été entreprise. Plus récemment (2001), M. Green et P. O'Brien [9] ont synthétisé des NCx de Zn_3P_2 en solution. Les NCx obtenus ont un diamètre de 3 à 5 nm. Les précurseurs utilisés sont le diméthyle de zinc

(Me_2Zn) et la di-tert-butylphosphine ($\text{HP}(\text{tBu})_2$) en solution dans l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) à 150°C ou à 250°C ou en solution dans la 4-éthylpyridine à 167°C . Ils obtiennent des objets polydisperses cristallisés et amorphes. Tout récemment en août 2013, E.J. Luber et al. [10] ont synthétisé des NCx de Zn_3P_2 dans l'ODE. Le précurseur de phosphore est le TOP et celui de zinc, le diméthyle de zinc. L'injection de zinc est effectuée à 320°C et la réaction dure 2h à 350°C . Les objets obtenus font 8 nm de diamètre et cristallisent dans la structure tétragonale de Zn_3P_2 . Ce résultat est tout particulièrement remarquable car c'est le premier exemple de synthèse en solution de NCx de Zn_3P_2 parfaitement cristallins. Les caractérisations optiques montrent une hausse de 0,5 eV pour le gap (direct et indirect) des NCx par rapport au Zn_3P_2 massif. Toutefois, les propriétés de photoluminescence ne sont pas étudiées.

Ce chapitre a pour but de décrire la synthèse colloïdale de NPs de phosphure de zinc (Zn_3P_2). Ce travail s'appuie sur les techniques développées au sein du laboratoire, en particulier sur la synthèse des NPs de semi-conducteurs III-V (InP) et II-V (Cd_3P_2) [11].

IV.B Synthèses préliminaires et caractérisations

Le précurseur de phosphore est la tris(triméthylsilyl)phosphine ($\text{P}(\text{TMS})_3$) et le précurseur de zinc est le diacétate dioctylamine de zinc ($\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2$) soit isolé, soit généré *in situ* à partir de $\text{Zn}(\text{OAc})_2$. Ce précurseur de zinc a déjà été utilisé pour l'enrobage des NPs d' InP par ZnS au chapitre II.

Dans ce paragraphe sont décrits des essais préliminaires pour la mise au point d'une synthèse. Ils sont réalisés à partir des ligands classiquement utilisés pour la synthèse en solution des QDs : TOP, acides, amines et/ou leur mélange.

IV.B.0.3 Synthèse en présence de trioctylphosphine

La trioctylphosphine (TOP) est un ligand souvent utilisé lors des synthèses en solution de NPs de phosphures métalliques divers car elle peut servir de solvant mais aussi de ligand et de précurseur de phosphore [12]. Les premiers chercheurs à avoir utilisé un mélange TOP/TOPO étaient C.B. Murray et al. [13]. O.I. Micic et al. l'ont utilisée ensuite pour la synthèse des NPs d' InP [14].

Le ratio $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2/\text{OAm}/\text{TOP}/\text{P}(\text{TMS})_3$ est 1/2/5/0,5 (fig. IV.1). La concentration de zinc est de 47 mM dans l'ODE. La solution initiale contenant le précurseur de zinc et l'OAm

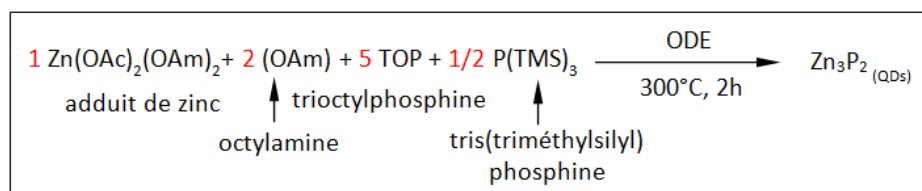


Figure IV.1 – Synthèse de NPs de Zn_3P_2 en présence de TOP

dans l'ODE est chauffée à 300°C . L'ajout de la solution contenant la P(TMS)_3 et du TOP est réalisé à 300°C . La réaction dure 2h. La couleur obtenue est brune et la solution est opaque.

Sur le spectre d'absorption (fig. IV.2), un pic est présent à 378 nm. Pour la réponse en luminescence (PL), il n'y a aucun pic, ni à 40 min de réaction, ni à 2h.

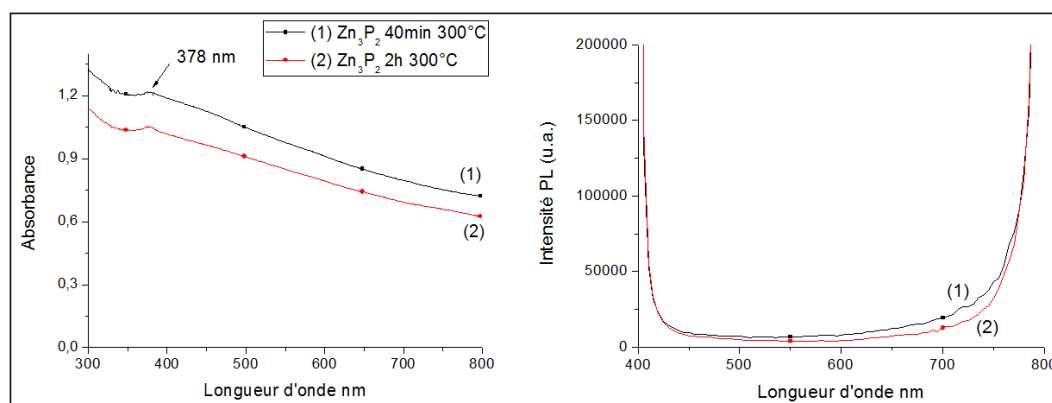


Figure IV.2 – Spectres d'absorption et de PL des NPs Zn_3P_2 synthétisées en présence de TOP

Les images MET (fig. IV.3) présentent des agglomérats de NPs qui montrent une distribution en taille large (3-6 nm). La distribution de taille des NPs est difficile à déterminer en raison de l'agglomération des NPs et de leur petites tailles.

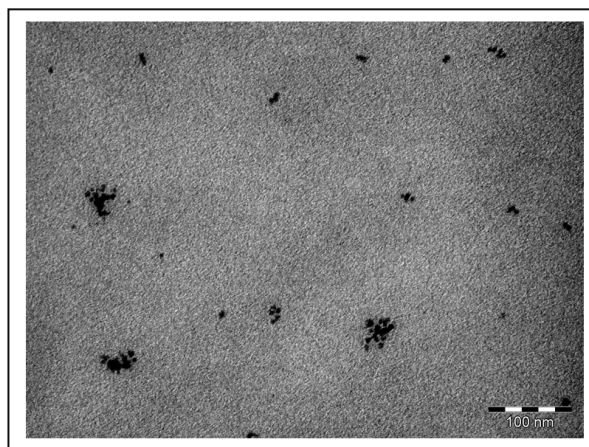


Figure IV.3 – Images MET de la synthèse des NPs de Zn_3P_2 synthétisées en présence de TOP

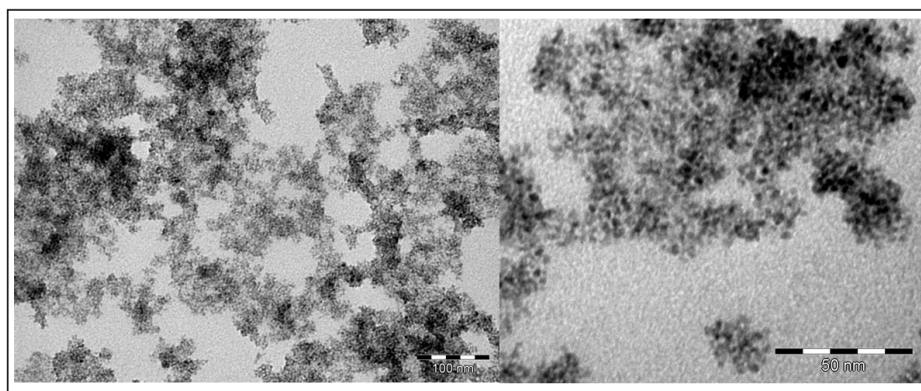


Figure IV.6 – Images MET de la synthèse en présence d'AP seul

bleu. Pour de plus petites NPs qui absorbent dans l'UV, la couleur du produit est blanche [15]. Pour L. Robindro Singh et al., l'émission principale des NPs de ZnO se situe entre 375 et 394 nm selon la taille. Lorsqu'ils augmentent la température, un pic apparaît à 505 nm qui correspond à des lacunes créées par l'oxygène dans la maille cristalline de ZnO [16]. Il serait alors envisageable que cette réaction engendre des NPs de ZnO par décomposition des carboxylates de zinc et que la couleur ainsi que la réponse en luminescence proviennent de la présence de ces NPs.

IV.B.0.5 Synthèse en présence d'acide palmitique et d'hexadécylamine

L'acide palmitique et l'hexadécylamine sont les ligands qui permettent de stabiliser les NPs d'InP à partir d'amidinate d'indium. Nous l'utilisons alors dans l'hypothèse que ces ligands pourraient permettre de stabiliser les NPs de Zn_3P_2 .

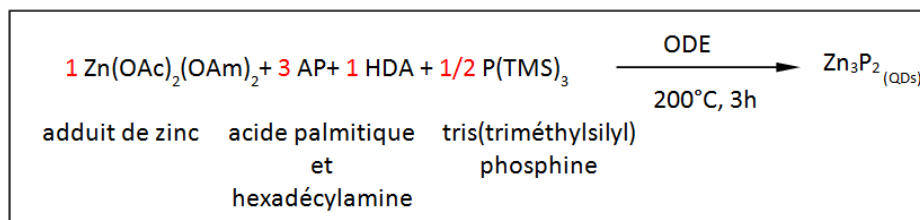


Figure IV.7 – Synthèse de NPs Zn_3P_2 en présence de l'AP et de l'HDA

Le ratio $\text{Zn(OAc)}_2(\text{OAm})_2/\text{AP}/\text{HDA}/\text{P(TMS)}_3$ est 1/3/1/0,5 (fig. IV.7). La concentration de zinc est de 15 mM dans l'ODE. La solution est chauffée à 200 °C. L'injection de la solution $\text{P(TMS)}_3/\text{ODE}$ est réalisée à 200 °C. La réaction dure 3h. La solution présente une couleur blanche opaque.

Sur le spectre d'absorption (fig. IV.8), aucun pic n'est observé entre 300 nm et 800 nm et sur le spectre de la PL, un pic apparaît à 470 nm. Ces observations sont proches ici aussi des caractéristiques des NPs de ZnO.

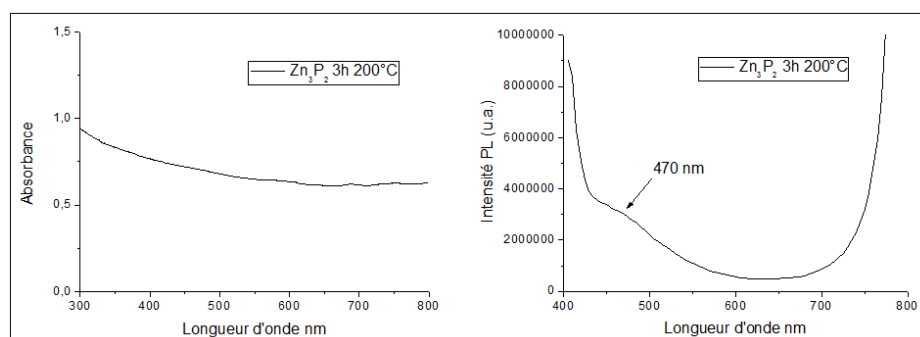


Figure IV.8 – Spectres d'absorption et de PL des NPs synthétisées en présence d'AP et d'HDA

IV.B.0.6 Synthèse sans ajout de ligand supplémentaire

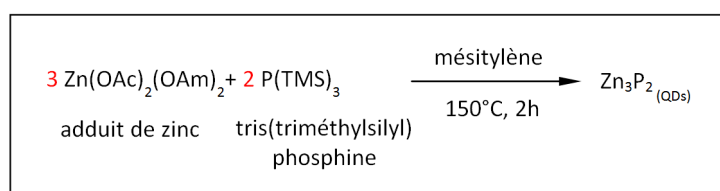


Figure IV.9 – Synthèse de NPs de Zn_3P_2 sans ajout de ligand supplémentaire

Le ratio $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2/\text{P}(\text{TMS})_3$ est 3/2 (fig. IV.9). La concentration en zinc est de 45 mM dans le mésitylène. La solution est chauffée à 150 °C. Le précurseur de phosphore est injecté à cette température. La réaction dure 2h à 150 °C. La couleur obtenue est rouge et la solution montre une stabilité colloïdale car aucun dépôt n'apparaît.

• Caractérisations optiques

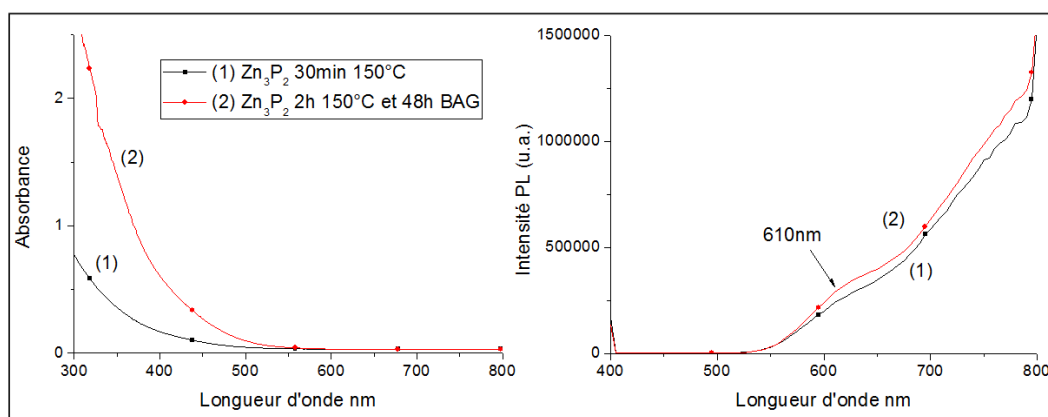


Figure IV.10 – Spectres d'absorption et de PL de la solution de NPs sans ajout de ligand

Le spectre d'absorption (fig. IV.10) ne montre aucun pic. Cette absorption est mesurée après dilution des NPs pour éviter de se situer au-dessus de la saturation de l'appareil et la couleur de la solution obtenue après dilution est jaune. Il n'est alors pas possible de mesurer les spectres

d'absorption sans modifier la solution au moment de la dilution. Dans la suite de ce chapitre, les spectres d'absorption ne seront plus montrés.

Sur le spectre de PL, un pic apparaît à 610 nm. Ce pic se distingue d'un pic à plus grande intensité dont le maximum se situe au-delà de 800 nm. Le pic en luminescence qui apparaît à 610 nm est attribué au pic excitonique, comme observé par E.J. Lubber et al. [10]. L'autre pic dont le maximum se situe au-delà de 800 nm correspond aux états de surface. La solution reste colloïdale grâce aux chaînes aliphatiques apportées par le précurseur de zinc et il n'est donc pas nécessaire d'ajouter de ligand supplémentaire. Toutefois, la perte de la couleur rouge lors de la dilution laisse supposer un défaut de stabilisation par ces chaînes. L. Hartmann et al. ont observé qu'avec les NPs de CdSe et les ligands TOP, la dilution entraîne une désorption des ligands de la surface qui génère une perte de luminescence [17].

- **Caractérisations de la morphologie et de la taille**

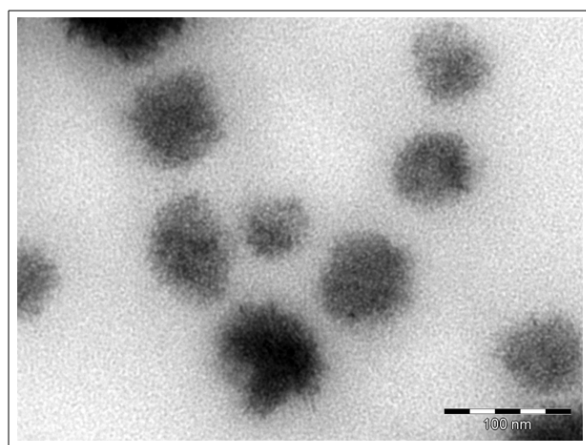


Figure IV.11 – Image MET des NPs de Zn_3P_2 synthétisées sans ajout de ligands supplémentaire

Les images MET (fig. IV.11) montrent des agglomérats de NPs dont le diamètre est de 1 à 2 nm. Les images obtenues ne permettent pas de déterminer la distribution de taille.

Au vu de ces premiers résultats encourageants, cette synthèse a été caractérisée de manière plus approfondie.

- **Analyse structurale**

L'analyse par la diffraction des rayons X a été réalisée sur des NPs de Zn_3P_2 séchées sous vide à 70 °C pendant 1h. Le mésitylène est ainsi évaporé. Il n'a pas été possible de laver les NPs car la méthode de précipitation à partir d'acétone ou d'éthanol n'est pas efficace ici.

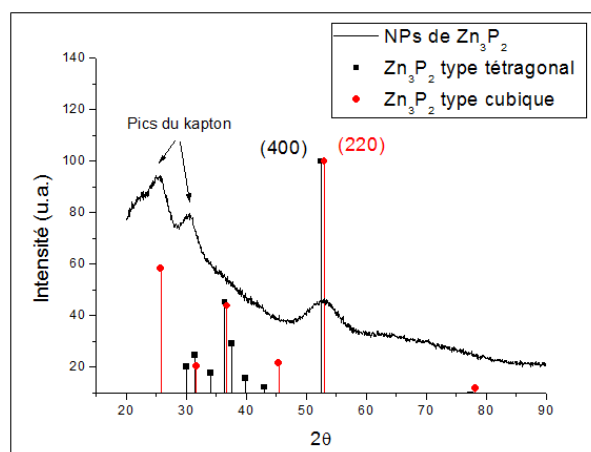


Figure IV.12 – *Diffractogramme RX des NPs de Zn_3P_2*

Trois pics sont présents sur le diffractogramme à 26° , à 30° et à 53° (fig. IV.12). Les deux premiers pics correspondent au kapton qu'il est nécessaire d'utiliser pour rester sous atmosphère inerte. Le pic à 53° correspond au pic de plus grande intensité de la structure tétragonale et de la structure cubique de Zn_3P_2 . Ce pic permet d'éliminer les différentes structures de ZnO , hexagonale (fiche JCPDS 00-003-0888) et cubique (fiche JCPDS 01-077-0191) et de ZnO_2 (fiche JCPDS 01-076-1364) puisqu'elles ne présentent pas de pic caractéristique à 53° , mais aussi différentes structures telles que $\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$, et ZnP_2 (fiche JCPDS 00-023-0748). Le deuxième pic de plus haute intensité de la structure cubique à 26° est peut-être existant mais est caché par la présence du kapton.

Cette synthèse semble prometteuse dans le but d'obtenir des NPs de Zn_3P_2 . Pour aller plus loin, cette dernière est réalisée à plus haute concentration et est caractérisée.

IV.B.0.7 Synthèse concentrée sans ajout de ligand supplémentaire

La concentration est multipliée par trois, celle en zinc est de 136 mM dans le mésitylène. La solution est chauffée à 150°C . Le précurseur de phosphore est injecté à cette température. La réaction dure 2h à 150°C . La couleur de la réaction est plus sombre que pour la réaction moins concentrée.

• Caractérisations optiques

Il n'a pas été possible d'obtenir le spectre d'absorption car la dilution entraîne aussi un changement de couleur. Au niveau de la PL (fig. IV.13), un pic apparaît à 630 nm. Il correspond au pic excitonique qui s'est légèrement déplacé vers les plus hautes longueurs d'onde par rapport à la même réaction, dont la concentration est divisée par trois (610 nm).

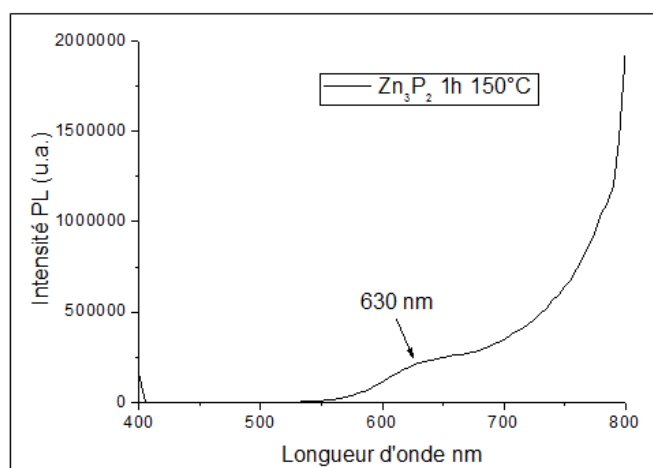


Figure IV.13 – Spectre de PL des NPs de Zn_3P_2 obtenues avec la synthèse concentrée sans ajout de ligand

- Caractérisations de la morphologie et de la taille

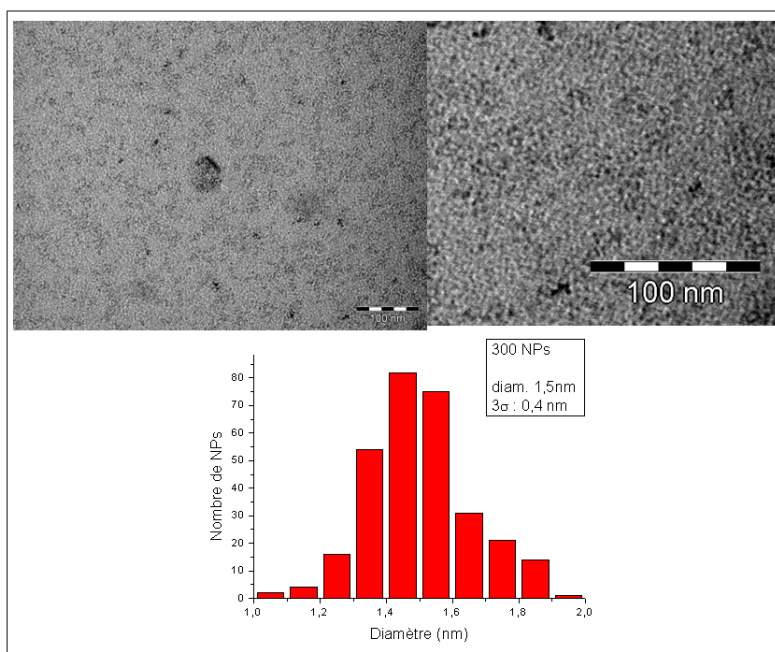


Figure IV.14 – Images MET des NPs de Zn_3P_2 obtenues avec la synthèse concentrée sans ajout de ligand

Les images MET présentent des NPs de $1,5 \pm 0,4$ nm (fig. IV.14). Sur les clichés, les NPs sont dispersées.

- Analyse structurale

Pour le diffractogramme sous kapton (atmosphère inerte) (fig. IV.15), un pic apparaît à 53° . Pour observer la présence d'autres pics qui pourraient se situer sous ceux du kapton, la poudre

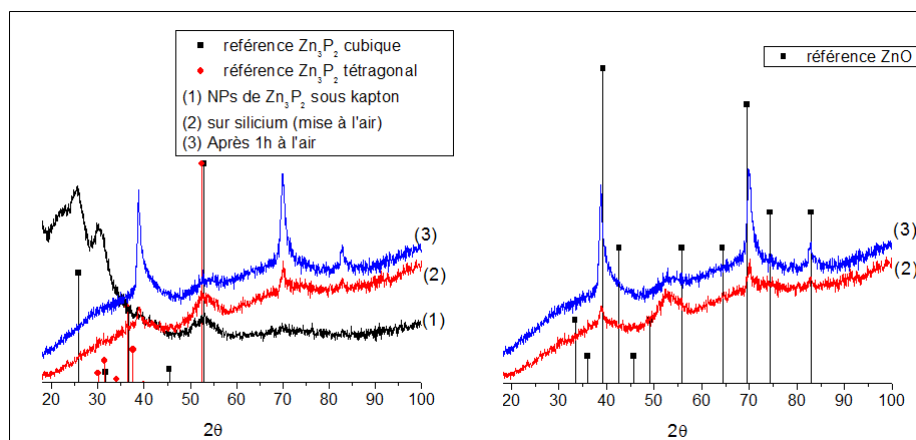


Figure IV.15 – *diffractogrammes des NPs Zn_3P_2 de la synthèse plus concentrée sous atmosphère inerte et à l'air*

est déposée sur une plaque de silicium et caractérisée immédiatement après mise à l'air. Sur le diffractogramme, le pic à 53° est toujours présent, aucun pic n'est visible à 26° , mais trois autres pics fins apparaissent à $38,8^\circ$, 70° et à $82,8^\circ$. La poudre est à nouveau caractérisée une heure après et le pic à 53° a diminué d'intensité au profit des trois autres pics à $38,8^\circ$, 70° et à $82,8^\circ$. La poudre perd sa couleur orange pour devenir blanche.

Le pic à 53° est caractéristique de la structure Zn_3P_2 cubique ou tétragonale. Le pic intense à 26° n'est pas visible lorsque la poudre est déposée sur la plaque de silicium. Il est alors difficile de différencier la structure cubique, de la structure tétragonale.

À l'air, les pics fins ne correspondent ni à la structure ZnO hexagonale (fiche JCPDS 00-003-0888), ni cubique (fiche JCPDS 01-077-0191) ni à celle de ZnO_2 (fiche JCPDS 01-076-1364), ni aux structures de $\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$. La structure qui correspond est une structure particulière de ZnO de la fiche JCPDS 00-021-1486. Cette référence est mentionnée dans la littérature par Rykl et Bauer en 1968 [18]. Ils disent synthétiser une poudre blanche en solution avec 3% NH_4Cl à 450°C , sous 600 atmosphères. D'après L. Guo et al. [19] qui ont travaillé sur des nano-bâtonnets de ZnO , il est possible d'obtenir cette structure de ZnO à température et pression ambiantes lorsque les tailles sont nanométriques.

• Spectroscopie photo-électronique X

Un échantillon de Zn_3P_2 massif poudreux est d'abord analysé pour servir de référence dans la caractérisation des NPs synthétisées. Pour ces composés et en particulier pour les NPs qui ont été synthétisées en présence d'une quantité conséquente de silicium (graisse des rôdages), l'analyse de l'orbitale P2s a été préférée à celle de l'orbitale P2p de plus grande section efficace afin de

s'affranchir du pic intense de perte d'énergie du silicium qui interfère fortement dans la zone 125 eV-140 eV.

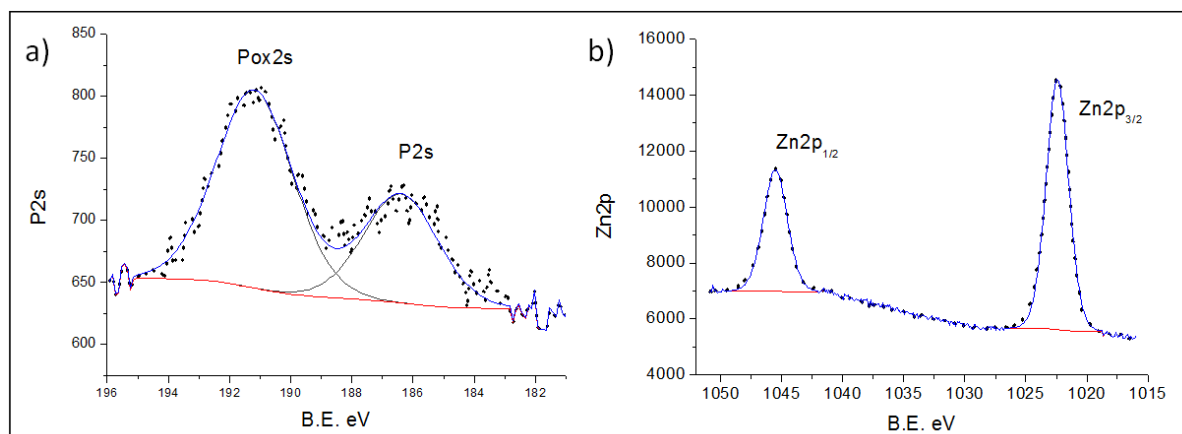


Figure IV.16 – Spectres XPS de Zn_3P_2 massif a) P2s et b) Zn2p

Pour le spectre de l'orbitale P2s (fig. IV.16a), à côté d'une composante (191,2 eV) associée à l'oxydation des atomes de phosphore ($\sim 68\%$), est clairement identifiée la composante P2s de l'environnement Zn-P (186,5 eV)

Le spectre de l'orbitale Zn2p (fig. IV.16b) se décompose en deux pics fins (1022,4 eV et 1045,5 eV) également attribué à l'environnement Zn-P. Le rapport Zn/P est de 1,3, ce qui est en bon accord avec le rapport Zn/P théorique (1,5) attendu pour la référence Zn_3P_2 .

Une analyse quantitative de tous les éléments présents (phosphore, zinc, carbone...) est réalisée par rapport à l'orbitale P2s et elle est comparée à celle obtenue avec l'orbitale P2p. Ces deux analyses montrent les mêmes pourcentages pour chaque élément. Il sera alors possible par la suite d'utiliser l'orbitale P2s à la place de l'orbitale P2p.

Ensuite, la mesure est réalisée sur l'échantillon des NPs de Zn_3P_2 . La détection du signal de phosphore et du zinc est délicate compte tenu de la proportion importante de carbone et de silicium. Un décapage doux sous flux d'argon contrôlé permet de réduire la pollution de surface.

Sur le spectre de l'orbitale P2s, le pic caractéristique de l'environnement Zn-P ressort à 187,5 eV (fig. IV.17a). Le pic caractéristique des phosphores qui possèdent un environnement de type oxydé semble se situer dans le bruit.

Les deux composantes du doublet $\text{Zn}2p_{3/2-1/2}$ sont visibles (1022,6 eV et 1045,7 eV) (fig. IV.17b) et attribuées à des liaisons de type Zn-P.

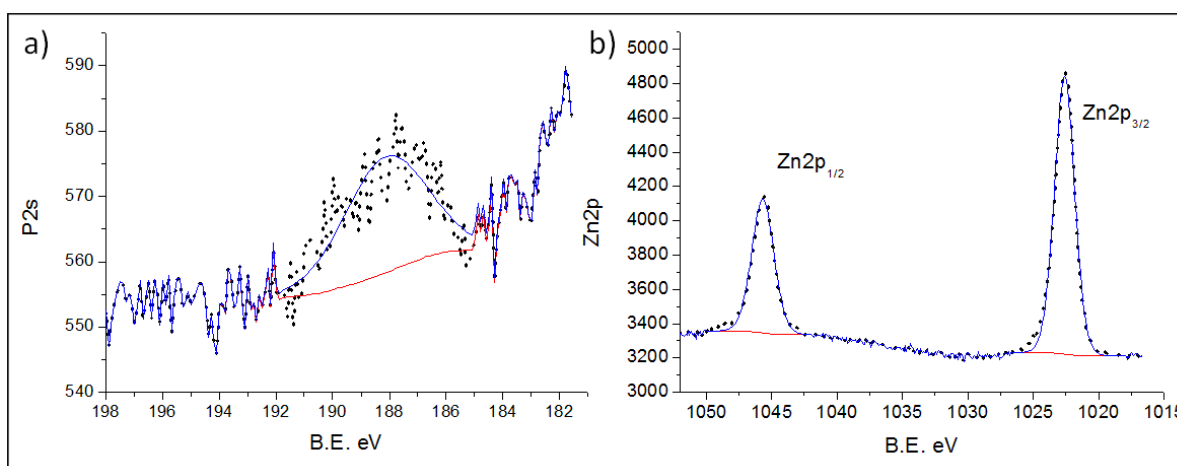


Figure IV.17 – Spectres XPS des NPs de Zn_3P_2 a) $\text{P}2s$ et b) $\text{Zn}2p$

Le rapport Zn/P obtenu avec cette quantification est de 2 et se rapproche du rapport Zn/P de 1,5 attendu.

Il a pu être montré qu'il existait des liaisons $\text{Zn}-\text{P}$ en comparaison avec Zn_3P_2 massif, et peu de liaisons $\text{Zn}-\text{P}-\text{O}$. Des études plus approfondies seront toutefois nécessaires quand il sera possible de laver les NPs de Zn_3P_2 .

IV.B.0.7.1 Caractérisation du cœur inorganique

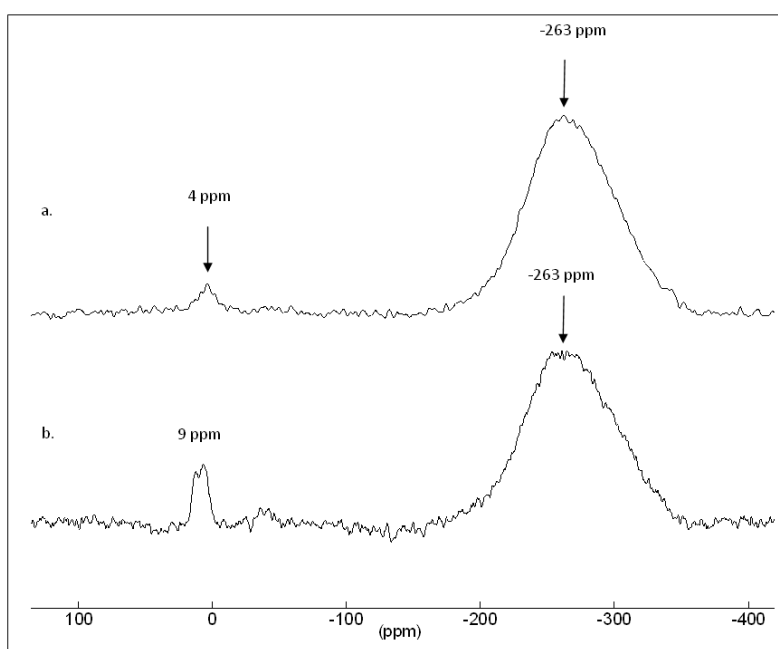


Figure IV.18 – Spectres RMN en phase solide de NPs de Zn_3P_2 , a) $\text{MAS } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et b) $\text{CP-MAS } ^1\text{H}-^{31}\text{P}$

La RMN $\text{MAS } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ permet d'observer tous les types de phosphore présents dans les NPs de Zn_3P_2 tandis que la RMN $\text{CP-MAS } ^1\text{H}-^{31}\text{P}$ exacerbe les signaux des phosphores présents en

surface des NPs. Deux pics apparaissent : un pic à -263 ppm de largeur à mi-hauteur de 76 ppm et un pic à 4 ppm pour la RMN MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (fig. IV.18). Le pic à -263 ppm correspond aux phosphores de type phosphures du cœur Zn_3P_2 . Le pic présent à 4 ppm correspond aux phosphores de type phosphates (PO_4^{3-}). L'aire du signal est proportionnelle à leurs quantités respectives. Il est alors possible d'obtenir un taux d'oxydation. Le taux de phosphore de type oxydé (phosphate) pour la NP entière est de $\leq 5\%$.

Les deux résonances sont aussi présentes pour la RMN CP-MAS $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$ (fig. IV.18) : un pic large à -263 ppm et un double pic à 9 ppm. Pour le spectre CP-MAS, le pic à -263 ppm correspond aussi aux phosphores de type phosphures. Le pic à 9 ppm correspond aux phosphores de type phosphates (PO_4^{3-}).

La quantité de phosphore dans un environnement oxydé est alors faible, ce qui explique qu'il est difficile de la distinguer en analyse par XPS.

IV.B.0.7.2 Caractérisation de la sphère de coordination

Comme déjà décrit dans les chapitres précédents, il existe cinq modes liaison pour le ligand de type carboxylate (fig. IV.19). Il peut s'agir d'un anion non-coordiné dans une "structure ionique", ou bien le ligand peut présenter des modes de coordination monodentate, bidentate chélatant, bidentate pontant ou un mélange de ces modes de coordination.

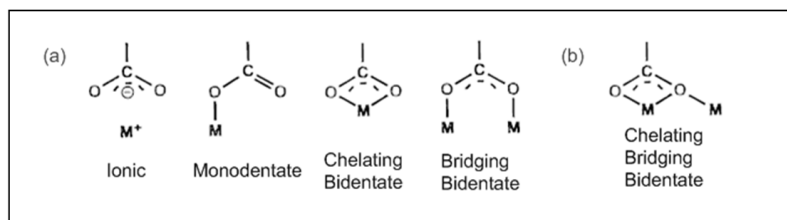


Figure IV.19 – Modes de coordination des carboxylates : a) modes basiques de coordination, b) autre type de coordination observé pour les complexes d'indium

• RMN en phase liquide

Le spectre de RMN ^1H des NPs (fig. IV.20) montre, outre les pics de solvants résiduels (mésitylène, acétone), les résonances de l'octylamine (à 0,9 ppm, 1,3 ppm et 2,7 ppm) et de l'acétate (à 2 ppm). La forme particulière de ces résonances, c'est-à-dire la coexistence de pics fins et à leur base, de signaux larges, suggère que l'octylamine et l'acétate présentent tous les deux, plusieurs vitesses de diffusion : l'une, rapide qui donne les résonances fines, et l'autre, lente conduisant à des signaux larges. Cette analyse est confirmée avec le spectre de RMN ^1H filtré (expérience DOSY) de manière à ne sélectionner que les résonances présentant un coefficient de diffusion lent.

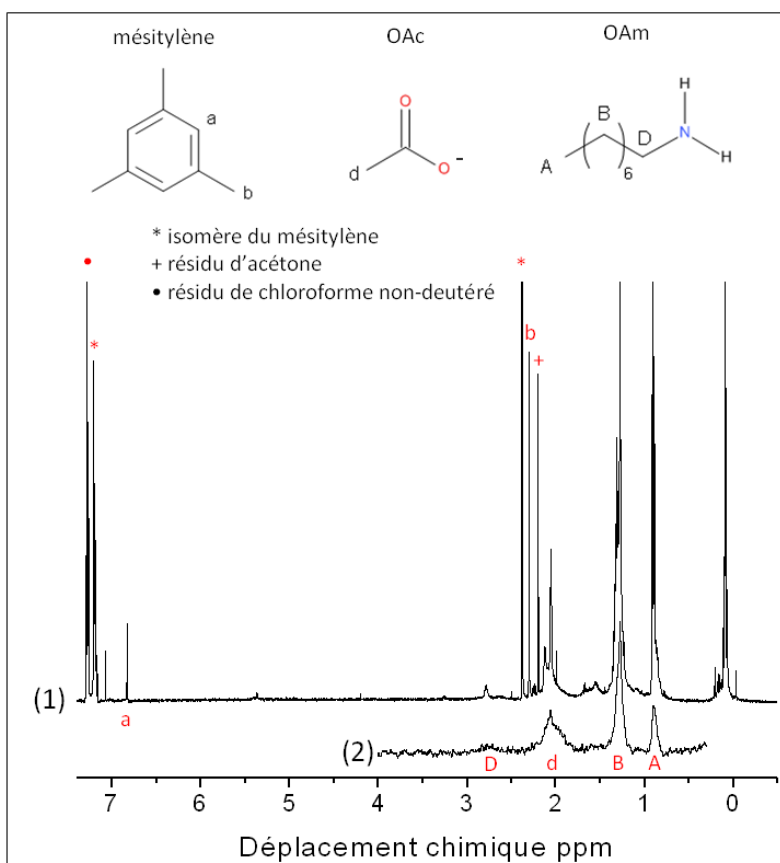


Figure IV.20 – 1) Spectre RMN ^1H en solution dans CDCl_3 des NPs de Zn_3P_2 , 2) Spectre RMN ^1H avec sélection de la vitesse de diffusion

Ce dernier correspond à un diamètre hydrodynamique de l'ordre de 2,4 nm (déterminé avec la relation de Stokes-Einstein), ce qui est cohérent avec le diamètre des NPs mesuré sur les images MET ($1,5 \pm 0,4$ nm) sachant que les ligands (~ 1 nm) sont à prendre en compte dans le diamètre hydrodynamique.

• Caractérisation IR et RMN ^{13}C

Concernant le mode de coordination des carboxylates, l'IR et en particulier la différence de fréquence de vibration entre les modes symétrique et asymétriques ν_{COO} (ici respectivement à 1417 et 1575 cm^{-1}) (fig. IV.21) est souvent utilisée comme méthode de choix pour discriminer les 4 types de mode de liaison typiquement décrits dans la littérature (anion non-coordonné impliqué dans une structure ionique, ou bien carboxylate coordonnée suivant les modes monodentate, bidentate chélatant ou bidentate pontant) (fig. IV.19).

Dans le cas spécifique des complexes de zinc, Ye et al. ont réalisé une étude approfondie en couplant les données IR, RMN et de diffraction de RX sur monocristal [20]. Leurs travaux montrent

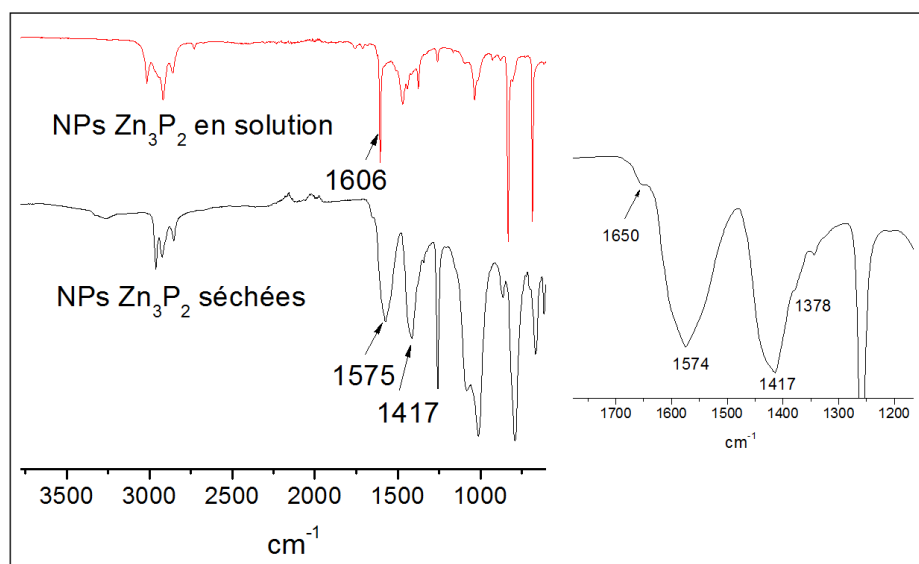


Figure IV.21 – Spectre IR des NPs de Zn_3P_2 à l'état liquide et solide

que la différence entre ces deux bandes IR, qui est ici de 157 cm^{-1} , ne peut être utilisée pour différencier les différentes structures dans les carboxylates de zinc. Par contre, le déplacement chimique ^{13}C du carbonyle est une sonde sensible et discriminante. Ainsi, dans le cas des NPs de Zn_3P_2 , le déplacement chimique à environ 178 ppm (fig. IV.22) semble plaider en faveur d'une coordination de type bidentate pontant. Sur ce même spectre (fig. IV.22), un pic est également visible à 170 ppm, et pourrait correspondre à un amide (probablement issu de la réaction entre l'acétate et l'octylamine), la bande peu intense à environ 1650 cm^{-1} étant en accord avec cette hypothèse.

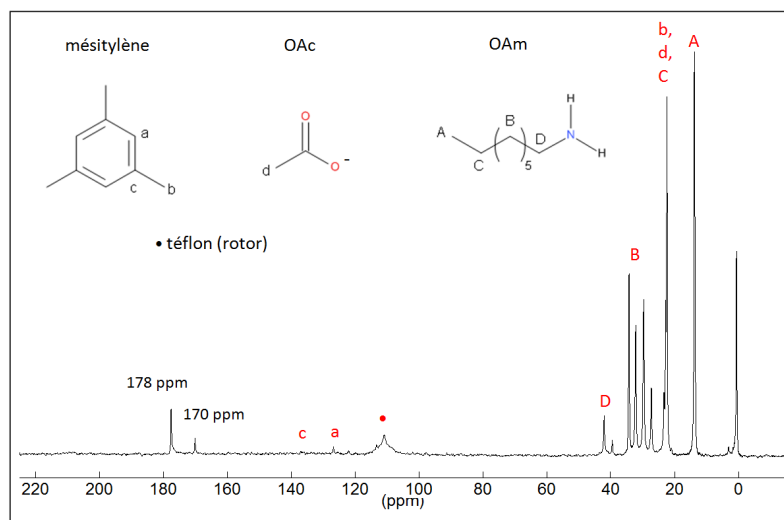


Figure IV.22 – Spectre de RMN HP- ^{13}C en phase solide des NPs de Zn_3P_2

En résumé, il a été possible d'observer la structure inorganique du cœur Zn_3P_2 . Il existe des liaisons Zn-P et peu de liaisons P-O, ce qui est encourageant. Des études plus approfondies vont

être menées sur cette synthèse sans ajout de ligand supplémentaire.

IV.C Synthèse sans ajout de ligand supplémentaire : étude des paramètres

IV.C.1 Température et solvant

Pour porter la synthèse à de plus hautes températures, le solvant utilisé est l'ODE.

IV.C.1.1 Synthèse dans l'octadécène à 200 ° C

La concentration en zinc est de 45 mM. La solution est chauffée à 200 ° C. Le précurseur de phosphore est injecté lorsque cette température est atteinte. La réaction dure 1h à 200 ° C. La couleur est rouge foncée au début, puis un dépôt se forme.

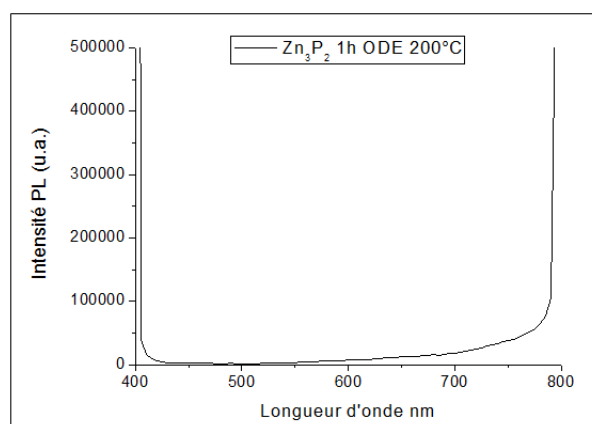


Figure IV.23 – Spectre de PL de NPs Zn_3P_2 synthétisées sans ajout de ligand supplémentaire dans l'ODE à 200 ° C

Le spectre d'absorption ne peut pas être obtenu sans changement d'aspect de la solution. Le spectre PL ne montre aucun pic caractéristique (fig. IV.23).

Les images MET montrent des objets de $2,5 \pm 0,8$ nm (fig. IV.24).

Malgré la présence de NPs de taille plus élevée que celles obtenues à 150 ° C, aucune réponse en PL n'est visible.

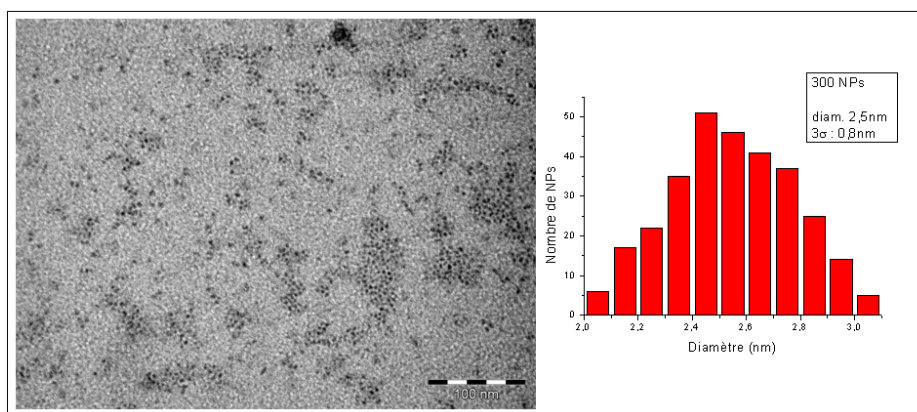


Figure IV.24 – Image MET des NPs Zn_3P_2 obtenues sans ajout de ligands dans l'ODE après 1h à 200 °C

IV.C.1.2 Synthèse dans l'octadécène à 300 °C

La synthèse est à nouveau réalisée, mais à 300 °C. Au bout d'1h, la solution présente un dépôt marron.

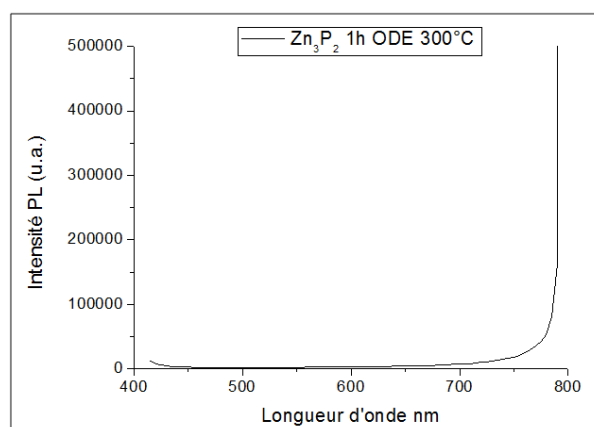


Figure IV.25 – Spectre de PL de NPs Zn_3P_2 synthétisées sans ajout de ligand dans l'ODE à 300 °C

Le spectre d'absorption ne peut pas être obtenu sans changement d'aspect de la solution. Le spectre PL (fig. IV.25) ne montre aucun pic caractéristique.

La synthèse à 150 ° dans le mésitylène semble donc plus adaptée que la réaction à des plus hautes températures dans l'ODE pour synthétiser des NPs stabilisées et qui présentent une luminescence.

IV.C.2 Température et durée

IV.C.2.1 Synthèse dans le mésitylène à 150 ° C puis 160 ° C

La synthèse sans ajout de ligand supplémentaire dans le mésitylène est effectuée et est chauffée pendant 1h à 160 ° C, après les 2h à 150 ° C.

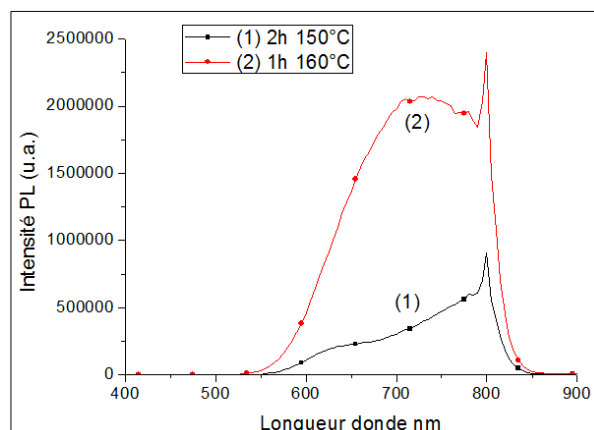


Figure IV.26 – Spectres de PL des NPs pour étudier l'influence de la température et du temps de réaction

Sur le spectre de PL (fig. IV.26), l'intensité du pic est plus élevée après 1h à 160 ° C. Cependant, les deux pics présents à 150 ° C ne forment plus qu'un pic très élargi.

L'évolution de la PL laisse supposer que des phénomènes de coalescence se produisent avec la durée et l'augmentation de la température de réaction.

IV.C.2.2 Synthèse dans le mésitylène à 150 ° C pendant 19h

Une nouvelle synthèse est effectuée et la réaction dure 19h à 150 ° C.

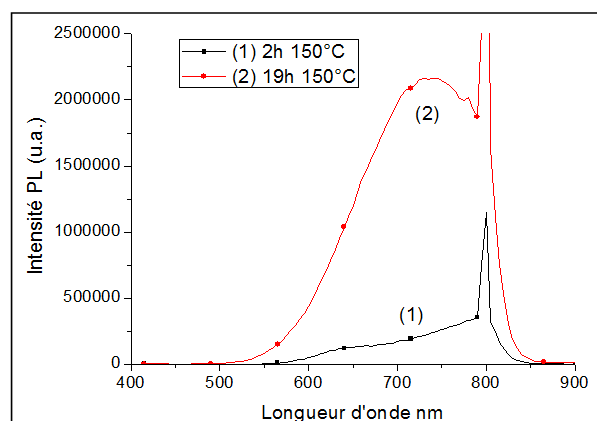


Figure IV.27 – Spectre PL des NPs de Zn_3P_2 synthétisées sur 19h

Sur le spectre de PL (fig. IV.27), l'intensité du pic est plus élevée à 19h de réaction qu'à 2h de

réaction. Mais la séparation entre les pics, visible à 2h de réaction, n'est plus présente à 19h.

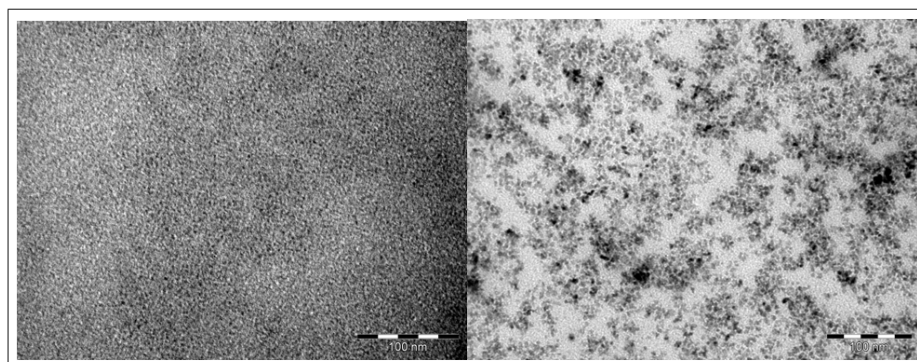


Figure IV.28 – Images MET des NPs de Zn_3P_2 à 2h et 19h de réaction

À 19h, les NPs sont visiblement plus grosses qu'à 2h de réaction (fig. IV.28). La distribution en taille n'est malheureusement pas possible à réaliser avec les clichés MET obtenus. À 2h de réaction, les NPs sont trop petites et à 19h, les NPs sont trop agglomérées pour discerner leur limite.

Au cours du temps ou avec une température de réaction plus élevée, il est notable que des phénomènes de coalescence ont lieu. Ils se traduisent sur la PL par un élargissement du pic et en MET par des NPs plus grosses.

IV.C.3 Précurseur de zinc formé *in situ*

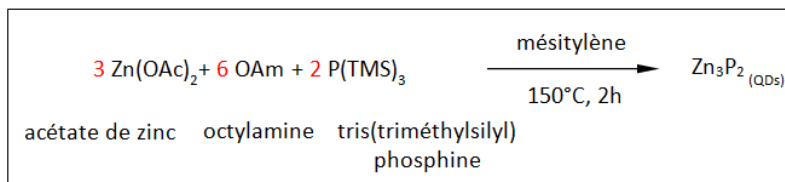


Figure IV.29 – Synthèse en présence d'acétate de zinc et d'octylamine

Pour éviter l'étape de synthèse du diacétate dioctylamine de zinc (Annexe E.2.2.1), la réaction est réalisée à partir de l'acétate de zinc et de l'octylamine (fig. IV.29). Le ratio $\text{Zn(OAc)}_2/\text{OAm}/\text{P(TMS)}_3$ est 3/6/2. La concentration de zinc est de 136 mM dans le mésitylène. La solution est chauffée à 150 °C. Le précurseur de phosphore est injecté à cette température. La réaction dure 2h à 150 °C.

Pour cette synthèse, la dilution entraîne aussi un changement de couleur du rouge vers le jaune, l'absorption n'est pas mesurable. Les deux pics en PL sont présents à 630 nm et le deuxième se situe entre 775 et 805 nm en dessous de l'harmonique du pic d'excitation (fig. IV.30).

Les pics obtenus en absorption et en PL correspondent à ce qui a été obtenu avec le diacétate

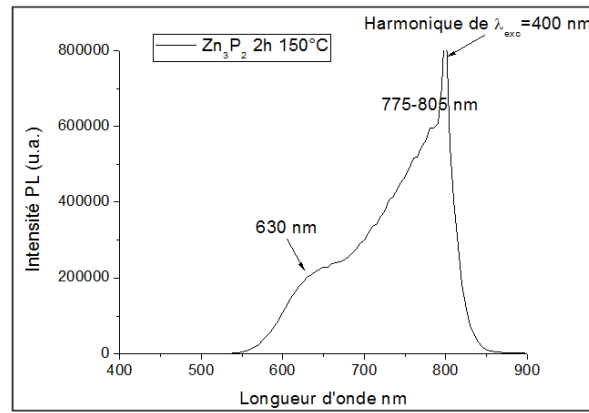


Figure IV.30 – Spectre de PL des NPs de Zn_3P_2 synthétisées en présence d'acétate de zinc et d'octylamine

dioctylamine de zinc. Il sera possible de poursuivre en utilisant directement l'acétate de zinc en présence d'octylamine.

IV.C.4 Ratio des précurseurs

Il est parfois présumé qu'un excès de métal dans la synthèse des NPs de phosphures métalliques permet d'obtenir une surface riche en métal favorable à la stabilisation des particules par des ligands [21]. Le ratio Zn/P qui était de 3/2 est augmenté à Zn/P : 4/2. La concentration de zinc est de 180 mM dans le mésitylène. La solution est chauffée à 150 °C. Le précurseur de phosphore est injecté à cette température. La réaction dure 2h à 150 °C.

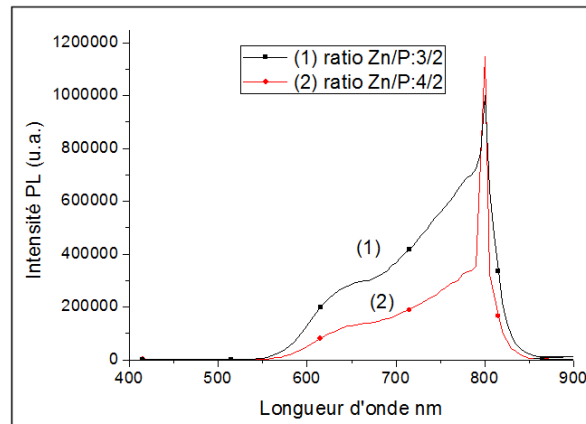


Figure IV.31 – Spectres PL des NPs de Zn_3P_2 synthétisées avec différents ratios

Pour cette synthèse, la dilution entraîne aussi un changement de couleur du rouge vers le jaune, l'absorption n'est pas mesurable. Sur le spectre de PL (fig. IV.31), le pic excitonique est moins bien défini pour le ratio Zn/P : 4/2 que Zn/P : 3/2 et l'intensité obtenue est plus faible.

IV.C.5 Synthèse sous dihydrogène et montée en température

La synthèse est effectuée à partir du précurseur de zinc $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2$ et du précurseur de phosphore, $\text{P}(\text{TMS})_3$ avec le ratio 3 pour 2. La concentration en zinc est de 136 mM dans le mésitylène. Après une mise sous vide partiel, la Fisher-Porter est pressurisée sous 2 bar d' H_2 pendant 10 min sous agitation. La solution est chauffée à 150 °C pendant 2h et à 230 °C pendant 2h. Les couleurs obtenues sont rouges sombres. La couleur est toutefois plus sombre après 2h à 230 °C. La couleur reste rouge dans le pilulier mis à l'air, contrairement à ce qui se passe pour les synthèses précédentes où la couleur devient blanche à l'air.

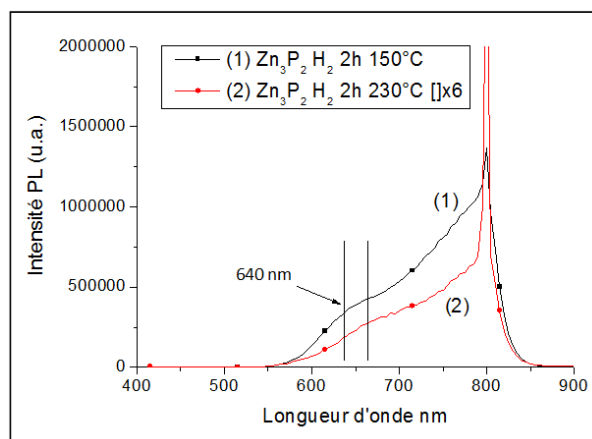


Figure IV.32 – Spectres PL des NPs de Zn_3P_2 synthétisées sous H_2 à 150 °C et à 230 °C

Le spectre de PL obtenu présente un pic à 640 nm après 2h à 150 °C et celui-ci se déplace vers les plus hautes longueurs d'onde après 2h supplémentaires à 230 °C. L'intensité du pic en PL est cependant plus faible à 230 °C (fig. IV.32).

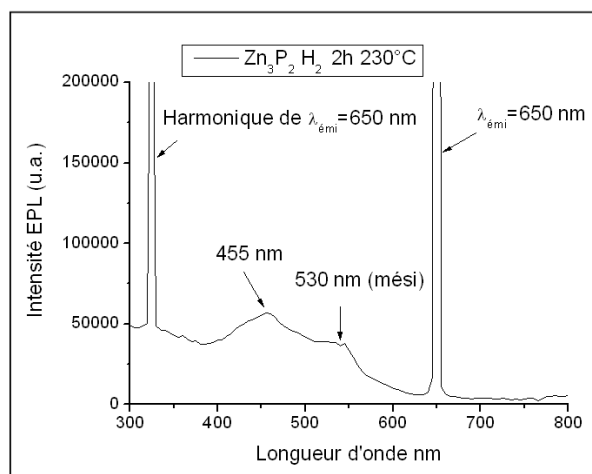


Figure IV.33 – Spectre d'excitation en photoluminescence (EPL) des NPs de Zn_3P_2 après 2h à 230 °C de réaction

Un spectre d'excitation a été effectué après 2h à 230°C , considérant que le pic excitonique se situe à 650 nm. Deux pics apparaissent à 455 nm et à 530 nm (fig. IV.33). Le pic à 455 nm correspond au pic d'absorption des NPs et celui à 530 nm correspond à celui du mésitylène.

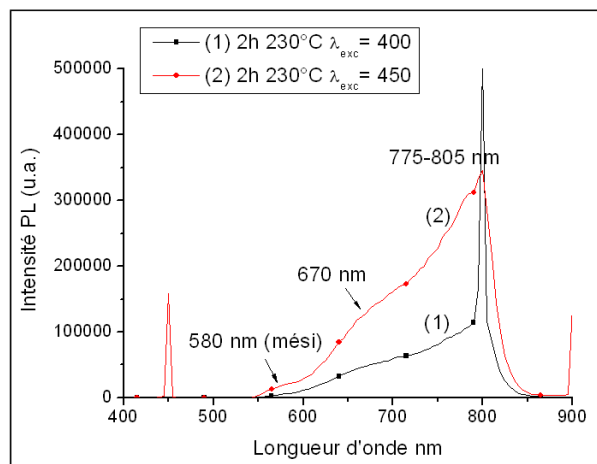


Figure IV.34 – Spectres de PL à différentes longueurs d'onde d'excitation des NPs de Zn_3P_2 après 2h à 230°C

Pour la réaction à 2h à 230°C , une comparaison est réalisée entre le spectre obtenu avec une excitation à 400 nm et celui excité à 450 nm (là où se situe le maximum d'absorption), la réponse en luminescence est plus intense pour une excitation à 450 nm. L'excitation à 450 nm fait ressortir un pic à 580 nm, un à 670 nm et un autre entre 775 et 805 nm (fig. IV.34). Le pic qui apparaît en PL à 580 nm correspond au mésitylène, car l'excitation (450 nm) se rapproche de l'absorption du mésitylène (530 nm). À 670 nm, apparaît le pic excitonique qui est décalé vers les plus hautes longueurs d'onde par rapport à une excitation à 400 nm. Entre 775 et 805 nm, le pic des défauts de surface est toujours présent. La perte d'intensité visible entre 150°C et 230°C (fig. IV.32) peut alors s'expliquer par le fait qu'exciter à 400 nm n'est pas optimal pour les NPs obtenues à 230°C .

Le déplacement de Stokes entre l'absorption et la luminescence est alors plus important que celui des NPs d'InP (50 nm). Pour M. Green et al., le déplacement de Stokes observé pour les NPs de Zn_3P_2 synthétisées en présence de TOPO est de 70 nm à 150°C et de 180 nm à 250°C [9]. L'explication proposée est l'existence des défauts à la surface de nature différente selon la température de la réaction.

Les images MET présentent des NPs de $3,4 \pm 0,9$ nm de diamètre à 2h de réaction à 230°C (fig. IV.35).

En résumé, sous H_2 , les NPs obtenues ont des diamètres plus élevés et semblent moins sensibles à l'oxygène (pas de changement de couleur).

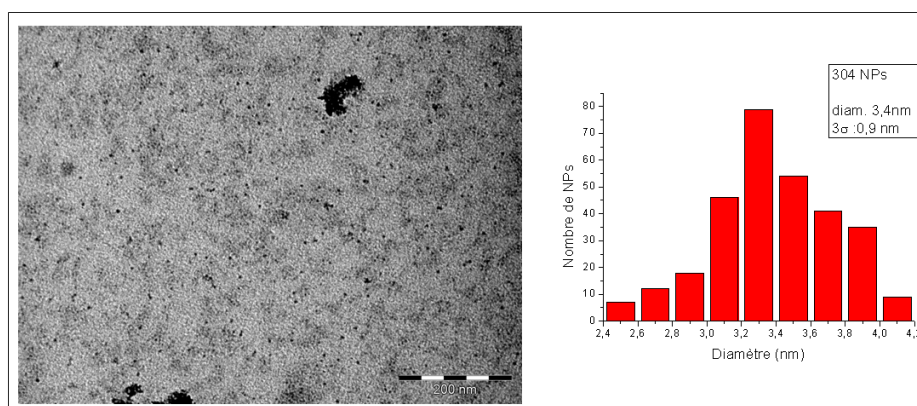


Figure IV.35 – Image MET des NPs de Zn_3P_2 synthétisées à 230 °C

IV.D Essais préliminaires de stabilisation et d'enrobage par ZnS

L'étude que nous venons de mener montre que nous pouvons synthétiser des NPs de Zn_3P_2 sous argon et sous H_2 . Dans les deux cas, en PL, le pic dû aux défauts de surface est prédominant, un enrobage est donc requis pour exacerber le pic excitonique. Dans le cas des NPs synthétisées sous argon, la stabilité est mal assurée, la couleur change lors de dilution ou de mise à l'air. C'est pourquoi nous avons réalisé une étude préliminaire sur deux approches de passivation/stabilisation de surface.

IV.D.1 Enrobage par une couche de ZnS

Malgré l'écart de maille important entre la structure blende ZnS et la structure tétragonale et cubique de Zn_3P_2 , Sun et al. ont montré qu'il est possible de réaliser un enrobage par ZnS . Effectivement, ils arrivent à enrober des nano-fils de Zn_3P_2 , obtenus par déposition phase vapeur catalysée en présence d'InP et de Zn, par une couche de ZnS réalisée en présence de soufre dans un tube de quartz sous pression de H_2 de 1 atm à 400 °C [22]. La structure cristalline qu'ils observent en XRD pour Zn_3P_2 est tétragonale et pour ZnS , c'est la structure wurtzite qui est hexagonale.

IV.D.1.1 Enrobage des NPs de Zn_3P_2 synthétisées sous argon

Les NPs de Zn_3P_2 sont synthétisées sous argon avec la réaction concentrée sans ajout de ligands supplémentaires suivant le ratio Zn/P de 3/2.

IV.D.1.1.1 Enrobage avec le diacétate dioctylamine de zinc et le sulfure d'éthylène à 150 °C dans le mésitylène

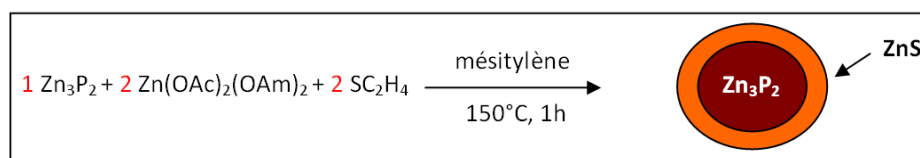


Figure IV.36 – Synthèse de la couche de ZnS avec la méthode mise en place pour InP/ZnS à 150°C

La méthode d'enrobage mise en place au chapitre III est utilisée (fig. IV.36). Le ratio $\text{Zn}_3\text{P}_2/\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2/\text{SC}_2\text{H}_4$ est 1/2/2. La concentration en NPs de Zn_3P_2 est de 30 mM dans le mésitylène. La solution est chauffée à 150°C . Le diacétate dioctylamine de zinc en solution est injecté et, 10 min après, la solution de sulfure d'éthylène l'est aussi. La réaction dure 1h à 150°C .

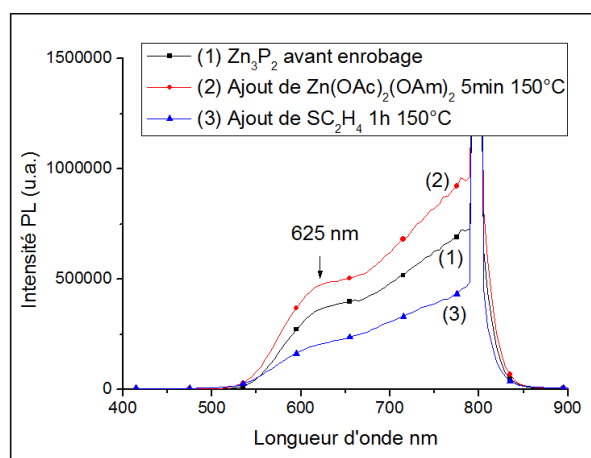


Figure IV.37 – Spectres de PL des NPs de Zn_3P_2 lors de l'enrobage

En présence de $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2$, il est possible de voir en PL que les intensités des deux pics à 625 nm et entre 775 et 805 nm augmentent (fig. IV.37) même si l'ajout de la solution de $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2$ entraîne une dilution de la concentration des NPs de Zn_3P_2 . Une fois que le SC_2H_4 est injecté, les deux pics perdent de leur intensité et la couleur de la solution change pour devenir jaune. Comme l'ajout de la solution de soufre entraîne une dilution (cause précédemment observé de déstabilisation), il n'est pas possible de conclure que c'est la présence de SC_2H_4 qui entraîne forcément une déstabilisation (perte de la couleur) des NPs de Zn_3P_2 .

Une autre méthode avec un seul ajout de SC_2H_4 est réalisée. Les mêmes NPs de Zn_3P_2 sont utilisées. La quantité de SC_2H_4 est plus faible que précédemment, le ratio $\text{Zn}_3\text{P}_2/\text{SC}_2\text{H}_4$ utilisé est 1/1. La dilution des NPs de Zn_3P_2 est moindre que pour la synthèse précédente (concentration initiale de Zn_3P_2 plus élevée et aucun ajout de solution de précurseur de zinc).

En 10 min, les pics disparaissent en PL (fig. IV.38). Il semble donc envisageable que la présence de SC_2H_4 déstabilise (perte de la couleur) les NPs de Zn_3P_2 .

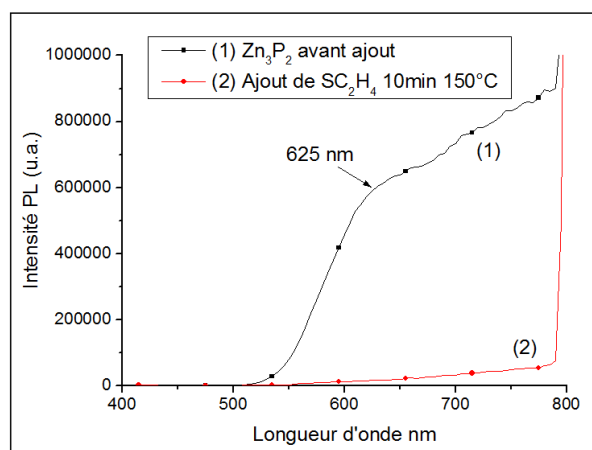


Figure IV.38 – Ajout de soufre sur la synthèse de Zn_3P_2

IV.D.1.1.2 Enrobage avec l'undécylénate de zinc et le soufre élémentaire à 220 ° C dans l'octadécène

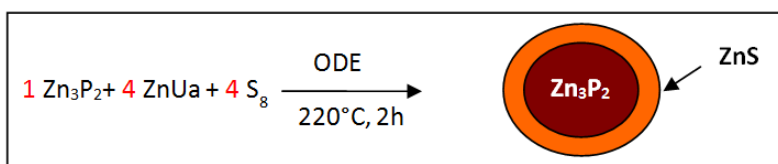


Figure IV.39 – Synthèse de la couche de ZnS avec la méthode mise en place pour InP/ZnS à 220 ° C

L'enrobage avec une couche de ZnS est réalisé dans l'ODE (fig. IV.39). Après synthèse des NPs de Zn_3P_2 qui sont obtenues de la réaction concentrée sans ajout de ligands supplémentaires avec le ratio Zn/P de 3/2, le mésitylène est évaporé sous vide pendant 1h à 70 ° C. L'ODE est ensuite additionné en BAG. Le ratio $\text{Zn}_3\text{P}_2/\text{ZnUa}/\text{S}_8$ est 1/4/4. La concentration de Zn_3P_2 est 24 mM dans l'ODE. La réaction est chauffée à 220 ° C. La solution ZnUa dans l'ODE est injectée et, 10 min après, c'est au tour de la la solution S_8/ODE et la réaction dure 2h. La solution devient jaune opaque.

Pour le spectre d'absorption (fig. IV.40), il est possible de réaliser un spectre sans dilution et aucun pic n'est présent. Sur le spectre de PL, il est possible de voir apparaître un pic à 470 nm, qui s'intensifie avec la durée de la réaction.

La réaction ne semble pas donner des NPs de Zn_3P_2 enrobées d'une couche de ZnS. Comme vu précédemment lors de l'ajout de l'AP dans la synthèse, il se pourrait que ce soit des NPs de ZnO qui se forment, mais la luminescence observée pourrait aussi provenir de la couche de ZnS. Cette luminescence à 470 nm a déjà été observée par P.T. Thuy et al. [23]. Elle provenait de la couche ZnS, mais cette luminescence apparaissait en plus de la luminescence du cœur des NPs d'InP. Ici,

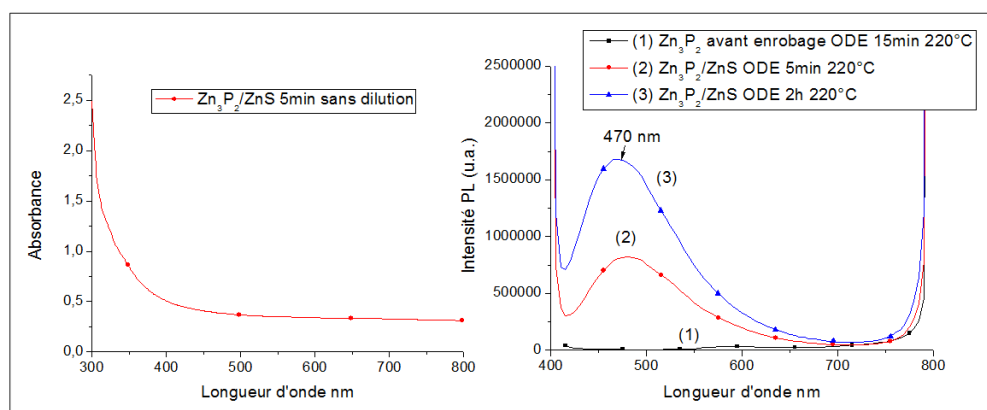


Figure IV.40 – Spectres d'absorption et de PL des NPs de Zn_3P_2 enrobées à base de ZnS à haute température

vu la couleur de la solution et l'absence de la luminescence du cœur des NPs de Zn_3P_2 , il est plus envisageable de penser à la formation de NPs de ZnO .

IV.D.1.2 Enrobage des NPs de Zn_3P_2 synthétisées sous dihydrogène

• Enrobage avec l'undécylénate de zinc et le soufre élémentaire sous dihydrogène à 240°C dans le mésitylène

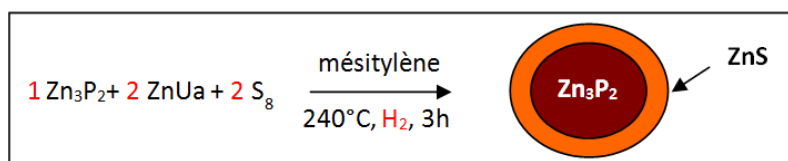


Figure IV.41 – Synthèse de l'enrobage ZnS sous H_2

Les NPs de Zn_3P_2 ont été synthétisées sous H_2 avec la réaction concentrée et le rapport Zn/P de $3/2$. Les NPs ont été chauffées 2h à 150°C et 2h à 230°C . Pour l'enrobage, le ratio $\text{Zn}_3\text{P}_2/\text{ZnUa}/\text{S}_8$ est $1/2/2$. La concentration de Zn_3P_2 est de $18,5\text{ mM}$ dans le mésitylène. Après une mise sous vide partiel, la Fisher-Porter est pressurisée sous 2 bar d' H_2 pendant 10 min sous agitation. La température est portée à 240°C et la réaction dure 3h (fig. IV.41). La couleur de la solution évolue peu lors de l'enrobage et après mise à l'air.

Après l'enrobage, la couleur de la solution est toujours la même. Les deux pics apparaissent à 475 nm et 575 nm sur les spectres de PL (fig. IV.42). Le pic des NPs avant enrobage, qui se situait à 660 nm , n'est plus présent. La mise à l'air pendant 12h ne change pas les valeurs des pics en PL (fig. IV.42). L'enrobage ne permet pas de faire ressortir le pic situé aux environs de 660 nm et le passage du pic excitonique de 660 nm à 575 nm suggère une réduction du cœur. Il se pourrait que l'on se situe dans le cas observé par P.T. Thuy et al., avec une luminescence produite par la

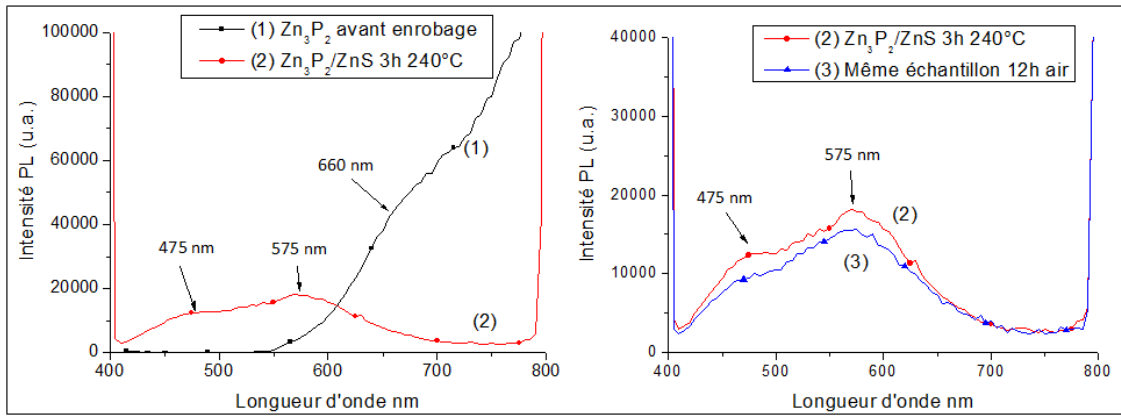


Figure IV.42 – Spectres de PL des NPs de Zn_3P_2 avant, après l'enrobage et après mise à l'air

couche ZnS qui entoure les NPs de Zn_3P_2 qui elles-mêmes présentent une luminescence [23].

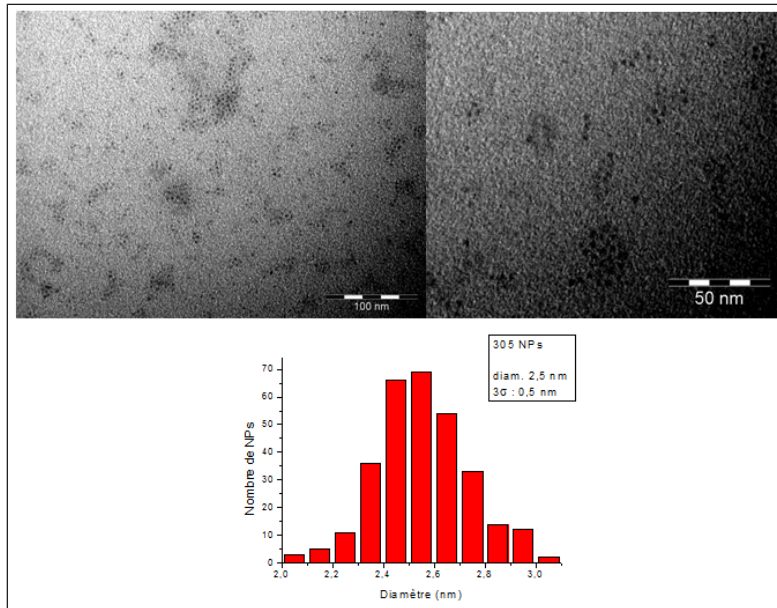


Figure IV.43 – Images MET des NPs de $\text{Zn}_3\text{P}_2/\text{ZnS}$ obtenues après enrobage

Les NPs enrobées observés en MET présentent un aspect sphérique et une taille de $2,5 \pm 0,5$ nm de diamètre (fig. IV.43). Avant enrobage, les images MET montraient des NPs de $3,4 \pm 0,9$ nm de diamètre à 2h de réaction à 230°C . La différence de taille explique l'évolution de la luminescence. Il faut toutefois prendre en compte la difficulté à déterminer les distributions de taille de ces NPs.

Ces premiers essais d'enrobage se sont donc révélés infructueux sur les NPs de Zn_3P_2 synthétisées sous argon. En ce qui concerne l'enrobage des NPs sous H_2 des expériences complémentaires devront être réalisées.

IV.D.2 Stabilisation par échange de ligand

Les échanges de ligand sont réalisés sur des NPs de Zn_3P_2 synthétisées sous argon.

IV.D.2.1 Ajout d'acide palmitique

Il a été observé que, lorsque 10 mg d'AP sont ajoutés en BAG dans 1 mL de solution de NPs de Zn_3P_2 synthétisées de manière concentrée avec le ratio Zn/P de 3/2 (cf. IV.B.0.7), la couleur évolue et devient blanche, outre le fait que la solution devient opaque. L'AP ne permet pas de stabiliser les NPs de Zn_3P_2 .

IV.D.2.2 Ajout d'oxyde de trioctylphosphine

Lorsque l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) est ajouté en BAG dans la solution de NPs de Zn_3P_2 , aucune perte de couleur n'est observable, alors que ce n'est pas le cas pour l'ajout d'AP en BAG après synthèse.

Pour les trois réactions suivantes, les NPs de Zn_3P_2 utilisées proviennent de la même synthèse concentrée dans le mésitylène à 150 ° C en présence de $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, OAm et $\text{P}(\text{TMS})_3$ avec un rapport $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{OAm}/\text{P}$ de 4/8/2 (cf. IV.C.4).

IV.D.2.2.1 Ajout de 55 équivalents d'oxyde de trioctylphosphine

55 équivalents sont ajoutés par rapport à la quantité de Zn_3P_2 . La solution reste rouge et colloïdale en BAG. La couleur rouge est encore présente après 1h de chauffage à 150 ° C. Le premier prélèvement est effectué à 3h de réaction et le deuxième à 20h de réaction.

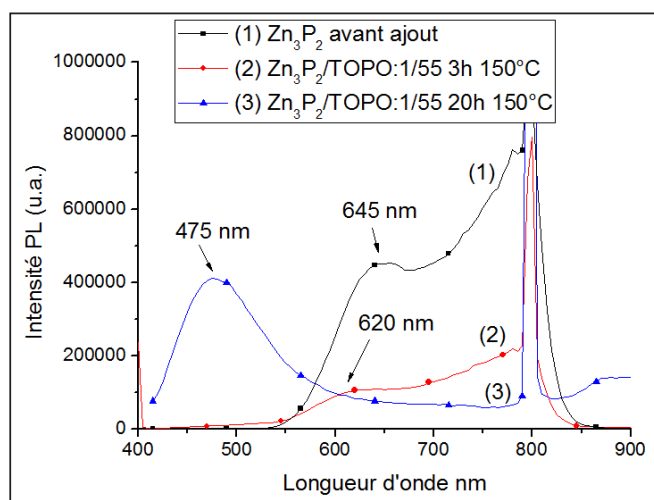


Figure IV.44 – Spectres de PL des NPs de Zn_3P_2 avec un ajout de TOPO conséquent

Le pic à 3h a perdu de son intensité. Après 20h, un pic apparaît à 475 nm (fig. IV.44). À 475 nm, le pic est caractéristique d'une structure ZnO .

Avec une quantité élevée et un temps de réaction long, la présence de TOPO semble engendrer une oxydation des NPs de Zn_3P_2 . Il serait alors intéressant d'essayer de trouver le bon dosage (en diminuant les quantités et le temps de réaction) pour permettre la stabilisation des NPs de Zn_3P_2 avec TOPO.

IV.D.2.2.2 Ajout de 6 équivalents d'oxyde de trioctylphosphine

• Échange de ligand pendant 1h

L'ajout de TOPO est réalisé en BAG avec un ratio $\text{Zn}_3\text{P}_2/\text{TOPO}$ de 6. La réaction est chauffée à 150 °C. Le prélèvement est effectué à 1h de réaction.

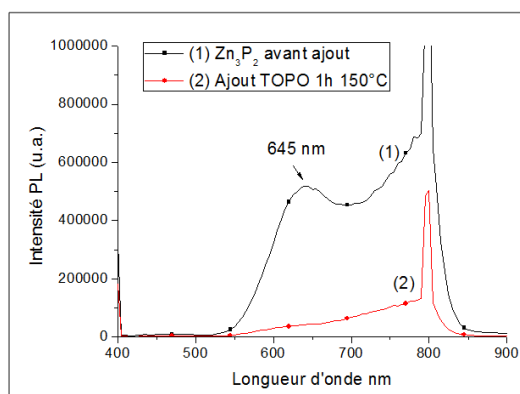


Figure IV.45 – Spectres de PL des NPs de Zn_3P_2 avec ajout de six équivalents de TOPO à 1h de réaction

Après 1h de réaction le pic perd de son intensité (fig. IV.45).

• Échange de ligand pendant 5 min

Un nouvel essai est réalisé sur des NPs de Zn_3P_2 avec un ajout de TOPO additionné en BAG avec un ratio $\text{Zn}_3\text{P}_2/\text{TOPO}$ de 6. La réaction est chauffée à 150 °C. Mais ici, le prélèvement est effectué 5 min après. La cuve est ensuite laissée à l'air pendant 36h.

Les spectres d'absorption ne sont pas possibles à réaliser car la dilution entraîne un changement de la couleur de rouge à jaune malgré la présence de TOPO.

Les spectres d'excitation en PL sont effectués pour cette réaction (fig. IV.46). Il est possible d'observer la présence du pic d'absorption à 450 nm avant ajout de TOPO et à 440 nm après ajout de TOPO correspondant à la longueur d'émission de 630 nm.

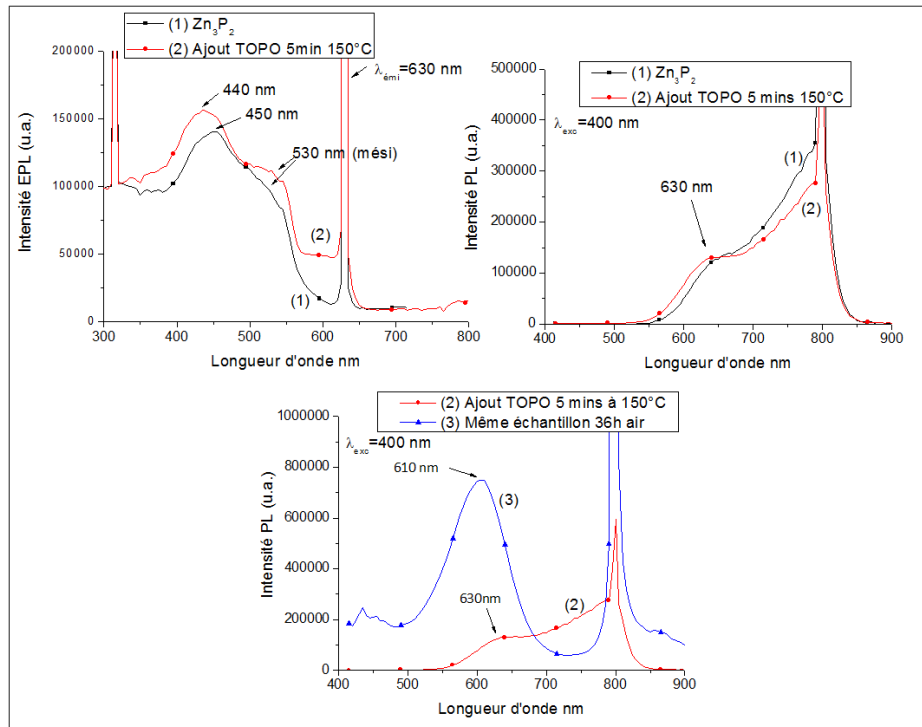


Figure IV.46 – Spectres d'excitation et d'émission de PL des NPs de Zn_3P_2 après 5 min d'ajout de TOPO à 150 °C et après 36h à l'air

Pour cet échantillon prélevé à 5 min de réaction, la luminescence a légèrement évolué. Le pic à 630 nm est plus marqué avec une diminution d'intensité du pic des défauts de surface entre 775 et 805 nm. Après 36h à l'air, un pic à 610 nm est nettement exacerbé, avec une largeur à mi-hauteur large (90 nm) (fig. IV.46).

TOPO peut se lier aux liaisons pendantes du phosphore qui sont le principal facteur des défauts de surface [24]. Dans ce conditions, l'exposition à l'air permet une passivation de la surface.

Un enrobage a été réalisé après cet ajout de TOPO sous argon avec le diacétate dioctylamine de zinc et le sulfure d'éthylène à 150 °C. Les deux pics disparaissent comme ce qui a été observé précédemment pour l'enrobage sans ajout de TOPO. Ainsi, il ne semble toutefois pas possible dans ces conditions d'enrober ces NPs.

IV.E Conclusion

Dans ce chapitre, une voie a été ouverte vers de nouveaux protocoles de synthèse de NPs de Zn_3P_2 à partir de diacétate dioctylamine de zinc et de tris(triméthylsilyl)phosphine en solution à des températures inférieures à 250 °C.

Dans une première approche, nous avons montré la formation de NPs de Zn_3P_2 à 150 °C sous

atmosphère d'argon. Ce protocole permet d'obtenir des NPs cristallines (structure cubique ou tétragonale), d'un diamètre moyen de $1,5 \pm 0,4$ nm, dont le maximum de luminescence excitonique se situe vers 630 nm (dans le pied de bande du pic large dû aux états de surface). La caractérisation par XPS et RMN en phase solide confirme la composition d'un cœur de Zn_3P_2 qui est très faiblement oxydé en surface (moins de 5% des phosphores de surface sont oxydés). La caractérisation de la sphère de coordination montre une coordination de type bidentate pontant des carboxylates sur les NPs. La stabilité de ces objets en solution apparaît mal assurée. En effet, dilutions et/ou mise à l'air entraînent immédiatement un changement de couleur. Nous avons donc mené une étude préliminaire de passivation de surface dans l'objectif de stabiliser les solutions mais aussi d'exacerber le pic excitonique de PL. Une première stratégie d'enrobage par une couche de ZnS s'est révélée infructueuse, le protocole d'enrobage entraînant la dégradation du cœur de Zn_3P_2 . Une seconde approche, en réalisant un échange de ligand en fin de synthèse, s'est montrée plus encourageante puisqu'après ajout de TOPO et mise à l'air, le pic excitonique est clairement exacerbé à 610 nm et les états de surface sont passivés. Toutefois la largeur à mi-hauteur reste importante (90 nm) et un travail de caractérisation plus poussé reste à réaliser.

Dans une seconde approche, le même protocole de synthèse a été réalisé sous atmosphère de dihydrogène. La caractérisation des propriétés optiques en PL est proche de celle obtenue lors de la synthèse sous argon, toutefois on observe une différence notable en termes de stabilité. La solution est stable à l'air et à la dilution. Après une première étape de synthèse à 150°C , la température est élevée à 230°C ce qui permet de décaler le pic excitonique vers les plus hautes longueurs d'onde (670 nm). Les particules présentent alors un diamètre moyen de $3,4 \pm 0,9$ nm. Ces résultats sont très prometteurs et un protocole d'enrobage efficace devra être développé afin de passiver les défauts de surface.

Bibliographie

- [1] Fairweather-Tait, S., and Hurell, R., *Nutrition Research Reviews* **9**, 295 (1996).
- [2] Kirchmann, H., and Pettersson, S., *Fertilizer Research* **40**, 149 (1995).
- [3] Alfantazi, A., and Moskalyk, R., *Minerals Engineering* **16**, 687 (2003).
- [4] Hermann, A., *Solar Energy Materials and Solar Cells* **82**, 241 (2004).
- [5] Shen, G., Chen, P.-C., Bando, Y., Golberg, D., and Zhou, C., *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 16405 (2008).
- [6] Yang, R., Chueh, Y., Morber, J. R., Snyder, R., Chou, L., and Wang, Z., *Nano Letters* **7**, 269 (2007).
- [7] Weller, H., Fojtik, A., and Henglein, A., *Chemical Physics Letters* **117**, 485 (1985).
- [8] Buhro, W. E., *Polyhedron* **13**, 1131 (1994).
- [9] Green, M., and O'Brien, P., *Chemistry of Materials* **13**, 4500 (2001).
- [10] Lubner, E. J., Mobarok, M. H., and Buriak, J. M., *ACS Nano* **7**, 8136 (2013).
- [11] Ojo, W. S., Xu, S., Delpech, F., Nayral, C., and Chaudret, B., *Angewandte Chemie International Edition* **51**, 738 (2012).
- [12] Henkes, A. E., and Schaak, R. E., *Chemistry of Materials* **19**, 4234 (2007).
- [13] Murray, C., Norris, D. J., and Bawendi, M. G., *Journal of the American Chemical Society* **115**, 8706 (1993).
- [14] Micic, O. I., Curtis, C. J., Jones, K. M., Sprague, J. R., and Nozik, A. J., *The Journal of Physical Chemistry* **98**, 4966 (1994).
- [15] Madler, L., Stark, W. J., and Pratsinis, S. E., *Journal of Applied Physics* **92**, 6537 (2002).
- [16] Singh, L. R., Ningthoujam, R., and Singh, S. D., *Journal of Alloys and Compounds* **487**, 466 (2009).
- [17] Hartmann, L., Kumar, A., Welker, M., Fiore, A., Julien-Rabant, C., Gromova, M., Bardet, M., Reiss, P., Baxter, P. N., Chandezon, F., and Pansu, R. B., *ACS Nano* **6**, 9033 (2012).
- [18] Rykl, D., and Bauer, J., *Kristall und Technik* **3**, 361 (1968).
- [19] Guo, L., Cheng, J., Li, X.-Y., Yan, Y., Yang, S., Yang, C., Wang, J., and Ge, W., *Materials Science and Engineering C* **16**, 123 (2001).
- [20] Ye, B. H., Li, X. Y., Williams, I. D., and Chen, X.-M., *Inorganic Chemistry* **41**, 6426 (2002).
- [21] Moreels, I., Fritzinger, B., Martins, J. C., and Hens, Z., *Journal of the American Chemical Society* **130**, 15081 (2008).
- [22] Sun, T., Wu, P., Guo, Z., Dai, Y., Meng, H., Fang, X., Shi, Z., L.Dai, and Qin, G., *Physics Letters A* **375**, 2118 (2011).
- [23] Thuy, P. T., Thuy, U. T. D., Chi, T. T. K., Phuong, L. Q., Liem, N. Q., Li, L., and Reiss, P., *Journal of Physics : Conference Series* **187**, 012014 (2009).
- [24] Talapin, D. V., Rogach, A. L., Mekis, I., Haubold, S., Kornowski, A., Haase, M., and Weller, H., *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **202**, 145 (2002).

Conclusion générale

Le travail effectué au cours de cette thèse est centré sur la synthèse de nanoparticules de deux phosphures métalliques : le phosphure d'indium InP et de zinc Zn_3P_2 . Le choix de ces matériaux a été motivé d'une part, par la faible toxicité intrinsèque de ses éléments constitutifs et d'autre part, par la large fenêtre de longueurs d'onde accessible ouvrant la voie à des applications dans les domaines de l'énergie, de l'optoélectronique et de la biologie. En effet, InP et Zn_3P_2 possèdent un gap comparable (1,35 et 1,4 eV) qui permet via le contrôle de taille des nanocristaux, de balayer toute la gamme de longueurs d'onde du visible et d'atteindre le proche infrarouge. Deux objectifs principaux ont focalisé nos efforts : le développement de voies de synthèse inédites et la compréhension des mécanismes à l'échelle moléculaire avec pour perspective, la synthèse contrôlée de nanocristaux d'InP et de Zn_3P_2 .

Après un chapitre bibliographique introductif, le travail présenté dans le deuxième chapitre offre un panorama complet sur la structure, la composition, la chimie de surface et la sphère de coordination des nanoparticules d'InP et d'InP/ZnS synthétisées à partir des carboxylates d'indium à haute température (280 °C). En combinant des techniques spectroscopiques variées (IR, XPS et RMN multinoyaux - ^1H , ^{13}C et ^{31}P - en solution et en phase solide), une description détaillée du cœur inorganique, de la coquille et de la sphère de coordination a pu être apportée. Ainsi, les nanoparticules d'InP sont composées d'un cœur cristallin et d'une enveloppe amorphe composée d'oxydes mixtes, comprenant InPO_x ($x=3,4$), InOOH et/ou $\text{In}(\text{OH})_3$ et In_2O_3 . La formation de cette couche superficielle d'oxydes mixtes est une conséquence directe de l'utilisation des ligands carboxylates : au cours de la formation des nanocristaux, ils se condensent (réaction de décarboxylation) conduisant à la mise en place de conditions oxydantes. Il est très probable que ce phénomène soit à l'origine de l'oxydation de la surface et donc de l'inhibition de croissance du cœur d'InP, typiquement rencontrée dans ces synthèses. L'enrobage réalisé à 220 °C avec l'undécylénate de zinc et le soufre élémentaire conduit à une oxydation supplémentaire du cœur d'InP, la coquille de ZnS venant ensuite croître sans diffusion significative des éléments (absence de liaisons

In-S et Zn-O) sur la couche amorphe d'oxydes mixtes. Cette oxydation supplémentaire provient vraisemblablement d'une réaction secondaire entre le soufre et l'octadécène qui génère des acides carboxyliques subissant à leur tour un processus de décarboxylation. Enfin, que ce soit dans le cas des nanocristaux d'InP ou des nanoparticules cœur/coquille InP/ZnS, des ligands palmitates, coordonnés à la surface par des modes bidentate chélatant et bidentate chélatant-pontant, assurent la solubilité et la stabilité en milieu apolaire.

Le travail présenté dans le troisième chapitre est le développement d'une nouvelle voie de synthèse de nanocristaux d'InP à une température modérée (150 ° C) mettant en jeu un amidinate d'indium, le tris(N,N'-diisopropylacétamidine) d'indium. La faible énergie des liaisons In-N de ce complexe par rapport aux liaisons In-O des carboxylates d'indium permet de s'affranchir de l'utilisation l'octadécène (souvent difficile à éliminer de la sphère de coordination des NPs) et de diminuer significativement la température de la synthèse (150 ° C). Cette nouvelle approche permet d'éviter les phénomènes de couplage décarboxylant des carboxylates, cause de conditions oxydantes dans les synthèses classiques à base de carboxylates d'indium. Toutefois, la caractérisation des NPs formées en présence d'acide palmitique et d'hexadécylamine comme ligands montre ici encore une oxydation notable de la surface. L'analyse par RMN du milieu réactionnel a permis de mettre en évidence la formation d'un amide (probablement par couplage des ligands acide palmitique et hexadécylamine), induisant des conditions propices à l'oxydation des NPs. Une étude systématique de l'influence de ces ligands et de leur ratio respectifs dans la synthèse a été menée et montre que limiter l'oxydation de surface ne suffit pas à permettre la croissance des NPs d'InP. En effet, d'autres paramètres interdépendants comme les cinétiques de décomposition, la réactivité des précurseurs ou les possibles effets "template" des ligands jouent un rôle important. Parallèlement, une voie de synthèse sous une atmosphère réductrice d'H₂ a été explorée et conduit à des résultats préliminaires très prometteurs : des nanoparticules de 3,4±0,4 nm présentant un taux d'oxyde de surface très faible (environ 4%) et une surface compatible avec la croissance d'une coquille de ZnS sont ainsi obtenus. Les propriétés optiques résultantes de ces nano-objets enrobés sont un pic excitonique à 630 nm avec un rendement quantique d'environ 20%.

Dans le dernier chapitre (chapitre IV), une nouvelle voie de synthèse en solution de nanoparticules de Zn₃P₂ a été développée à partir de diacétate dioctylamine de zinc et de tris(triméthylsilyl) phosphine à des températures inférieures à 250 ° C. Dans une première approche, nous avons montré la formation à 150 ° C de NPs cristallines de Zn₃P₂ d'un diamètre moyen de 1,5±0,4 nm émettant vers 630 nm (dans le pied de bande du pic large dû aux états de surface). Toutefois, la stabilité

de ces objets en solution se révèle très limitée puisque les dilutions et/ou mise à l'air entraînent immédiatement un changement de couleur et une dégradation de la solution. Fort des résultats prometteurs obtenus dans le chapitre III avec l'amidinate d'indium, l'utilisation d'une atmosphère réductrice d' H_2 a également été exploitée dans le contexte de la synthèse de NCx de Zn_3P_2 . A $150^\circ C$, les propriétés de PL sont similaires à celles obtenues lors de la synthèse sous argon, mais de façon surprenante, les solutions sont stables à l'air et à la dilution. Par ailleurs, après une première étape de synthèse à $150^\circ C$, lorsque la température est élevée à $230^\circ C$, les particules obtenues présentent alors un diamètre moyen de $3,4 \pm 0,9$ nm et le pic excitonique de luminescence se décale vers les plus hautes longueurs d'onde (670 nm).

Parmi les travaux réalisés au cours de cette thèse, les résultats préliminaires obtenus dans les deux derniers chapitres avec l'utilisation du dihydrogène nous semblent les plus prometteurs à plusieurs titres :

- la stabilité à l'air et la stabilité colloïdale des NPs de Zn_3P_2 conservée même lors de la dilution : ces deux aspects semblent relever de la chimie de surface qui au premier abord semble identique puisque les mêmes ligands sont utilisés dans les deux cas.
- les tailles obtenues sous H_2 que ce soit pour Zn_3P_2 ou pour InP sont significativement plus élevées que celles des NPs préparées sous argon tout en conservant les autres paramètres constants.

Ainsi dans la continuité des essais engagés, une étude de l'influence des divers paramètres, et en particulier de la pression d' H_2 appliquée sera engagée afin d'examiner les répercussions sur les caractéristiques des NPs. Ce travail passera également par une étude mécanistique afin d'identifier et de rationaliser le rôle exact d' H_2 .

Partie expérimentale

Sommaire

A	Généralités	186
A.1	Conditionnement de la verrerie	186
A.2	Origine des réactifs de synthèse	186
A.2.1	Solvants	186
A.2.2	Précurseurs inorganiques	187
A.2.3	Produits organiques	187
B	Techniques de caractérisation	188
B.1	Microscopie électronique à transmission	188
B.1.1	Appareillage	188
B.1.2	Préparation des échantillons	188
B.2	Diffraction des rayons X	188
B.3	Spectroscopie photo-électronique X (XPS)	188
B.4	Mesures optiques	189
B.4.1	Spectroscopie d'absorption	189
B.4.2	Spectroscopie de photoluminescence	189
B.5	Résonance magnétique nucléaire	190
B.5.1	En phase liquide	190
B.5.2	En phase solide	190
B.6	Infrarouge	191
C	Détermination du diamètre des nanoparticules et dispersion en taille	191
C.1	Extrapolation du pic excitonique	191
C.2	Statistiques en microscopie électronique à transmission	192
D	Expériences du chapitre II : Synthèse de nanoparticules d'InP et d'InP/ZnS à partir des carboxylates d'indium	192
D.1	Synthèse de nanoparticules d'InP à partir des carboxylates d'indium dans l'octadécène	192
D.1.1	Synthèse du cœur InP	192
D.1.2	lavage des nanoparticules d'InP	193
D.2	Synthèse des objets cœur/coquille InP/ZnS	193
D.2.1	Calcul des quantités de matière pour les enrobages	194
D.2.2	Effet de l'enrobage par ZnS	196
D.2.3	Effet du précurseur de zinc	196
D.2.4	Effet des acides carboxyliques	196

E	Expériences du chapitre III : Synthèse de nanoparticules d'InP et d'InP/ZnS à partir d'amidinate d'indium	196
E.1	Système à partir d'amidinate d'indium/acide palmitique/ hexadécylamine : 1/3/1	196
E.1.1	Synthèse et caractérisations des nanoparticules d'InP	196
E.2	Étude de l'enrobage par ZnS	197
E.2.1	Enrobage à partir d'undécylénate de zinc et du soufre élémentaire	197
E.2.1.1	Enrobage dans le mésitylène à 150 ° C	197
E.2.1.2	Enrobage dans l'octadécène à 150 ° C et 200 ° C	197
E.2.2	Enrobage à partir du diacétate dioctylamine de zinc et du sulfure d'éthylène	198
E.2.2.1	Synthèse du diacétate dioctylamine de zinc	198
E.2.2.2	Solution de sulfure d'éthylène	199
E.2.2.3	Enrobage dans le toluène à 30 ° C des nanoparticules synthétisées à partir d'amidinate d'indium	199
E.2.2.4	Enrobage dans le toluène à 30 ° C des nanoparticules synthétisées à partir des carboxylates d'indium	199
E.2.2.5	Enrobage dans le toluène à 90 ° C des nanoparticules synthétisées à partir d'amidinate d'indium	200
E.2.2.6	Enrobage dans le mésitylène à 150 ° C des nanoparticules synthétisées à partir d'amidinate d'indium	200
E.2.3	Optimisation de l'enrobage à partir du diacétate dioctylamine de zinc et du sulfure d'éthylène dans le mésitylène à 150 ° C	201
E.3	Étude des ratios des ligands	201
E.3.1	Système à partir d'amidinate d'indium/acide palmitique/ hexadécylamine : 1/0/3	201
E.3.1.1	Influence de la concentration en phosphore	201
E.3.1.2	Caractérisation des espèces en solution avant injection de phosphore	203
E.3.1.3	Enrobage avec le diacétate dioctylamine de zinc et de sulfure d'éthylène dans le mésitylène à 30 min	203
E.3.1.4	Ajout d'acide palmitique, neuf équivalents par rapport à l'indium de départ (concentration en phosphore de 10 mM)	204
E.3.1.5	Ajout d'acide palmitique, un équivalent par rapport à l'indium de départ (concentration en phosphore de 30 mM) et enrobage	204
E.3.1.6	Essai de croissance	205
E.3.1.7	Ratio des précurseurs d'indium et de phosphore : In/P de 1/1	205
E.3.2	Système à partir d'amidinate d'indium/acide palmitique/ hexadécylamine : 1/1/3	206
E.3.2.1	Synthèse des nanoparticules d'InP	206
E.3.2.2	Enrobage avec le diacétate dioctylamine de zinc et de sulfure d'éthylène dans le mésitylène à 150 ° C	206
E.3.2.3	Enrobage avec l'undécylénate de zinc et le soufre élémentaire dans l'octadécène à 220 ° C	206

E.3.3	Système à partir d'amidinate d'indium/acide palmitique/ hexadécylamine : 1/2/2	207
E.3.3.1	Synthèse des nanoparticules d'InP	207
E.3.3.2	Enrobage à partir du diacétate dioctylamine de zinc et de sulfure d'éthylène dans le mésitylène à 150 ° C	207
E.3.3.3	Enrobage à partir de l'undécylénate de zinc et du soufre élémentaire dans l'octadécène à 150 ° C et à 220 ° C . .	208
E.3.3.4	Ajout d'acide palmitique en fin de réaction de la synthèse In/AP/HDA/P de 1/2/2/0,5	208
E.4	Synthèses sous dihydrogène : Système à partir d'amidinate d'indium/acide palmitique/hexadécylamine : 1/3/1	209
E.4.1	Synthèse sous dihydrogène à 150 ° C	209
E.4.1.1	Synthèse des NPs d'InP	209
E.4.1.2	Enrobage avec l'undécylénate de zinc et le soufre élémentaire dans le mésitylène sous dihydrogène à 150 ° C et 230 ° C	209
E.4.2	Synthèse sous dihydrogène à 230 ° C	209
E.4.2.1	Synthèse des nanoparticules d'InP	209
E.4.2.2	Enrobage avec l'undécylénate de zinc et le soufre élémentaire dans le mésitylène à 240 ° C	210
E.4.3	Rôle du dihydrogène	210
E.4.3.1	Synthèse des nanoparticules d'InP	210
E.4.3.2	Enrobage avec l'undécylénate de zinc et le soufre élémentaire dans le mésitylène à 240 ° C en absence d'hydrogène	211
E.4.4	Essai de croissance sous dihydrogène	211
E.4.5	Étude du système de ligands	211
E.4.5.1	Essai avec l'hexadécylamine sans acide palmitique . . .	211
E.4.5.2	Essai avec l'acide palmitique sans hexadécylamine à 150 ° C	212
E.4.5.3	Enrobage à partir de l'undécylénate de zinc et du soufre élémentaire à 150 ° C et 230 ° C	212
F	Expérience du Chapitre IV : Synthèse de nanoparticules semi-conductrices de Zn₃P₂	213
F.1	Synthèses préliminaires	213
F.1.1	Synthèse en présence de trioctylphosphine	213
F.1.2	Synthèse en présence d'acide palmitique	213
F.1.3	Synthèse en présence d'acide palmitique et d'hexadécylamine . .	213
F.2	Synthèse sans ajout de ligand supplémentaire	214
F.3	Essais préliminaires de stabilisation et d'enrobage par du sulfure de zinc .	215
F.3.1	Enrobage avec le diacétate dioctylamine de zinc et du sulfure d'éthylène à 150 ° C dans le mésitylène	215
F.3.2	Effet du soufre	215
F.3.3	Enrobage avec l'undécylénate de zinc et le soufre élémentaire à 220 ° C dans l'octadécène	215
F.3.4	Enrobage avec l'undécylénate de zinc et le soufre élémentaire sous dihydrogène à 240 ° C dans le mésitylène	216

F.4	Stabilisation par échange de ligands	216
F.4.1	Ajout d'acide palmitique	216
F.4.2	Ajout de 55 équivalents d'oxyde de trioctylphosphine	216
F.4.3	Ajout de 6 équivalents d'oxyde de trioctylphosphine pendant 1h	217
F.4.4	Ajout de 6 équivalents d'oxyde de trioctylphosphine pendant 5 min et enrobage	217
Bibliographie		218

A Généralités

Les nanoparticules synthétisées au cours de cette thèse sont sensibles à l'air et à l'eau. Pour prévenir toute trace d'eau ou d'oxygène, la verrerie est préalablement conditionnée et les réactifs, éventuellement dégazés, sont stockés en boîte à gants (BAG). Les mélanges et pesées des produits ont été effectués en BAG. Les réactions et traitements éventuels (purification, lavage etc...) ont été menés sous atmosphère de gaz inerte (argon) à l'aide de rampe vide/argon et en BAG. L'argon est commercialisé par Linde et il est utilisé sans purification préalable dans les circuits de rampe à vide mais est purifié par passage au travers d'un piège à tamis moléculaire, puis d'un piège au charbon actif en BAG.

A.1 Conditionnement de la verrerie

Les ballons tricolors, les tubes de Schlenk et les bouteilles de Fisher-Porter utilisés sont préalablement nettoyés dans un bain de base KOH (0,1 M), puis un bain d'acide HCl (0,1 M) afin d'éliminer toutes traces de pollutions métalliques ou organiques. Une fois rincés à l'eau et à l'éthanol, ils sont ensuite placés dans une étuve à 110 ° C.

A.2 Origine des réactifs de synthèse

A.2.1 Solvants

Les solvants sont prélevés d'un purificateur de solvants "PureSolv-MD (multiple Dispensing System)-7" de Innovative Technology. Grâce au passage du solvant à travers des colonnes contenant un desséchant, le système permet d'avoir des solvants anhydres. Ils sont ensuite dégazés par congélation et stockés en BAG ou dans le réfrigérateur sous argon.

Nom	Formule	Fournisseur	Pureté (%)	Téb(° C)	Tfus(° C)	Stockage
Octadéc-1-ène	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}=\text{CH}_2$	Aldrich	> 90	305	14-16	BAG
Mésitylène	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	Fluka	> 99	166	-45	BAG
Pentane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	VWR Prolabo	> 99	36	-130	Schlenk sous Ar
Acétone	$\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3$	VWR Prolabo	> 99	56	-95	Schlenk sous Ar
Éthanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	VWR Prolabo	> 99	79	-117	Schlenk sous Ar
Toluène	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$	Fisher Chemical	> 99	111	-93	BAG

Table 1 – Récapitulatif des différents solvants utilisés. Téb : température d'ébullition. Tfus : température de fusion, BAG : boîte à gants

A.2.2 Précurseurs inorganiques

Les sels métalliques sont utilisés sans purification et stockés en BAG sauf le sulfure d'éthylène qui est dégazé et conservé sous argon dans le réfrigérateur.

Élément	Nom	Formule	Fournisseur	Pureté(%)	M (g.mol ⁻¹)
In	Acétate d'indium (III)	$\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	Aldrich	99,9	191,95
	Tris(NN'-diisopropylacétamidinate) d'indium (III)	$\text{In}(\text{CH}_3\text{C}(\text{N}(\text{iPr}))_2)_3$	Nanomeps	> 99	538,52
Zn	Acétate de zinc (II)	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Aldrich	99,9	183,45
	Undécylénate de zinc (II)	$\text{Zn}(\text{CH}_2=(\text{CH}_2)_9\text{COO})_2$	Aldrich	98	431,92
P	Tris(triméthylsilyl)phosphine	$\text{P}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$	STREM	98	250,54
	Trioctylphosphine	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}$	Aldrich	99	370,6
	Oxyde de trioctylphosphine	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}=\text{O}$	Aldrich	99	386,6
S	Soufre élémentaire	S_8	Aldrich	99,98	32,06
	Sulfure d'éthylène	SC_2H_4	Aldrich	99	60,2

Table 2 – Sels métalliques d'indium, de zinc ainsi que précurseurs de soufre et de phosphore utilisés, M : masse molaire, iPr : isopropyl

A.2.3 Produits organiques

Les acides et amines sont utilisés sans purification et stockés en BAG.

Type	Nom	Formule	Fournisseur	Pureté%	M(g.mol ⁻¹)
Amine	Hexadécylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$	Fluka	> 98	241,46
	Octylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$	Aldrich	99	129
Acide carboxylique	Acide palmitique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Aldrich	> 99	256,42
amide	N-nonyldecanamide	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{NH}(\text{C}=\text{O})(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	Aldrich		297,5

Table 3 – Composés organiques, M : masse molaire

B Techniques de caractérisation

Toutes les étapes de préparation des échantillons et les caractérisations sont réalisées sous atmosphère contrôlée d'argon.

B.1 Microscopie électronique à transmission

B.1.1 Appareillage

Les microscopies ont été réalisées au service commun de microscopie TEMSCAN (service commun à l'UPS) qui est dirigé par Lucien Datas et Laurent Weingarten. Le microscope utilisé pour les caractérisations est le JEOL 1011. Ce dernier possède une tension accélératrice de 100 kV. La cathode utilisée est du tungstène. La résolution obtenue est de 0,45 nm.

B.1.2 Préparation des échantillons

4 gouttes de solution des NPs sont diluées dans 1 mL de toluène. 3 gouttes sont déposées en surface de la grille de cuivre face membrane de carbone. Les grilles sont tirées sous vide à l'aide d'une turbopompe (vide 2×10^{-5} mbar) pendant au moins 4h pour éliminer les espèces volatiles.

B.2 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre Empyrean Panalytical en utilisant la radiation $\text{Co K}\alpha$ (1,789 Å et 6,9 keV). Ce dernier est équipé d'un détecteur linéaire X'Célérator. La tension de travail est de 45 kV et le courant de 35 mA. La poudre est étalée sur une plaque de silicium ou mise entre deux feuilles de kapton en BAG (pour éviter l'oxydation).

B.3 Spectroscopie photo-électronique X (XPS)

Les échantillons sont caractérisés à l'aide d'un spectromètre KRATOS de modèle Axis Ultra 165 (l'analyseur hémisphérique présente un rayon de 165 nm). La radiation utilisée est $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu=1486,6$ eV). L'appareil est connecté à un sas d'introduction des échantillons sous atmosphère inerte (BAG). La surface analysée est de $300 \mu\text{m} \times 700 \mu\text{m}$. La pression dans la chambre est de 5×10^{-8} Pa. Pour l'orbitale $3d_{5/2}$ de l'argent, la largeur à mi-hauteur est maintenue à 0,58 eV lors de la mesure. La pass-energy (pas d'analyse) est de 20 eV. Celle-ci permet de sélectionner des électrons qui vont arriver jusqu'au détecteur selon leurs énergies. Plus celle-ci sera petite, plus la résolution sera grande mais en contrepartie plus le bruit sera présent. Concernant le traitement

des données, la calibration est réalisée sur l'orbitale 1s du C à 285 eV. Les pics sont analysés avec la ligne de base non linéaire de type Shirley. Puis la position et l'aire des pics sont décomposées avec des composantes mixtes avec 70% de gaussienne et 30% de lorentzienne. La quantification est réalisée à l'aide des facteurs de Scofield basés sur la capacité qu'a chaque élément d'émettre des électrons.

B.4 Mesures optiques

B.4.1 Spectroscopie d'absorption

Les spectres d'absorption ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à balayage Perkin Elmer lambda 35 dans des cuves UV hermétiques de 2 mm de trajet optique. La solution doit posséder une concentration ($Abs < 1$).

B.4.2 Spectroscopie de photoluminescence

Les spectres de photoluminescence ont été enregistrés dans des cuves UV de 2 mm de trajet optique. Un fluorimètre de marque PTI (Photon Technology International) avec une lampe Xénon (possibilité de varier la longueur d'excitation) est utilisé. Il existe deux détecteurs possibles : l'un pour une réponse en PL dans la gamme de l'IR (600-1500 nm) et l'autre dans la gamme UV (200-900 nm). Le logiciel pour contrôler les acquisitions est FELIXGx. Les spectres de PL présentés dans cette étude ont été édités à l'aide du logiciel ORIGIN 8.1.

Une sphère d'intégration est couplée avec l'appareil pour la mesure des rendements quantiques. L'intérieur de la sphère est revêtu d'une peinture de sulfate de baryum ($BaSO_4$) blanc qui possède un facteur de réflexion proche de 1 dans toutes les directions. Celle-ci est capable de récupérer l'information qui provient de tous les faisceaux optiques ressortant de la cuve et les données sont transportées dans une fibre optique jusqu'au détecteur. Cela permet de récupérer toute l'information lumineuse et donc d'obtenir un rendement quantique.

Les spectres d'excitation ont également été réalisés avec ce fluorimètre. Grâce à ceux-ci, il est possible d'avoir une idée de l'absorption des NPs pour une longueur d'onde d'émission donnée. Il faut alors connaître l'emplacement du pic excitonique (pic d'émission) qui est un paramètre à entrer dans le logiciel. Les spectres d'excitation obtenus sont différents des spectres d'absorption qui parcourent toute la gamme d'émission entre 300 et 900 nm. Cependant, cette mesure donne une idée sur l'emplacement du pic d'absorption de ces NPs. Pour cette mesure fine, il faut aussi

prendre en compte l'absorption à 530 nm du mésitylène seul.

B.5 Résonance magnétique nucléaire

Les solvants deutérés sont dégazés et utilisés sans purification particulière. Ils sont stockés en BAG.

B.5.1 En phase liquide

Les spectres de RMN 1D et 2D ^1H , ^{13}C ont été enregistrés par Yannick Coppel et Christian Bijani au Laboratoire de Chimie de Coordination sur un spectromètre Bruker Avance 500 équipé d'une sonde de gradient-Z inverse (TBI, BB). La gamme de concentrations en NPs utilisée, pour les dispersions dans 0,5 mL de chloroforme-d ou de toluène- d_8 , est comprise entre 1 et $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Tous les signaux ^1H et ^{13}C ont été attribués sur la base des déplacements chimiques, constantes de couplage spin-spin, multiplicité et intensités ainsi que par l'utilisation des techniques COSY ^1H - ^1H , HMQC ^1H - ^{13}C et HMBC ^1H - ^{13}C . Toutes les mesures de diffusion ont été réalisées à l'aide d'une séquence d'impulsions d'écho de gradient stimulé. La durée des gradients a été ajustée à 3 ms. L'intensité du gradient de champ a été calibrée par la mesure du coefficient de diffusion du signal résiduel de HOD dans un échantillon de D_2O (100%) à 298 K ($1,90 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$). Pour les expériences de RMN 2D de Diffusion Ordered Spectroscopy (DOSY), après transformation de Fourier et correction de la ligne de base, la dimension de diffusion a été transformée à l'aide du module DOSY du logiciel BRUKER TOPSPIN.

B.5.2 En phase solide

Les spectres de RMN MAS et/ou CP-MAS ^1H , ^{13}C , ^{31}P ont été enregistrés par Yannick Coppel au Laboratoire de Chimie de Coordination sur un spectromètre Bruker Avance 400 équipé d'une sonde de 4 mm. La rotation des échantillons, conditionnés dans des rotors de ZrO_2 , a été réalisée à une vitesse de 7 kHz à l'angle magique. Pour les expériences de simple impulsion MAS ^1H , ^{13}C , ^{31}P , un petit angle de basculement ($\sim 30^\circ$) a été utilisé avec des délais de recyclage de 5, 10 et 60 s respectivement. Les spectres de RMN CP-MAS ^{13}C et CP-MAS ^{31}P ont été enregistrés avec un délai de recyclage de 5 s et un temps de contact respectif de 2 et 3 ms. Toutes les expériences de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ont été réalisées avec un découplage à forte puissance des protons. Les spectres de RMN MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ont été déconvolués à l'aide du logiciel DMFIT [1].

B.6 Infrarouge

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre Nicolet 6700 FT-IR (à l'état solide ou liquide). La source IR est "EverGlo" qui va de 7400 cm^{-1} à 50 cm^{-1} , la lame séparatrice du faisceau est en CsI (iodure de Césium) qui permet d'aller de 6400 cm^{-1} à 200 cm^{-1} et le détecteur est un détecteur DTGS (sulfate de triglycine) qui permet d'aller de 4000 à 350 cm^{-1} . Le logiciel utilisé pour traiter les données est OMNIC.

C Détermination du diamètre des nanoparticules et dispersion en taille

Afin de déterminer les diamètres, deux méthodes ont été utilisées : l'utilisation du maximum de luminescence excitonique qui peut directement être relié à la taille et l'utilisation de mesures statistiques en microscopie électronique en transmission.

C.1 Extrapolation du pic excitonique

La longueur d'onde du pic excitonique (intensité maximale) peut être corrélée au diamètre moyen à l'aide de l'abaque (fig. 47) où la longueur d'onde est fonction du diamètre des NPs d'InP [2].

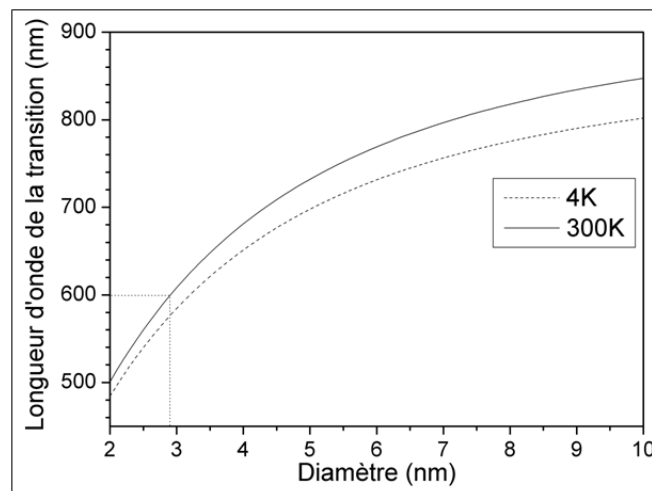


Figure 47 – Abaque de corrélation entre longueur d'onde d'émission et diamètre des nanoparticules [2]

En reportant la longueur d'onde de la transition excitonique sur ce graphe, il est possible d'extraire le diamètre moyen des NPs. La répartition en taille peut s'obtenir en extrayant du pic de PL, la largeur à mi-hauteur (LMH) et la largeur à la base du signal. La largeur à mi hauteur

est assimilée à la déviation standard (σ). Elle est alors notée diam.($\frac{1}{2}$ LMH) nm. La largeur à la base du signal est assimilée à la dispersion en taille totale (incluant 99% des NPs, ou 3σ). Elle est alors notée diam. $\pm \frac{1}{2}$ largeur_à_la_base_du_signal nm. Un exemple est donné dans la fig. 48.

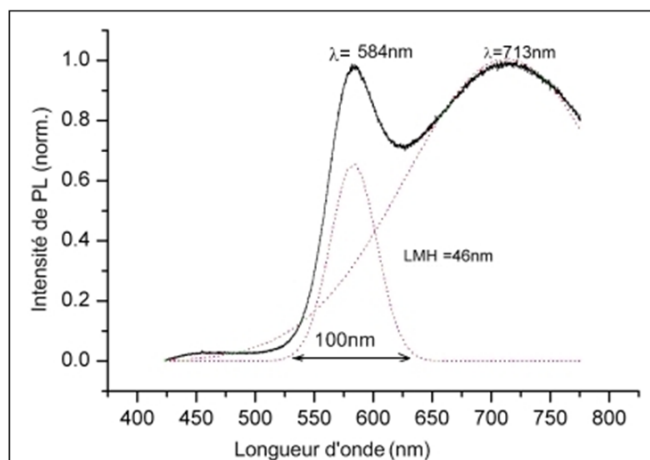


Figure 48 – Sur ce spectre, la largeur à la base du pic déconvolué est de 100 nm, ce qui représente ± 50 nm autour de 584 nm. Cette valeur reportée sur l'abaque (fig. 47) donne une valeur de ± 5 Å d'écart par rapport au diamètre de la nanoparticule qui est de 28 Å

Il est à noter que le diamètre extrapolé de la PL ne correspond pas forcément au diamètre mesuré avec les images MET mais plutôt au cœur cristallin (i.e. luminescent) du NC.

C.2 Statistiques en microscopie électronique à transmission

Les mesures de diamètre des NPs peuvent aussi être réalisées sur les images de MET. C'est une mesure statistique sur un minimum de 300 nano-objets à l'aide du logiciel IMAGE J. La moyenne et la déviation standard sont ensuite extraites de ces données par le logiciel ORIGIN 8.1.

D Expériences du chapitre II : Synthèse de nanoparticules d'InP et d'InP/ZnS à partir des carboxylates d'indium

D.1 Synthèse de nanoparticules d'InP à partir des carboxylates d'indium dans l'octadécène

D.1.1 Synthèse du cœur InP

Cette synthèse est celle décrite par Peng et al. en 2002 [3]. Dans la BAG, 204 mg d'In(OAc)₃ (0,7 mmol) et 539 mg d'AP (2,1 mmol) sont pesés dans des piluliers et sont additionnés dans

un ballon tricol de 100 mL. Dans chaque pilulier sont ajoutés 3 mL d'ODE et chaque solution est injectée dans le ballon. 30 mL d'ODE sont ajoutés au ballon. Le ballon est sorti de la BAG pour être mis sous argon grâce à la rampe. Un réfrigérant qui a été mis préalablement sous argon est raccordé au ballon. La solution est portée à 120 ° C sous pression réduite (100 mTorr) pendant 2h. Pendant ce temps, la solution de $\text{P}(\text{TMS})_3$ est préparée en BAG. 87,7 mg de $\text{P}(\text{TMS})_3$ pure (0,35 mmol) sont pesés dans un pilulier et 4 mL d'ODE sont ajoutés à ce pilulier. La solution est mise dans un tube de Schlenk, est sortie de BAG et mise sous argon. Après 2h à 120 ° C et sous pression réduite, le ballon est remis sous argon et la température est augmentée à 300 ° C. La solution de $\text{P}(\text{TMS})_3$ est injectée. La solution passe instantanément d'incolore à rouge sombre et la température chute à 280 ° C. La solution est maintenue sous agitation pendant 1h à cette dernière température. Après arrêt du chauffage, le système redescend progressivement à température ambiante.

D.1.2 lavage des nanoparticules d'InP

Le lavage est réalisé dans des tubes pour centrifugeuse adaptés (bouchon avec joint étanche) et les ajouts/éliminations de solvants sont réalisés sous atmosphère inerte. L'acétone, préalablement dégazé, est ajouté à la solution. L'équivalent volumique est 8 à 10 fois celui de l'ODE. La solution est redistribuée dans les six tubes pour centrifugeuse. Une première centrifugation est effectuée à 18000 tours/min pendant 10 min. Les NPs d'InP se déposent sous la forme d'une huile rouge visqueuse. Après élimination du surnageant, un minimum de toluène purifié (~ 1 mL/tube) est ajouté ainsi que 8 à 10 équivalents volumiques d'acétone. La solution se trouble. Elle est alors centrifugée à 18000 tours/min pendant 20 min. Les NPs précipitent sous la forme d'une pâte rouge sombre. Les étapes de lavage sont reproduites de 2 à 4 fois jusqu'à obtenir une poudre collante de NPs d'InP. Le produit est alors séché sous pression réduite pendant 4h puis conservé en BAG.

D.2 Synthèse des objets cœur/coquille InP/ZnS

Cette synthèse est une variante de la voie décrite par Peng et al. en 2007 [4]. Le stéarate de zinc est remplacé par l'undécylénate de zinc. Les quantités de précurseur de zinc et de soufre à ajouter sont calculées de façon à obtenir un nombre théorique de couches autour du cœur d'InP (cf. D.2.1) dont le diamètre est extrapolé de la PL (cf. C.1).

Dans la BAG, 10 mL de la solution de NPs d'InP non-isolées de 2,9 nm de diamètre sont ajoutés à un ballon tricol de 100 mL. La concentration d'InP est de 9 mM, le phosphore étant considéré comme le réactif limitant. 10 mL d'ODE sont ajoutés à la solution. Pour réaliser deux couches théoriques de coquille, 77,8 mg (0,18 mmol) d'undécylénate de zinc et 5,8 mg (0,18 mmol)

de soufre élémentaire sont additionnés chacun dans un tube de Schlenk de 20 mL avec 3 mL d'ODE pour chaque tube. Le tout est sorti de BAG et relié à la rampe sous argon. La solution de NPs d'InP est portée à 150 ° C. Les solutions de précurseurs de zinc et de soufre sont ajoutées séparément avec un intervalle de temps de 10 min. La solution de zinc est ajoutée avant la solution de soufre. (Rq : ces précurseurs sont insolubles à température ambiante, les solutions sont chauffées au décapeur thermique jusqu'à solubilisation complète). Le brut réactionnel est alors porté à 220 ° C et laissé 30 min à cette température. Une fois la solution revenue à température ambiante, un échantillon de 1 mL est prélevé et analysé par spectroscopie PL. Un deuxième ajout pour continuer l'enrobage est réalisé. 194,5 mg (0,45 mmol) d'undécylénate de zinc et 14,4 mg (0,45 mmol) de soufre élémentaire sont additionnés dans deux tubes de Schlenk de 20 mL avec 3 mL d'ODE pour chaque tube. Ces quantités correspondent à trois couches théoriques supplémentaires (pour un total de cinq couches). Les mêmes procédures d'injection et de cycles de température que pour le premier ajout sont suivies. Après 30 min à 220 ° C, la solution est refroidie à température ambiante et transférée en BAG.

La procédure de lavage de ces NPs d'InP/ZnS est la même que pour les NPs d'InP, le produit obtenu est orange.

D.2.1 Calcul des quantités de matière pour les enrobages

Plusieurs hypothèses de départ sont prises en compte pour le calcul :

- La réaction de synthèse d'InP est totale et a un rendement de 100% par rapport au phosphore.
- La quantité de monomères (un atome d'indium + un atome de phosphore) est égale à la quantité de phosphore de départ (réactif limitant).
- Toutes les nanoparticules d'InP sont sphériques et ont le même diamètre : celui extrapolé du maximum du signal excitonique en PL.
- La densité des nanoparticules ainsi que les paramètres de maille des alliages sont considérés identiques à ceux du massif.
- Calcul du volume occupé par n couches de coquille (V_{coq}) :

$$V_{coq}(nm^3) = \frac{4}{3}\pi \left[r_{NP} + n[r_{cation} + r_{anion}] \right]^3 - r_{NP}^3 \quad (1)$$

r_{NP} = rayon du cœur InP (extrapolé du maximum de PL) en nm.

$r_{cation} + r_{anion}$ = diamètre moyen en nm d'un atome de la coquille, que ce soit l'anion ou le

	InP	ZnS
Paramètre de maille a (pm)	586,9	540,9
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	145,8	97,5
Volume maille (a ³) (nm ³)	0,202	0,158
r(anion) (pm)	(P ³⁻) 212	(S ²⁻) 184
r(cation) = $a\sqrt{3}/4$ - r(anion) (pm)	42	50
Z (nombre d'atomes dans la maille, anion ou cation)	4	4
Densité (d) (g/cm ³)	4,81	4,09
Masse du monomère = m(anion) + m(cation) (g)	$2,42 \times 10^{-22}$	$1,62 \times 10^{-22}$
Compacité = Vol. occupé par ions / Vol. de la maille	0,796	0,673
Moyenne des rayons ioniques (r(anion) + r(cation))/2 (pm)	127	117

Table 4 – Quelques caractéristiques des solides cristallins InP, ZnS pour le calcul des quantités de matière utilisées pour l'enrobage

cation. Il représente l'épaisseur d'une couche de coquille.

n est le nombre de couches de la coquille.

- Calcul du nombre de monomères de coquille (Nb_{mon}) dans le volume de coquille d'une NP.

Le monomère représente le doublet d'éléments de la coquille anion-cation :

$$Nb_{mon} = \frac{d_{coq} \cdot V_{coq} \times 10^{-21}}{m_{mon}} \quad (2)$$

d_{coq} = densité du matériau constituant la coquille, en g.cm⁻³.

$V_{coq} \times 10^{-21}$ = volume occupé par n couches de coquille, en cm⁻³.

m_{mon} = masse du monomère, en g.

- Calcul du nombre de NPs à enrober (Nb_{NP}) :

$$Nb_{NP} = \frac{nP \cdot M_{InP}}{V_{NP} \cdot D_{NP}} \quad (3)$$

$nP \cdot M_{InP}$ = masse totale d'InP pur à enrober, en g. nP , nombre de mole de phosphore au départ, en mol. M_{InP} , la masse molaire d'InP

$V_{NP} \cdot D_{NP}$ = masse d'une NP d'InP avec V_{NP} le volume du cœur InP et D_{NP} la densité, en g.cm⁻³

- Calcul de la quantité molaire d'éléments de la coquille à ajouter (n_{mon}) :

$$n_{mon} = \frac{Nb_{NP}}{N_A} Nb_{mon} \quad (4)$$

N_A = nombre d'Avogadro, $6,02 \times 10^{23}$ mol⁻¹.

D.2.2 Effet de l'enrobage par ZnS

19 mL d'ODE sont ajoutés aux NPs d'InP lavées (cf. D.1.2) et la solution est injectée dans un ballon de 100 mL. L'enrobage du paragraphe D.2 est ensuite synthétisé. L'élimination de l'ODE s'effectue sous vide (0,13 mbar) à 170 ° C pendant 6h.

D.2.3 Effet du précurseur de zinc

Les NPs (cf. D.1.1) non-lavées sont enrobées comme décrit dans le paragraphe D.2 sauf que seul le précurseur de zinc est injecté. Les NPs sont ensuite lavées comme dans le paragraphe D.1.2.

D.2.4 Effet des acides carboxyliques

19 mL d'ODE sont ajoutés aux NPs d'InP lavées (cf. D.1.2) et la solution est injectée dans un ballon de 100 mL. À la place de l'enrobage par le sulfure de zinc, l'AP est ajouté dans les mêmes conditions que pour l'enrobage (cf. D.2) . L'ODE est ensuite éliminé sous vide (0,13 mbar) à 170 ° C pendant 6h.

E Expériences du chapitre III : Synthèse de nanoparticules d'InP et d'InP/ZnS à partir d'amidinate d'indium

E.1 Système à partir d'amidinate d'indium/acide palmitique/ hexadécylamine : 1/3/1

E.1.1 Synthèse et caractérisations des nanoparticules d'InP

Dans la BAG, 154,0 mg d'AP (0,6 mmol), 48,3 mg d'HDA (0,2 mmol) et 107,7 mg d'In(iPr₂Am)₃ (0,2 mmol) sont pesés dans des piluliers et sont additionnés dans un ballon tricol de 50 mL. Dans chaque pilulier sont ajoutés 2 mL de mésitylène et chaque solution est injectée dans le ballon. 2 mL de mésitylène sont ajoutés au ballon. 25 mg de P(TMS)₃ pure (0,1 mmol) sont pesés dans un pilulier et 2 mL de mésitylène sont ajoutés à ce pilulier. La solution est mise dans un tube de Schlenk. Le ballon et le tube de Schlenk sont sortis de BAG et mis sous argon grâce à la rampe. Un réfrigérant, qui a été mis préalablement sous argon, est raccordé au ballon. La solution est portée à 150 ° C puis la solution de P(TMS)₃ est injectée. La solution passe instantanément d'incolore à rouge. La solution est maintenue sous agitation pendant 24h à cette dernière température. Après

arrêt du chauffage, le système est laissé à refroidir à température ambiante. Les NPs sont séchées sous vide à 70 ° C pendant 1h, ce qui permet d'évaporer le mésitylène.

Le lavage est exceptionnellement réalisé pour les caractérisations d'XPS avec des ajouts successifs d'acétone et de toluène comme indiqué dans le paragraphe D.1.2. Lors des enrobages, les nanoparticules d'InP utilisées ne sont pas isolées de leur milieu de croissance.

E.2 Étude de l'enrobage par ZnS

E.2.1 Enrobage à partir d'undécylénate de zinc et du soufre élémentaire

E.2.1.1 Enrobage dans le mésitylène à 150 ° C

En BAG, 2 mL de solution de NPs (cf. E.1.1) de concentration initiale d'InP de 32 mM sont ajoutés dans un ballon tricol de 50 mL. Un ratio InP/ZnUa/S₈ de 1/4/4 est choisi (impossibilité d'extrapoler la taille des NPs sans pic en PL qui apparaît avant enrobage). 106 mg (0,25 mmol) d'undécylénate de zinc et 8,6 mg (0,25 mmol) de soufre élémentaire sont additionnés chacun dans un tube de Schlenk de 20 mL avec 1 mL de mésitylène dans chaque tube. La solution de NPs d'InP est portée à 150 ° C. Les solutions de précurseurs de zinc et de soufre sont ajoutées séparément avec un intervalle de temps de 10 min en commençant par le zinc. (Rq : ces précurseurs sont insolubles à température ambiante, les solutions sont chauffées au décapeur thermique jusqu'à solubilisation complète). La réaction est laissée 30 min à cette température. Une fois la solution ramenée à température ambiante, un échantillon de 1 mL est prélevé et analysé par PL. La solution est refroidie à température ambiante et transférée en BAG.

E.2.1.2 Enrobage dans l'octadécène à 150 ° C et 200 ° C

9 mL de la solution de NPs d'InP synthétisées à partir d'amidinate d'indium (cf. E.1.1) mais dans l'ODE sont ajoutés à un ballon tricol de 50 mL. La concentration initiale d'InP est de 10 mM. Pour réaliser deux couches théoriques de coquille, 77,8 mg (0,18 mmol) d'undécylénate de zinc et 5,8 mg (0,18 mmol) de soufre élémentaire sont additionnés chacun dans un tube de Schlenk de 20 mL avec 3 mL d'ODE dans chaque tube. La solution de NPs d'InP est portée à 150 ° C. Les solutions de précurseurs de zinc et de soufre sont ajoutées séparément avec un intervalle de temps de 10 min en commençant par le zinc. (Rq : ces précurseurs sont insolubles à température ambiante, les solutions sont chauffées au décapeur thermique jusqu'à solubilisation complète). La réaction est laissée 3h à cette température et ensuite montée à 200 ° C pendant 30 min. La solution est refroidie à température ambiante et transférée en BAG.

E.2.2 Enrobage à partir du diacétate dioctylamine de zinc et du sulfure d'éthylène

E.2.2.1 Synthèse du diacétate dioctylamine de zinc

En BAG, 1,00 g d'acétate de zinc (5,47 mmol) et 1,44 g d'OAm (11,2 mmol) sont pesés dans des piluliers et additionnés dans un ballon tricol de 50 mL. 3 mL de toluène sont ajoutés à chaque pilulier et chaque solution est introduite dans le ballon. 14 mL de toluène sont rajoutés au tricol. Le tricol est sorti de la BAG et est mis sous argon puis est raccordé à un réfrigérant qui a été mis au préalable sous argon. La solution est chauffée à 90 ° C pendant 2h. 20 mL de pentane dégazé sont ajoutés à la solution. La suspension est agitée pendant 15 min et laissée décantée pendant 1h, le précipité blanc se dépose au fond du ballon. La filtration du pentane s'effectue à l'aide d'une canule munie d'un papier filtre. Lorsque tout est filtré, le produit est mis sous vide pendant 1h. Le ballon est rentré en BAG. La masse obtenue est de 2,35 g (rendement de 100%). De plus, l'analyse élémentaire donne des taux en carbone, hydrogène et azote qui correspondent au produit attendu. Pour avoir une description du produit, des caractérisations RMN et IR ont été réalisées.

Caractérisation $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2$:

Analyse élémentaire :

Pourcentages théoriques : carbone : 54,6%, hydrogène : 9,6%, azote : 6,37%

Pourcentage expérimentaux : carbone : 53,8%, hydrogène : 9,7%, azote : 6,1%

RMN :

octylamine : $\text{C}_8\text{H}_3\text{-C}_7\text{H}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{-C}_5\text{H}_2\text{-C}_4\text{H}_2\text{-C}_3\text{H}_2\text{-C}_2\text{H}_2\text{-C}_1\text{H}_2\text{-NH}_2$

acétate : $\text{C}_A\text{H}_3\text{-C}_B\text{OO}^-$

RMN ^{13}C : $\delta 14$ (C_8H_3), $\delta 22,6\text{-}23$ ($\text{C}_7\text{H}_2, \text{C}_A\text{H}_3$), $\delta 26,6$ (C_3H_2), $\delta 29,1\text{-}29,2$ ($\text{C}_5\text{H}_2\text{-C}_4\text{H}_2$), $\delta 31,7\text{-}32,2$ (C_6H_2 et C_2H_2), $\delta 179,6$ (C_BOO^-)

RMN ^1H : $\delta 0,89$ (C_8H_3), $\delta 1,26$ ($\text{C}_7\text{H}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{-C}_5\text{H}_2\text{-C}_4\text{H}_2\text{-C}_3\text{H}_2$), $\delta 1,5$ (C_2H_2), $\delta 2$ (C_AH_3), $\delta 2,8$ (C_1H_2), $\delta 3$ (NH_2)

IR :

$3245\text{ cm}^{-1} - 3145\text{ cm}^{-1}$: $\nu_{\text{N-H}}$,

$2915\text{ cm}^{-1} - 2855\text{ cm}^{-1} : \nu_{\text{C-H}},$

$1642\text{ cm}^{-1} - 1600\text{ cm}^{-1} - 1574\text{ cm}^{-1} - 1430\text{ cm}^{-1} : \delta_{\text{N-H}}, \nu_{\text{COO}^-}$

E.2.2.2 Solution de sulfure d'éthylène

• Pour une solution de 0,2 M dans le mésitylène

8,54 g de mésitylène (9,88 mL) sont pesés en BAG et mis dans un rotaflow. Celui-ci est sorti de BAG et mis sous argon. 0,12 g de SC_2H_4 (2 mmol soit 0,12 mL) est pesé sous la sorbonne hors BAG dans un pilulier et la pesée sur la balance est réalisée bouchon fermé. La solution est injectée dans le rotaflow. Comme le sulfure d'éthylène était conservé sous air, la solution est dégazée trois fois. La concentration exacte est ensuite recalculée.

• Pour une solution de 0,2 M dans le toluène

8,56 g de toluène (9,88 mL) sont pesés en BAG et mis dans un rotaflow. Celui-ci est sorti de BAG et mis sous argon. 0,12 g de SC_2H_4 (2 mmol soit 0,12 mL) est pesé sous sorbonne hors BAG dans un pilulier et la pesée sur la balance est réalisée bouchon fermé. La solution est injectée dans le rotaflow. Comme le sulfure d'éthylène était conservé sous air, la solution est dégazée trois fois. La concentration exacte est ensuite recalculée.

E.2.2.3 Enrobage dans le toluène à 30 ° C des nanoparticules synthétisées à partir d'amidinate d'indium

En BAG, des NPs d'InP (cf. E.1.1) dispersées après séchage du mésitylène dans un volume de 5 mL de toluène sont introduites dans un ballon tricol de 50 mL. La concentration initiale d'InP est de 15 mM. Un ratio $\text{InP}/\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2/\text{SC}_2\text{H}_4$ de 1/2/2 est choisi (impossibilité d'extrapoler la taille des NPs sans pic en PL qui apparaît avant enrobage). 66,2 mg (0,15 mmol) de diacétate dioctylamine de zinc sont additionnés dans un tube de Schlenk de 20 mL et 2 mL sont ajoutés au tube de Schlenk. Le tout est sorti de la BAG pour être mis sous argon. Le réfrigérant mis préalablement sous argon est raccordé au ballon. Le rotaflow de la solution de sulfure d'éthylène est sorti du réfrigérateur et est mis sous argon. La solution de NPs est chauffée à 30 ° C. La solution du diacétate dioctylamine de zinc est injectée dans le ballon et 0,15 mmol (0,8 mL de la solution de SC_2H_4 /toluène de 0,2 M) est injecté 10 min après. La réaction est laissée 1h à cette température. La solution est ensuite transférée en BAG.

E.2.2.4 Enrobage dans le toluène à 30 ° C des nanoparticules synthétisées à partir des carboxylates d'indium

Les NPs lavées (cf. E.1.1) sont redistribuées dans 5 mL de toluène. La concentration initiale d'InP est de 5,4 mM. Le ratio $\text{InP}/\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2/\text{SC}_2\text{H}_4$ de 1/2/2 est choisi (impossibilité d'extrapoler la taille des NPs sans pic en PL qui apparaît avant enrobage). 24,2 mg (0,06 mmol) de diacétate dioctylamine de zinc sont additionnés dans un tube de Schlenk de 20 mL et 2 mL sont ajoutés au tube de Schlenk. Le tout est sorti de la BAG pour être mis sous argon. Le réfrigérant mis préalablement sous argon est raccordé au ballon. Le rotaflow de la solution de sulfure d'éthylène est sorti du réfrigérateur et est mis sous argon. La solution de NPs est chauffée à 30 ° C. La solution de diacétate dioctylamine de zinc est injectée dans le ballon et 0,06 mmol (0,6 mL de la solution de SC_2H_4 /toluène de 0,1 M) est injecté 10 min après. La réaction est laissée 1h à cette température. La solution est ensuite transférée en BAG.

E.2.2.5 Enrobage dans le toluène à 90 ° C des nanoparticules synthétisées à partir d'amidinate d'indium

En BAG, des NPs d'InP (cf. E.1.1) dispersées après séchage du mésitylène dans un volume de 5 mL de toluène sont mises dans un ballon tricol de 50 mL. La concentration initiale d'InP est de 9 mM. Un ratio $\text{InP}/\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2/\text{SC}_2\text{H}_4$ de 1/2/2 est choisi (impossibilité d'extrapoler la taille des NPs sans pic en PL qui apparaît avant enrobage). 39,7 mg (0,09 mmol) de diacétate dioctylamine de zinc sont additionnés dans un tube de Schlenk de 20 mL et 2 mL sont ajoutés au tube de Schlenk. Le tout est sorti de la BAG pour être mis sous argon. Le réfrigérant mis préalablement sous argon est raccordé au ballon. Le rotaflow de la solution de sulfure d'éthylène est sorti du réfrigérateur et est mis sous argon. La solution de NPs est chauffée à 30 ° C. La solution du diacétate dioctylamine de zinc est injectée dans le ballon et 0,09 mmol (0,9 mL de la solution de SC_2H_4 /toluène de 0,1 M) est injecté 10 min après. La réaction dure 1h à 30 ° C et la solution est chauffée à 90 ° C pendant 15 min.

E.2.2.6 Enrobage dans le mésitylène à 150 ° C des nanoparticules synthétisées à partir d'amidinate d'indium

En BAG, 3 mL de solution de NPs d'InP synthétisées à partir d'amidinate d'indium dans le mésitylène (cf. E.1.1) sont additionnés dans un ballon tricol de 50 mL. 2 mL de mésitylène sont ajoutés. La concentration initiale d'InP est alors de 15 mM. Un ratio $\text{InP}/\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2/\text{SC}_2\text{H}_4$ de 1/2/2 est choisi (impossibilité d'extrapoler la taille des NPs sans pic en PL qui apparaît avant enrobage). 66,2 mg (0,15 mmol) de diacétate dioctylamine de zinc sont additionnés dans un tube de Schlenk de 20 mL et 2 mL de mésitylène sont ajoutés ensuite. Le tout est sorti de la BAG pour être mis sous argon. Le réfrigérant mis préalablement sous argon est raccordé au ballon. Le rotaflow

de la solution de sulfure d'éthylène est sorti du réfrigérateur et mis sous argon. La solution de NPs est chauffée à 30 ° C. La solution de diacétate dioctylamine de zinc est injectée dans le ballon et 0,15 mmol (0,8 mL de la solution de SC₂H₄/mésitylène de 0,2 M) est injecté 10 min après. La réaction est laissée 1h à cette température et ensuite 1h à 150 ° C. La solution est refroidie et est transférée en BAG.

E.2.3 Optimisation de l'enrobage à partir du diacétate dioctylamine de zinc et du sulfure d'éthylène dans le mésitylène à 150 ° C

Paramètres variés	InP/ Zn(OAc) ₂ (OAm) ₂ / SC ₂ H ₄	Concentration initiale(mM)	Concentration finale(mM)	Température d'injection (° C)	Température de réaction (° C)	t(h)
Quantité de précurseurs	1/2/2	4,7	3	30	150	1
	1/2/2	3	2,1	30	150	1
	1/2/2	2,1	1,7	30	150	1
Quantité de précurseurs	1/2/2	4,1	2,4	30	150	2
	1/1/1	2,4	1,7	30	150	2
	1/1/1	1,7	1,3	30	150	2
température d'injection	1/3/3	4,1	2,4	30	150	22
température d'injection	1/3/3	4,1	2,4	150	150	22
durée et concentration	1/3/3	4,1	2,4	150	150	22
durée et concentration	1/3/3	4,1	1,3	150	150	30
durée et concentration	1/3/3	4,1	2,1	150	150	96
température de réaction	1/3/3	4,1	2,4	30	70	2
					90	2
					110	2
					130	3
					150	2
					160	2
optimisée	1/3/3	30	17	150	150	4

Table 5 – Différents paramètres variés pour l'optimisation de la réaction

E.3 Étude des ratios des ligands

E.3.1 Système à partir d'amidinate d'indium/acide palmitique/ hexadécylamine : 1/0/3

E.3.1.1 Influence de la concentration en phosphore

- Synthèse avec une concentration d'InP de 10 mM

Dans la BAG, 144,8 mg d'HDA (0,6 mmol) et 107,7 mg d' $\text{In}(\text{iPr}_2\text{Am})_3$ (0,2 mmol) sont pesés dans des piluliers et sont additionnés dans un ballon tricol de 50 mL. Dans chaque pilulier sont ajoutés 3 mL de mésitylène et chaque solution est injectée dans le ballon. 2 mL de mésitylène sont ajoutés au ballon. 25 mg de $\text{P}(\text{TMS})_3$ pure (0,1 mmol) sont pesés dans un pilulier et 2 mL de mésitylène sont ajoutés à ce pilulier. La solution est mise dans un tube de Schlenk. Le ballon et le tube de Schlenk sont sortis de la BAG pour être mis sous argon grâce à la rampe. Un réfrigérant qui a été mis préalablement sous argon est raccordé au ballon. La solution est portée à 150 ° C et la solution de $\text{P}(\text{TMS})_3$ est injectée. La solution reste blanche et met quelques heures (3-4h) à devenir rouge foncée. La solution est maintenue sous agitation pendant 24h à cette dernière température. Après arrêt du chauffage, le système est laissé à refroidir à température ambiante.

• Enrobage avec le diacétate dioctylamine de zinc et de sulfure d'éthylène dans le mésitylène à 150 ° C

En BAG, des NPs d'InP séchées sont dispersées dans 10 mL de mésitylène et sont additionnées dans un ballon tricol de 50 mL. La concentration en phosphore initiale est de 4,5 mM. Un ratio $\text{InP}/\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2/\text{SC}_2\text{H}_4$ de 1/2/2 est choisi. 39,7 mg (0,09 mmol) de diacétate dioctylamine de zinc sont additionnés dans un tube de Schlenk de 20 mL et 5 mL de mésitylène sont ajoutés au tube de Schlenk. Le tout est sorti de la BAG pour être mis sous argon. Le réfrigérant mis préalablement sous argon est raccordé au ballon. Le rotaflow de la solution de sulfure d'éthylène est sorti du réfrigérateur et est mis sous argon. La solution de NPs est chauffée à 30 ° C. La solution de zinc est injectée dans le ballon et 0,09 mmol (0,45 mL de la solution de SC_2H_4 /mésitylène de 0,2 M) est injecté 10 min après. La réaction est laissée 1h à 150 ° C. Un deuxième ajout est ensuite réalisé. Puis, la solution est refroidie à température ambiante et transférée en BAG.

• Enrobage à base d'undécylénate de zinc et de soufre élémentaire dans l'octadécène à 220 ° C

En BAG, des NPs d'InP séchées sont dispersées dans 10 mL d'ODE et sont mises dans un ballon tricol de 50 mL. La concentration initiale d'InP est de 9 mM. Un ratio $\text{InP}/\text{ZnUa}/\text{S}_8$ de 1/2/2 est choisi (impossibilité d'extrapoler la taille des NPs sans pic en PL qui apparaît avant enrobage). 77,8 mg (0,18 mmol) d'undécylénate de zinc et 5,8 mg (0,18 mmol) de soufre élémentaire sont additionnés chacun dans un tube de Schlenk de 20 mL avec 3 mL d'ODE pour chaque tube. La solution de NPs d'InP est portée à 150 ° C. Les solutions de précurseurs de zinc et de soufre sont ajoutées séparément avec un intervalle de temps de 10 min en commençant par le zinc. (Rq :

ces précurseurs sont insolubles à température ambiante, les solutions sont chauffées au décapeur thermique jusqu'à solubilisation complète). Le brut réactionnel est alors porté à 220 ° C et laissé 2h à cette température. Ensuite, la solution est refroidie à température ambiante et transférée en BAG.

• Synthèse avec une concentration d'InP de 30 mM

Dans la BAG, 217,4 mg d'HDA (0,9 mmol) et 161,6 mg d'In(iPr₂Am)₃ (0,3 mmol) sont pesés dans des piluliers et sont additionnés dans un ballon tricol de 50 mL. Dans chaque pilulier est ajouté 1 mL de mésitylène et chaque solution est injectée dans le ballon. 1 mL de mésitylène est ajouté au ballon. 37,6 mg de P(TMS)₃ pure (0,15 mmol) sont pesés dans un pilulier et 2 mL de mésitylène sont ajoutés à ce pilulier. La solution est mise dans un tube de Schlenk. Le ballon et le tube de Schlenk sont sortis de BAG pour être mis sous argon grâce à la rampe. Un réfrigérant qui a été mis préalablement sous argon est raccordé au ballon. La solution est portée à 150 ° C et la solution de P(TMS)₃ est injectée. La solution reste blanche et met quelques heures (1,5-2h) à devenir rouge foncé. La solution est maintenue sous agitation pendant 24h à cette dernière température. Après arrêt du chauffage, le système est laissé à refroidir à température ambiante.

E.3.1.2 Caractérisation des espèces en solution avant injection de phosphore

• Tube pour la caractérisation RMN In/HDA

16,0 mg d'In(iPr₂Am)₃ (0,03 mmol) et 21,7 mg d'HDA (0,09 mmol) sont pesés et 0,5 mL de toluène deutéré est ajouté au pilulier. La solution est transvasée dans un tube RMN. Le tube RMN est bien fermé et est sorti de BAG. Il est mis à chauffer à 150 ° C pendant 1h.

• Tube pour la caractérisation RMN In/AP/HDA

16,0 mg d'In(iPr₂Am)₃ (0,03 mmol), 7,2 mg d'HDA (0,03 mmol) et 23,0 mg d'AP (0,09 mmol) sont pesés et 0,5 mL de toluène deutéré est ajouté au pilulier. La solution est transvasée dans un tube RMN. Le tube RMN est bien fermé et est sorti de BAG. Il est mis à chauffer à 150 ° C pendant 1h.

E.3.1.3 Enrobage avec le diacétate dioctylamine de zinc et de sulfure d'éthylène dans le mésitylène à 30 min

Dans la BAG, 217,4 mg d'HDA (0,9 mmol) et 161,6 mg d'In(iPr₂Am)₃ (0,3 mmol) sont pesés dans des piluliers et sont additionnés dans un ballon tricol de 50 mL. Dans chaque pilulier est ajouté 1 mL de mésitylène et chaque solution est injectée dans le ballon. 1 mL de mésitylène est

ajouté au ballon. 37,6 mg de $\text{P}(\text{TMS})_3$ pure (0,15 mmol) sont pesés dans un pilulier et 2 mL de mésitylène sont ajoutés à ce pilulier. La solution est mise dans un tube de Schlenk. Le ballon et le tube de Schlenk sont sortis de BAG et mis sous argon grâce à la rampe. Un réfrigérant qui a été mis préalablement sous argon est raccordé au ballon. La solution est portée à 150 ° C et la solution de $\text{P}(\text{TMS})_3$ est injectée. Après prélèvements pour la PL, il reste 3 mL de solution dans le ballon. La concentration initiale d'InP est alors de 30 mM. Le ratio $\text{InP}/\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2/\text{SC}_2\text{H}_4$ de 1/3/3 est utilisé. 119,1 mg (0,27 mmol) de diacétate dioctylamine de zinc sont additionnés dans un tube de Schlenk de 20 mL et 2 mL sont ajoutés au tube de Schlenk. Le tout est sorti de la BAG pour être mis sous argon. Le réfrigérant mis préalablement sous argon, est raccordé au ballon. Le rotaflow de la solution de sulfure d'éthylène est sorti du réfrigérateur et est mis sous argon. La solution de NPs est chauffée à 30 ° C. La solution de zinc est injectée dans le ballon et 0,27 mmol (2,7 mL de la solution de SC_2H_4 /mésitylène de 0,1 M) est injecté 10 min après. La réaction est laissée 1h à 150 ° C. La solution est ensuite transférée en BAG.

E.3.1.4 Ajout d'acide palmitique, neuf équivalents par rapport à l'indium de départ (concentration en phosphore de 10 mM)

À la fin de la synthèse des NPs d'InP (24h), 9 équivalents d'AP par rapport à l'indium de départ sont ajoutés. Comme il y a eu des prélèvements pour les caractérisations entre temps, l'équivalence est rapportée à l'indium de départ. Dans la BAG, 462 mg d'AP (1,8 mmol) sont pesés dans un pilulier et 2 mL de mésitylène sont ajoutés au pilulier. Le tout est injecté dans un tube de Schlenk qui est sorti de la BAG et mis sous argon. La solution qui contient l'AP est injectée à 150 ° C dans la solution des NPs d'InP après chauffage au décapeur thermique. La couleur devient verte puis blanche.

E.3.1.5 Ajout d'acide palmitique, un équivalent par rapport à l'indium de départ (concentration en phosphore de 30 mM) et enrobage

À la fin de la synthèse des NPs d'InP, 1 équivalent d'AP par rapport à l'indium de départ est ajouté. Dans la BAG, 156 mg d'AP (0,6 mmol) sont pesés dans un pilulier et 2 mL de mésitylène sont ajoutés au pilulier. Le tout est injecté dans un tube de Schlenk qui est sorti de la BAG et mis sous argon. La solution d'AP est injectée à 150 ° C après chauffage au décapeur thermique. Un enrobage est ensuite réalisé sur ces NPs avec le diacétate dioctylamine de zinc et le sulfure d'éthylène avec un ratio $\text{InP}/\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2/\text{SC}_2\text{H}_4$ de 1/3/3 avec une concentration d'InP initiale de 10 mM dans 7 mL de mésitylène. 92,7 mg (0,21 mmol) de diacétate dioctylamine de zinc sont additionnés dans un tube de Schlenk de 20 mL et 5 mL de mésitylène sont ajoutés au tube de

Schlenk. Le tout est sorti de la BAG pour être mis sous argon. Le réfrigérant mis préalablement sous argon est raccordé au ballon. Le rotaflow de la solution de sulfure d'éthylène est sorti du réfrigérateur et est mis sous argon. La solution de NPs est chauffée à 150 ° C. La solution de zinc est injectée dans le ballon et 0,21 mmol (2,1 mL de la solution de SC_2H_4 /mésitylène de 0,1 M) est injecté 10 min après. La réaction est laissée 24h à 150 ° C.

E.3.1.6 Essai de croissance

Dans la BAG, 217,0 mg d'HDA (0,9 mmol) et 161,6 mg d' $\text{In}(\text{iPr}_2\text{Am})_3$ (0,3 mmol) sont pesés dans des piluliers et sont additionnés dans un ballon tricol de 50 mL. Dans chaque pilulier est ajouté 1 mL de mésitylène et chaque solution est injectée dans le ballon. 2 mL de mésitylène sont ajoutés au ballon. 37,6 mg de $\text{P}(\text{TMS})_3$ pure (0,15 mmol) sont pesés dans un pilulier et 1 mL de mésitylène est ajouté à ce pilulier. La solution est additionnée dans un tube de Schlenk. Par ailleurs, deux autres tubes de Schlenk sont préparés. 431 mg d' $\text{In}(\text{iPr}_2\text{Am})_3$ (0,8 mmol) sont pesés dans un pilulier et le produit est mis dans un tube de Schlenk. 3 mL de mésitylène sont ajoutés au pilulier et le tout est injecté dans un tube de Schlenk. 200,5 mg $\text{P}(\text{TMS})_3$ pure (0,8 mmol) sont pesés dans un pilulier et 3 mL de mésitylène sont ajoutés au pilulier et le tout est injecté dans un tube de Schlenk. Le ballon et les trois tubes de Schlenks sont sortis de BAG et mis sous argon grâce à la rampe. Un réfrigérant, qui a été mis préalablement sous argon, est raccordé au ballon. La solution est portée à 150 ° C et la première solution de $\text{P}(\text{TMS})_3$ est injectée. Au bout de 30 min, 0,5 mL de la solution d' $\text{In}(\text{iPr}_2\text{Am})_3$ /mésitylène est injecté et 1 min après 0,5 mL de la solution $\text{P}(\text{TMS})_3$ /mésitylène est injecté. Cet ajout est à nouveau effectué 5 fois. Au bout du sixième ajout, la couleur est rouge foncée. Un prélèvement pour les caractérisations PL est réalisé avant chaque nouvel ajout. Après le dernier ajout, la réaction est laissée 1h30 à 150 ° C. Après arrêt du chauffage, le système est laissé à refroidir à température ambiante.

E.3.1.7 Ratio des précurseurs d'indium et de phosphore : In/P de 1/1

Dans la BAG, 217,4 mg d'HDA (0,9 mmol) et 161,6 mg d' $\text{In}(\text{iPr}_2\text{Am})_3$ (0,3 mmol) sont pesés dans des piluliers et sont additionnés dans un ballon tricol de 50 mL. Dans chaque pilulier est ajouté 1 mL de mésitylène et chaque solution est injectée dans le ballon. 1 mL de mésitylène est ajouté au ballon. 75,2 mg de $\text{P}(\text{TMS})_3$ pure (0,3 mmol) sont pesés dans un pilulier et 2 mL de mésitylène sont ajoutés à ce pilulier. La solution est mise dans un tube de Schlenk. Le ballon et le tube de Schlenk sont sortis de BAG et mis sous argon grâce à la rampe. Un réfrigérant qui a été mis préalablement sous argon est raccordé au ballon. La solution est portée à 150 ° C et la solution de $\text{P}(\text{TMS})_3$ est injectée. La solution devient rouge noire au bout d'1h. La solution est maintenue

sous agitation pendant 24h à cette dernière température. Après arrêt du chauffage, le système est laissé à refroidir à température ambiante.

E.3.2 Système à partir d'amidinate d'indium/acide palmitique/ hexadécylamine : 1/1/3

E.3.2.1 Synthèse des nanoparticules d'InP

Dans la BAG, 51,3 mg d'AP (0,2 mmol) 144,9 mg d'HDA (0,6 mmol) et 107,7 mg d'In(iPr₂Am)₃ (0,2 mmol) sont pesés dans des piluliers et sont additionnés dans un ballon tricol de 50 mL. Dans chaque pilulier sont ajoutés 2 mL de mésitylène et chaque solution est injectée dans le ballon. 2 mL de mésitylène sont ajoutés au ballon. 25 mg de P(TMS)₃ pure (0,1 mmol) sont pesés dans un pilulier et 2 mL de mésitylène sont ajoutés à ce pilulier. La solution est mise dans un tube de Schlenk. Le ballon et le tube de Schlenk sont sortis de BAG et mis sous argon grâce à la rampe. Un réfrigérant qui a été mis préalablement sous argon est raccordé au ballon. La solution est portée à 150 ° C et la solution de P(TMS)₃ est injectée. La solution est maintenue sous agitation pendant 24h à cette dernière température. Après arrêt du chauffage, le système est laissé à refroidir à température ambiante.

E.3.2.2 Enrobage avec le diacétate dioctylamine de zinc et de sulfure d'éthylène dans le mésitylène à 150 ° C

En BAG, 3 mL de solution de NPs d'InP sont additionnés dans un ballon tricol de 50 mL. 5 mL de mésitylène sont ajoutés. La concentration initiale d'InP est de 4,1 mM. Un ratio InP/Zn(OAc)₂(OAm)₂/SC₂H₄ de 1/2/2 est choisi. 29 mg (0,066 mmol) de diacétate dioctylamine de zinc sont additionnés dans un tube de Schlenk de 20 mL et 5 mL sont ajoutés au tube de Schlenk. Le tout est sorti de la BAG pour être mis sous argon. Le réfrigérant mis préalablement sous argon est raccordé au ballon. Le rotaflow de la solution de sulfure d'éthylène est sorti du réfrigérateur et est mis sous argon. La solution de NPs est chauffée à 30 ° C. La solution de zinc est injectée dans le ballon et 0,066 mmol (0,66 mL de la solution de SC₂H₄/mésitylène de 0,1 M) est injecté 10 min après. La réaction est laissée 2h à 150 ° C. Ensuite, la solution est refroidie à température ambiante et transférée en BAG.

E.3.2.3 Enrobage avec l'undécylénate de zinc et le soufre élémentaire dans l'octadécène à 220 ° C

Les NPs sont séchées sous vide à 70 ° C pendant 1h. En BAG, des NPs d'InP séchées sont dispersées dans 13 mL d'ODE et sont mises dans un ballon tricol de 50 mL. La concentration initiale

d'InP est de 2,5 mM. Un ratio InP/ZnUa/S₈ de 1/5/5 est choisi (impossibilité d'extrapoler la taille des NPs sans pic en PL qui apparaît avant enrobage). 71,3 mg (0,165 mmol) d'undécylénate de zinc et 5,3 mg (0,165 mmol) de soufre élémentaire sont additionnés chacun dans un tube de Schlenk de 20 mL avec 3 mL d'ODE chacun. La solution de NPs d'InP est portée à 150 ° C. Les solutions de précurseurs de zinc et de soufre sont ajoutées séparément avec un intervalle de temps de 10 min en commençant par le zinc. (Rq : ces précurseurs sont insolubles à température ambiante, les solutions sont chauffées au décapeur thermique jusqu'à solubilisation complète). Le brut réactionnel est alors porté à 220 ° C et laissé 2h à cette température. Ensuite, la solution est refroidie à température ambiante et transférée en BAG.

E.3.3 Système à partir d'amidinate d'indium/acide palmitique/ hexadécylamine : 1/2/2

E.3.3.1 Synthèse des nanoparticules d'InP

Dans la BAG, 102,6 mg d'AP (0,4 mmol), 96,6 mg d'HDA (0,4 mmol) et 107,7 mg d'In(iPr₂Am)₃ (0,2 mmol) sont pesés dans des piluliers et sont additionnés dans un ballon tricol de 50 mL. Dans chaque pilulier sont ajoutés 2 mL de mésitylène et chaque solution est injectée dans le ballon. 2 mL de mésitylène sont ajoutés au ballon. 25 mg de P(TMS)₃ pure (0,1 mmol) sont pesés dans un pilulier et 2 mL de mésitylène sont ajoutés à ce pilulier. La solution est mise dans un tube de Schlenk. Le ballon et le tube de Schlenk sont sortis de BAG et mis sous argon grâce à la rampe. Un réfrigérant qui a été mis préalablement sous argon est raccordé au ballon. La solution est portée à 150 ° C et la solution de P(TMS)₃ est injectée. La solution est maintenue sous agitation pendant 24h à cette dernière température. Après arrêt du chauffage, le système est laissé à refroidir à température ambiante.

E.3.3.2 Enrobage à partir du diacétate dioctylamine de zinc et de sulfure d'éthylène dans le mésitylène à 150 ° C

En BAG, 3 mL de solution de NPs d'InP sont additionnés dans un ballon tricol de 50 mL. 5 mL de mésitylène sont ajoutés. La concentration initiale d'InP est donc de 4,1 mM. Un ratio InP/Zn(OAc)₂(OAm)₂/SC₂H₄ de 1/2/2 est choisi. 29,1 mg (0,066 mmol) de diacétate dioctylamine de zinc sont additionnés dans un tube de Schlenk de 20 mL et 5 mL sont ajoutés au tube de Schlenk. Le tout est sorti de la BAG pour être mis sous argon. Le réfrigérant mis préalablement sous argon est raccordé au ballon. Le rotaflow de la solution de sulfure d'éthylène est sorti du réfrigérateur et est mis sous argon. La solution de NPs est chauffée à 30 ° C. La solution du diacétate dioctylamine

zinc est injectée dans le ballon et 0,065 mmol (0,65 mL de la solution de SC_2H_4 /mésitylène de 0,1 M) est injecté 10 min après. La réaction est chauffée à 150 ° C et ensuite laissée 22h à 150 ° C. La solution est ensuite transférée en BAG.

E.3.3.3 Enrobage à partir de l'undécylénate de zinc et du soufre élémentaire dans l'octadécène à 150 ° C et à 220 ° C

En BAG, des NPs d'InP séchées sous vide à 70 ° C pendant 1h, sont dispersées dans 13 mL d'ODE. la solution est additionnée dans un ballon tricol de 50 mL. La concentration initiale d'InP est de 2,5 mM. Un ratio InP/ZnUa/S₈ de 1/4,5/4,5 est choisi. 64,8 mg (0,15 mmol) d'undécylénate de zinc et 4,8 mg (0,15 mmol) de soufre élémentaire sont additionnés chacun dans un tube de Schlenk de 20 mL avec 3 mL d'ODE dans chaque tube. La solution de NPs d'InP est portée à 150 ° C. Les solutions de précurseurs de zinc et de soufre sont ajoutées séparément avec un intervalle de temps de 10 min en commençant par le zinc. (Rq : ces précurseurs sont insolubles à température ambiante, les solutions sont chauffées au décapeur thermique jusqu'à solubilisation complète). Le brut réactionnel est alors porté à 220 ° C et laissé 30 min à cette température. Ensuite, la solution est refroidie à température ambiante et transférée en BAG.

E.3.3.4 Ajout d'acide palmitique en fin de réaction de la synthèse In/AP/HDA/P de 1/2/2/0,5

- **Ajout de six équivalents d'acide palmitique**

Dans la BAG, 307,7 mg d'AP (1,2 mmol) sont pesés dans un pilulier et injectés dans un tube de Schlenk de 20 mL. 3 mL de mésitylène sont ajoutés au pilulier et la solution est injectée dans le tube de Schlenk. Le tout est fermé et sorti de la BAG. À la fin de la synthèse des NPs d'InP, la solution d'AP est additionnée. La réaction reste 30 min à 150 ° C et ensuite la solution est laissée à refroidir.

- **Ajout d'un équivalent d'acide palmitique**

Dans la BAG, 154 mg d'AP (0,6 mmol) sont pesés dans un pilulier et injectés dans un tube de Schlenk de 20 mL. 1 mL est ajouté au pilulier et la solution est injectée dans le tube de Schlenk. Le tout est fermé et sorti de la BAG. À la fin de la synthèse des NPs d'InP, l'AP est injecté. La réaction reste 30 min à 150 ° C et ensuite la solution est laissée à refroidir.

E.4 Synthèses sous dihydrogène : Système à partir d'amidinate d'indium/acide palmitique/hexadécylamine : 1/3/1

E.4.1 Synthèse sous dihydrogène à 150 ° C

E.4.1.1 Synthèse des NPs d'InP

Dans la BAG, 230,8 mg d'AP (0,9 mmol), 72,4 mg d'HDA (0,3 mmol) et 161,6 mg d'In(iPr₂Am)₃ (0,3 mmol) sont pesés dans des piluliers et sont additionnés dans un réacteur Fisher-Porter avec une double paroi. Dans chaque pilulier est ajouté 1 mL de mésitylène et chaque solution est injectée dans la Fisher-Porter. 37,6 mg de P(TMS)₃ pure (0,15 mmol) sont pesés dans un pilulier et 2 mL de mésitylène sont ajoutés à ce pilulier. La solution est ajoutée dans la Fisher-Porter. Le réacteur est sorti de la BAG. Dans la double paroi, de l'ODE est ajouté et la sonde de température trempe dans l'ODE. Après une mise sous vide partiel, la Fisher-Porter est pressurisée sous 2 bar d'H₂ pendant 10 min sous agitation. La Fisher-Porter est ensuite fermée et la température est montée à 150 ° C. La solution est maintenue sous agitation pendant 21h à cette dernière température. Après arrêt du chauffage, le système est laissé à refroidir à température ambiante.

E.4.1.2 Enrobage avec l'undécylénate de zinc et le soufre élémentaire dans le mésitylène sous dihydrogène à 150 ° C et 230 ° C

En BAG, 2 mL de solution de NPs d'InP sont additionnés à la Fisher-Porter. La concentration initiale d'InP est de 32 mM et pendant l'enrobage, cette concentration est de 15 mM. Un ratio InP/ZnUa/S₈ de 1/4/4 est choisi. 108 mg (0,25 mmol) d'undécylénate de zinc et 8 mg (0,25 mmol) de soufre élémentaire sont pesés chacun dans un pilulier et les réactifs sont additionnés dans la Fisher-Porter. 0,5 mL de mésitylène est ajouté à chaque pilulier et chaque solution est injectée dans la Fisher-Porter. 1 mL de mésitylène est ajouté à la Fisher-Porter. Le tout est fermé et est sorti de la BAG. Après une mise sous vide partiel, la Fisher-Porter est pressurisée sous 2 bar d'H₂ pendant 10 min sous agitation. La solution est chauffée jusqu'à 150 ° C et est laissée 3h à cette température, puis elle est chauffée à 230 ° C pendant 1h. Ensuite, la solution est refroidie à température ambiante et transférée en BAG.

E.4.2 Synthèse sous dihydrogène à 230 ° C

E.4.2.1 Synthèse des nanoparticules d'InP

Dans la BAG, 230,8 mg d'AP (0,9 mmol), 72,4 mg d'HDA (0,3 mmol) et 161,6 mg d'In(iPr₂Am)₃

(0,3 mmol) sont pesés dans des piluliers et sont additionnés dans un réacteur Fisher-Porter avec une double paroi en externe. Dans chaque pilulier est ajouté 1 mL de mésitylène et chaque solution est injectée dans la Fisher-Porter. 37,6 mg de $P(TMS)_3$ pure (0,15 mmol) sont pesés dans un pilulier et 2 mL de mésitylène sont ajoutés à ce pilulier. La solution est additionnée dans la Fisher-Porter. Le réacteur est sorti de la BAG. Après une mise sous vide partiel, la Fisher-Porter est pressurisée sous 2 bar d' H_2 pendant 10 min sous agitation. La Fisher-Porter est ensuite fermée et la température est montée à 230 °C. La solution est maintenue sous agitation pendant 21h à cette dernière température. Après arrêt du chauffage, le système est laissé à refroidir à température ambiante.

Le séchage de ces NPs est effectué à 70 °C pendant 1h sous vide et le lavage pour l'XPS est réalisé avec des ajouts successifs d'éthanol et de mésitylène.

E.4.2.2 Enrobage avec l'undécylénate de zinc et le soufre élémentaire dans le mésitylène à 240 °C

En BAG, 2 mL de la solution des NPs d'InP sont additionnés à la Fisher-Porter. La concentration initiale d'InP est de 32 mM et pendant l'enrobage, cette concentration est de 15 mM. Un ratio InP/ZnUa/S₈ de 1/4/4 est choisi. 108 mg (0,25 mmol) d'undécylénate de zinc et 8 mg (0,25 mmol) de soufre élémentaire sont pesés chacun dans un pilulier et les réactifs sont additionnés dans la Fisher-Porter. 0,5 mL de mésitylène est ajouté à chaque pilulier et chaque solution est injectée dans la Fisher-Porter. 1 mL de mésitylène est ajouté à la Fisher-Porter. Le tout est fermé et est sorti de la BAG. Après une mise sous vide partiel, la Fisher-Porter est pressurisée sous 2 bar d' H_2 pendant 10 min sous agitation. La solution est chauffée jusqu'à 240 °C et est laissée 3h à cette température. Ensuite, la solution est refroidie à température ambiante et transférée en BAG.

E.4.3 Rôle du dihydrogène

E.4.3.1 Synthèse des nanoparticules d'InP

Dans la BAG, 230,8 mg d'AP (0,9 mmol), 72,4 mg d'HDA (0,3 mmol) et 161,6 mg d'In(*i*Pr₂Am)₃ (0,3 mmol) sont pesés dans des piluliers et sont additionnés dans un réacteur Fisher-Porter avec une double paroi en externe. Dans chaque pilulier est ajouté 1 mL de mésitylène et chaque solution est injectée dans la Fisher-Porter. 37,6 mg de $P(TMS)_3$ pure (0,15 mmol) sont pesés dans un pilulier et 2 mL de mésitylène sont ajoutés à ce pilulier. La solution est mise dans la Fisher-Porter. Le réacteur est sorti de la BAG et de l'ODE est ajouté dans la double paroi. La température est montée à 230 °C. La solution est maintenue sous agitation pendant 21h à cette dernière température.

Après arrêt du chauffage, le système est laissé à refroidir à température ambiante.

E.4.3.2 Enrobage avec l'undécylénate de zinc et le soufre élémentaire dans le mésitylène à 240 ° C en absence d'hydrogène

En BAG, 2 mL de solution de NPs d'InP sont additionnés à la Fisher-Porter. La concentration initiale d'InP est de 32 mM et pendant l'enrobage, cette concentration est de 15 mM. Un ratio InP/ZnUa/S₈ de 1/4/4 est choisi. 108 mg (0,25 mmol) d'undécylénate de zinc et 8 mg (0,25 mmol) de soufre élémentaire sont pesés chacun dans un pilulier et les réactifs sont additionnés dans la Fisher-Porter. 0,5 mL de mésitylène est ajouté à chaque pilulier et chaque solution est injectée dans la Fisher-Porter. 1 mL de mésitylène est ajouté à la Fisher-Porter. Le tout est fermé et est sorti de la BAG. La solution est chauffée jusqu'à 240 ° C et est laissée 3h à cette température. Ensuite, la solution est refroidie à température ambiante et transférée en BAG.

E.4.4 Essai de croissance sous dihydrogène

Une synthèse des NPs d'InP sous H₂ est réalisée pendant 21h. Après retour en BAG, 0,064 mmol de la solution (2 mL) est laissée dans le réacteur. 34,5 mg (0,064 mmol) d'In(iPr₂Am)₃ et 8,5 mg (0,034 mmol) de P(TMS)₃ sont pesés chacun dans un pilulier et les réactifs sont additionnés dans la Fisher-Porter. 0,5 mL de mésitylène est ajouté à chaque pilulier et chaque solution est injectée dans la Fisher-Porter. Le tout est fermé et est sorti de la BAG. Après une mise sous vide partiel, la Fisher-Porter est pressurisée sous 2 bar d'H₂ pendant 10 min sous agitation. La double paroi est remplie d'ODE et la sonde de température trempe dans cet ODE. La solution est chauffée jusqu'à 230 ° C et est laissée 3h à cette température. Ensuite, la solution est refroidie à température ambiante et transférée en BAG. Un enrobage sous H₂ est réalisé sur ces NPs obtenues avec cette synthèse en présence de l'undécylénate de zinc et du soufre élémentaire à 230 ° C pendant 1h. 2 mL de solution sont laissés dans la Fisher-Porter. La concentration est alors de 32,6 mM et un ratio d'InP/ZnUa/S₈ de 1/4/4 est choisi. 112 mg (0,26 mmol) d'undécylénate de zinc et 8,4 mg (0,26 mmol) de soufre élémentaire sont pesés chacun dans un pilulier et les réactifs sont additionnés dans la Fisher-Porter. 1 mL de mésitylène est ajouté à chaque pilulier et chaque solution est injectée dans la Fisher-Porter. Le tout est fermé et est sorti de la BAG. La solution est chauffée jusqu'à 230 ° C et est laissée 1h à cette température. Ensuite, la solution est refroidie à température ambiante et transférée en BAG.

E.4.5 Étude du système de ligands

E.4.5.1 Essai avec l'hexadécylamine sans acide palmitique

Dans la BAG, 72,4 mg d'HDA (0,9 mmol) et 161,6 mg d' $\text{In}(\text{iPr}_2\text{Am})_3$ (0,3 mmol) sont pesés dans des piluliers et sont additionnés dans un réacteur Fisher-Porter avec une double paroi en externe. Dans chaque pilulier est ajouté 1 mL de mésitylène et chaque solution est injectée dans la Fisher-Porter, 1 mL est ajouté à la Fisher-Porter. 37,6 mg de $\text{P}(\text{TMS})_3$ pure (0,15 mmol) sont pesés dans un pilulier et 2 mL de mésitylène sont ajoutés à ce pilulier. La solution est mise dans la Fisher-Porter. Le réacteur est sorti de la BAG et de l'ODE est ajouté dans la double paroi. La sonde de température trempe dans l'ODE. Après une mise sous vide partiel, la Fisher-Porter est pressurisée sous 2 bar d' H_2 pendant 10 min sous agitation. La Fisher-Porter est ensuite fermée et la température est montée à 150 ° C, puis à 230 ° C. Un dépôt noir apparaît dès 150 ° C. Après arrêt du chauffage, le système est laissé à refroidir à température ambiante.

E.4.5.2 Essai avec l'acide palmitique sans hexadécylamine à 150 ° C

Dans la BAG, 309 mg d'AP (1,2 mmol) et 161,6 mg d' $\text{In}(\text{iPr}_2\text{Am})_3$ (0,3 mmol) sont pesés dans des piluliers et sont additionnés dans un réacteur Fisher-Porter avec une double paroi en externe. Dans chaque pilulier est ajouté 1 mL de mésitylène et chaque solution est injectée dans la Fisher-Porter, 1 mL est ajouté à la Fisher-Porter. 37,6 mg de $\text{P}(\text{TMS})_3$ pure (0,15 mmol) sont pesés dans un pilulier et 2 mL de mésitylène sont ajoutés à ce pilulier. La solution est mise dans la Fisher-Porter. Le réacteur est sorti de la BAG et de l'ODE est ajouté dans la double paroi. La sonde de température trempe dans l'ODE. Après une mise sous vide partiel, la Fisher-Porter est pressurisée sous 2 bar d' H_2 pendant 10 min sous agitation. La Fisher-Porter est ensuite fermée et la température est montée à 150 ° C. La solution est maintenue sous agitation pendant 21h à cette dernière température. Après arrêt du chauffage, le système est laissé à refroidir à température ambiante.

E.4.5.3 Enrobage à partir de l'undécylénate de zinc et du soufre élémentaire à 150 ° C et 230 ° C

Un enrobage sous H_2 est réalisé sur les NPs obtenues avec cette synthèse en présence de l'undécylénate de zinc et du soufre élémentaire. La concentration initiale d'InP est de 32 mM et le ratio d'InP/ZnUa/ S_8 est 1/4/4. 109 mg (0,25 mmol) d'undécylénate de zinc et 8 mg (0,25 mmol) de soufre élémentaire sont pesés chacun dans un pilulier et les réactifs sont additionnés dans la Fisher-Porter. 1 mL de mésitylène est ajouté à chaque pilulier et chaque solution est injectée dans la Fisher-Porter. Le tout est fermé et est sorti de la BAG. La solution est chauffée jusqu'à 150 ° C pendant 1h et 230 ° C pendant 30 min. Ensuite, la solution est refroidie à température ambiante et transférée en BAG.

F Expérience du Chapitre IV : Synthèse de nanoparticules semi-conductrices de Zn_3P_2

F.1 Synthèses préliminaires

F.1.1 Synthèse en présence de trioctylphosphine

Dans la BAG, 207,5 mg de $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2$ (0,47 mmol) sont pesés dans un pilulier et ajoutés à un ballon tricol de 50 mL. 121,3 mg d'OAm (0,94 mmol) sont pesés dans un pilulier. Dans chaque pilulier sont ajoutés 2 mL d'ODE et chaque solution est injectée dans le ballon. 6 mL d'ODE sont ajoutés au ballon. 47,6 mg de $\text{P}(\text{TMS})_3$ pure (0,19 mmol) sont pesés dans un pilulier et 2 mL d'ODE sont ajoutés à ce pilulier. La solution est additionnée dans un tube de Schlenk. 852,5 mg de TOP (2,3 mmol) sont pesés et ajoutés au tube de Schlenk. Le ballon et le Schlenk sont sortis de BAG pour être mis sous argon grâce à la rampe. Un réfrigérant qui a été mis préalablement sous argon est raccordé au ballon. La solution est portée à 300 ° C et la solution de $\text{P}(\text{TMS})_3$ /TOP est injectée. La solution est maintenue sous agitation pendant 2h à cette dernière température. Après arrêt du chauffage, le système est laissé à refroidir à température ambiante.

F.1.2 Synthèse en présence d'acide palmitique

Dans la BAG, 277 mg d'AP (1,08 mmol) et 476,7 mg de $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2$ (1,08 mmol) sont pesés dans un pilulier et ajoutés à un ballon tricol de 50 mL. Dans chaque pilulier sont ajoutés 3 mL de mésitylène et chaque solution est injectée dans le ballon. 2 mL de mésitylène sont additionnés au ballon. 100,2 mg de $\text{P}(\text{TMS})_3$ pure (0,4 mmol) sont pesés dans un pilulier et 2 mL de mésitylène sont ajoutés à ce pilulier. La solution est mise dans un tube de Schlenk. Le ballon et le tube de Schlenk sont sortis de BAG pour être mis sous argon grâce à la rampe. Un réfrigérant qui a été mis préalablement sous argon est raccordé au ballon. La solution est portée à 160 ° C et la solution de $\text{P}(\text{TMS})_3$ est injectée. La solution est maintenue sous agitation pendant 23h à cette dernière température. Après arrêt du chauffage, le système est laissé à refroidir à température ambiante.

F.1.3 Synthèse en présence d'acide palmitique et d'hexadécylamine

Dans la BAG, 115,4 mg d'AP (0,45 mmol), 36,2 mg d'HDA (0,15 mmol) et 66,2 mg de $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2$ (0,15 mmol) sont pesés dans un pilulier et ajoutés à un ballon tricol de 50 mL. Dans chaque pilulier sont ajoutés 2 mL d'ODE et chaque solution est injectée dans le ballon. 2 mL d'ODE sont

ajoutés au ballon. 17,5 mg de $\text{P}(\text{TMS})_3$ pure (0,07 mmol) sont pesés dans un pilulier et 2 mL d'ODE sont ajoutés à ce pilulier. La solution est mise dans un tube de Schlenk. Le ballon et le tube de Schlenk sont sortis de BAG pour être mis sous argon grâce à la rampe. Un réfrigérant qui a été mis préalablement sous argon est raccordé au ballon. La solution est portée à 200 ° C et la solution de $\text{P}(\text{TMS})_3$ est injectée. La solution est maintenue sous agitation pendant 3h à cette dernière température. Après arrêt du chauffage, le système est laissé à refroidir à température ambiante.

F.2 Synthèse sans ajout de ligand supplémentaire

Dans la BAG, 198,6 mg de $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2$ (0,45 mmol) sont pesés dans un pilulier et ajoutés à un ballon tricol de 50 mL. 2 mL de mésitylène sont additionnés au pilulier et la solution est injectée dans le ballon. 6 mL de mésitylène sont ajoutés au ballon. 75,2 mg de $\text{P}(\text{TMS})_3$ pure (0,3 mmol) sont pesés dans un pilulier et 2 mL de mésitylène sont ajoutés à ce pilulier. La solution est mise dans un tube de Schlenk. Le ballon et le tube de Schlenk sont sortis de BAG et mis sous argon grâce à la rampe. Un réfrigérant qui a été mis préalablement sous argon est raccordé au ballon. La solution est portée à 150 ° C et la solution de $\text{P}(\text{TMS})_3$ est injectée. La solution est maintenue sous agitation pendant 2h à cette dernière température. Après arrêt du chauffage, le système est laissé à refroidir à température ambiante.

• Optimisation de la réaction

Paramètres variés	$\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2 / \text{P}(\text{TMS})_3$	Solvant	H_2	Concentration initiale (mM)	Température d'injection (° C)	Température de réaction (° C)	t (h)
Concentration	3/2	Mésitylène	non	136	150	150	2
Température et solvant	3/2	ODE	non	45	200	200	2
Température et solvant	3/2	ODE	non	136	270	300	2
Température et durée	3/2	Mésitylène	non	136	150	150 et 160	2 et 1
Durée	4/2	Mésitylène	non	110	150	150	19
Précurseur de zinc	$\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{OAm}/\text{P}(\text{TMS})_3 : 3/6/2$	Mésitylène	non	136	150	150	2
Ratio des pré-curseurs	4/2	Mésitylène	non	180	150	150	2
H_2 et Température	3/2	Mésitylène	oui	136		150 et 230	2 et 2

Table 6 – Paramètres variés pour optimiser la synthèse

F.3 Essais préliminaires de stabilisation et d'enrobage par du sulfure de zinc

F.3.1 Enrobage avec le diacétate dioctylamine de zinc et du sulfure d'éthylène à 150 ° C dans le mésitylène

En BAG, 4 mL de solution de NPs de Zn_3P_2 synthétisées avec la réaction concentrée de ratio Zn/P de 3/2 sont ajoutées dans un ballon tricol de 50 mL. 2 mL de mésitylène sont ajoutés au ballon. La concentration initiale en phosphore est de 30 mM. Un ratio $\text{InP}/\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2/\text{SC}_2\text{H}_4$ de 1/2/2 est choisi. 158,9 mg (0,36 mmol) de diacétate dioctylamine de zinc sont additionnés dans un tube de Schlenk de 20 mL et 2 mL sont ajoutés au tube de Schlenk. Le tout est sorti de la BAG pour être mis sous argon. Le réfrigérant mis préalablement sous argon est raccordé au ballon. Le rotaflow de la solution de sulfure d'éthylène est sorti du réfrigérateur et est mis sous argon. La solution de NPs est chauffée à 150 ° C. La solution de zinc est injectée dans le ballon et 0,36 mmol (3,6 mL de la solution de SC_2H_4 /mésitylène de 0,1 M) est injecté 10 min après. La réaction est laissée 22h à 150 ° C. La solution est laissée à refroidir et est ensuite transférée en BAG.

F.3.2 Effet du soufre

En BAG, 1,5 mL de solution de NPs de Zn_3P_2 synthétisées avec la réaction concentrée de ratio Zn/P de 3/2 sont ajoutés dans un ballon tricol de 50 mL. La concentration initiale en phosphore est de 40 mM. Un ratio $\text{InP}/\text{SC}_2\text{H}_4$ de 1/1 est choisi. Le ballon est sorti de la BAG pour être mis sous argon. Le réfrigérant mis préalablement sous argon est raccordé au ballon. Le rotaflow de la solution de sulfure d'éthylène est sorti du réfrigérateur et est mis sous argon. La solution de NPs est chauffée à 150 ° C. 0,06 mmol (0,6 mL de la solution de SC_2H_4 /mésitylène de 0,1 M) est injecté. La réaction est laissée 10 min à 150 ° C. La solution est ensuite laissée à refroidir et est transférée en BAG.

F.3.3 Enrobage avec l'undécylénate de zinc et le soufre élémentaire à 220 ° C dans l'octadécène

En BAG, des NPs de Zn_3P_2 synthétisées avec la réaction concentrée de ratio Zn/P de 3/2 sont séchées et redispersées dans 5 mL d'ODE et sont ajoutées dans un ballon tricol de 50 mL. La concentration initiale en phosphore est de 24 mM. Un ratio $\text{InP}/\text{ZnUa}/\text{S}_8$ de 1/4/4 est choisi. 211,7 mg (0,5 mmol) d'undécylénate de zinc et 16 mg (0,5 mmol) de soufre élémentaire sont addi-

tionnés chacun dans un tube de Schlenk de 20 mL avec 3 mL d'ODE chacun. La solution de NPs d'InP est portée à 150 ° C. Les solutions de précurseurs de zinc et de soufre sont ajoutées séparément avec un intervalle de temps de 10 min. (Rq : ces précurseurs sont insolubles à température ambiante, les solutions sont chauffées au décapeur thermique jusqu'à solubilisation complète). Le brut réactionnel est alors porté à 220 ° C et laissé 2h à cette température. Ensuite, la solution est refroidie à température ambiante et transférée en BAG.

F.3.4 Enrobage avec l'undécylénate de zinc et le soufre élémentaire sous dihydrogène à 240 ° C dans le mésitylène

En BAG, 2 mL des NPs de Zn_3P_2 synthétisées sous H_2 avec la réaction concentrée de ratio Zn/P de 3/2 sont ajoutés dans un ballon tricol de 50 mL. Un ratio InP/ZnUa/S₈ de 1/2/2 est choisi. 77,8 mg (0,18 mmol) d'undécylénate de zinc et 5,8 mg (0,18 mmol) de soufre élémentaire sont pesés chacun dans un pilulier et les réactifs sont additionnés dans la Fisher-Porter. 1 mL de mésitylène est ajouté à chaque pilulier et chaque solution est injectée dans la Fisher-Porter. 1 mL de mésitylène est ajouté à la Fisher-Porter du réacteur. La concentration de Zn_3P_2 est de 18,5 mM. Le tout est fermé et est sorti de la BAG. Après un léger vide dans la Fisher-Porter, 2 bar d' H_2 sont injectés dans la Fisher-Porter pendant 10 min sous agitation. La solution est chauffée jusqu'à 240 ° C et est laissée 3h à cette température. Ensuite, la solution est refroidie à température ambiante et transférée en BAG.

F.4 Stabilisation par échange de ligands

F.4.1 Ajout d'acide palmitique

10 mg d'AP sont ajoutés à 1 mL de solution de Zn_3P_2 synthétisées à partir de la réaction concentrée de ratio Zn/P 3/2. La solution devient blanche en quelques secondes.

F.4.2 Ajout de 55 équivalents d'oxyde de trioctylphosphine

En BAG, 1 mL de la solution de NPs de Zn_3P_2 synthétisées à partir de la réaction concentrée de ratio Zn/P 4/2 est ajouté dans un ballon tricol de 50 mL. 3,5 mL de mésitylène sont ajoutés au ballon. La concentration de Zn_3P_2 est alors de 10 mM. Un ratio Zn_3P_2 /TOPO de 55 est utilisé. 1,0 g (2,59 mmol) de TOPO sont ajoutés tricol. Le ballon est sorti de BAG pour être mis sous argon. La solution est chauffée à 150 ° C pendant 20h.

F.4.3 Ajout de 6 équivalents d'oxyde de trioctylphosphine pendant 1h

En BAG, 2 mL de solution de NPs de Zn_3P_2 synthétisées à partir de la réaction concentrée de ratio Zn/P 4/2 sont ajoutés dans un ballon tricol de 50 mL. La concentration de Zn_3P_2 est alors de 46 mM. Un ratio $\text{Zn}_3\text{P}_2/\text{TOPO}$ de 6 est utilisé. 218,5 mg (0,57 mmol) de TOPO sont ajoutés au tricol. Le ballon est sorti de BAG pour être mis sous argon. La solution est chauffée à 150 ° C pendant 1h.

F.4.4 Ajout de 6 équivalents d'oxyde de trioctylphosphine pendant 5 min et enrobage

Un autre ajout est réalisé sur les NPs de Zn_3P_2 synthétisées à partir de la réaction concentrée de ratio Zn/P 4/2. Un ratio $\text{Zn}_3\text{P}_2/\text{TOPO}$ de 6 est utilisé. 218,5 mg (0,57 mmol) de TOPO sont ajoutés au tricol. Le ballon est sorti de BAG pour être mis sous argon. La solution est chauffée à 150 ° C pendant 5 min et un prélèvement est effectué.

Après 5 min de réaction, un enrobage ZnS est réalisé avec le diacétate dioctylamine de zinc et le sulfure d'éthylène à 150 ° C. Un ratio $\text{InP}/\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{OAm})_2/\text{SC}_2\text{H}_4$ de 1/2/2 est choisi. 79,5 mg (0,18 mmol) de diacétate dioctylamine de zinc sont additionnés dans un tube de Schlenk de 20 mL et 2 mL de mésitylène sont ajoutés au tube de Schlenk. Le tout est sorti de la BAG pour être mis sous argon. Le réfrigérant mis préalablement sous argon est raccordé au ballon. Le rotaflow de la solution de sulfure d'éthylène est sorti du réfrigérateur et est mis sous argon. La solution de NPs est chauffée à 150 ° C. La solution de zinc est injectée dans le ballon et 0,18 mmol (0,85 mL de la solution de $\text{SC}_2\text{H}_4/\text{mésitylène}$ de 0,2 M) est injecté 10 min après. La réaction est laissée 1h15 à 150 ° C. La solution est laissée à refroidir et est ensuite transférée en BAG.

Bibliographie

- [1] Massiot, D., Fayon, F., Capron, M., King, I., Le Calve, S., Alonso, B., Durand, J.-O., Bujoli, B., Gan, Z., and Hoatson, G., *Magnetic Resonance in Chemistry* **40**, 70 (2002).
- [2] Viswanatha, R., Sapra, S., Saha-Dasgupta, T., and Sarma, D., *Physical Review B* **72**, 045333 (2005).
- [3] Battaglia, D., and Peng, X., *Nano Letters* **2**, 1027 (2002).
- [4] Xie, R., Battaglia, D., and Peng, X., *Journal of the American Chemical Society* **129**, 15432 (2007).

Résumé

Ce travail de thèse porte sur la synthèse organo-métallique de nanoparticules (NPs) semi-conductrices colloïdales de phosphures d'indium (InP), de zinc (Zn_3P_2) et de structures cœur/coquille obtenues par la croissance d'une couche de sulfure de zinc (ZnS) à la surface des NPs. Les objectifs consistent à comprendre et maîtriser la synthèse dans le but de décaler les longueurs d'onde d'absorption et d'émission vers le proche infra-rouge, domaine spectral intéressant pour l'imagerie biomédicale.

Le premier chapitre présente l'état de l'art sur les nanocristaux (NCx) d'InP et d'InP/ZnS. Un bref rappel sur les propriétés physico-chimiques des NCx semi-conducteurs est présenté et différentes synthèses sont décrites. Une attention toute particulière a été portée sur la taille des NCx, le décalage de l'émission de fluorescence vers les plus grandes longueurs d'onde et l'optimisation des rendements quantiques. Les potentialités offertes par ces objets soit pour les diodes électroluminescentes (LED) blanches soit pour l'imagerie biomédicale montrent l'intérêt d'utiliser les NCx de type InP/ZnS plutôt que d'autres matériaux à base d'éléments toxiques (Cd, Pb, ...).

Le deuxième chapitre porte sur une synthèse à partir des carboxylates d'indium connue de la littérature. Le but est alors de caractériser la structure des NPs pour comprendre le déroulement de la synthèse et de l'enrobage. Des mesures par résonance magnétique nucléaire (RMN) en phase solide et spectroscopie photo-électronique par rayons X (XPS) révèlent l'oxydation des NPs d'InP. La couche d'oxyde qui se forme durant la synthèse des NPs d'InP s'épaissit lors de l'enrobage. Cette oxydation provient d'un couplage décarboxylant des acides carboxyliques à haute température en présence des NPs. Elle serait à l'origine de l'inhibition de croissance des objets, ce qui limiterait les gammes de longueurs d'onde atteignables.

Le troisième chapitre concerne une nouvelle synthèse à partir d'amidinate d'indium au lieu des carboxylates d'indium. L'intérêt de cette approche est la possibilité d'abaisser considérablement la température de réaction (150°C au lieu de 280°C) et ainsi d'éviter la réaction secondaire de décarboxylation. Un enrobage à basse température (150°C) est aussi mis en place. La synthèse induit également une oxydation de la surface des NPs d'InP. Un nouveau couplage a lieu entre les ligands, l'acide palmitique et l'hexadécylamine, et donne de nouvelles conditions oxydantes. Le jeu sur les ratios des ligands montre qu'en bouleversant le milieu réactionnel, les NPs d'InP ne présentent pas de réponse en luminescence concluante. La synthèse et l'enrobage sont alors réalisés sous atmosphère de dihydrogène (H_2) en réacteur Fisher-Porter dans le but de contrer ces conditions oxydantes. La synthèse et l'enrobage donnent des tailles de NPs de l'ordre de 3,4 nm (condition nécessaire pour s'approcher d'une émission dans l'infra-rouge) et un rendement quantique de 18-20%, résultats encore jamais atteints lors de cette thèse.

Le dernier chapitre est consacré à une étude exploratoire sur les NPs de Zn_3P_2 . Le phosphure de zinc est un matériau prometteur du fait de l'abondance de ses constituants non toxiques et des longueurs d'onde potentiellement accessibles. Différents paramètres de synthèse sont étudiés et les propriétés structurales et optiques sont caractérisées. Des résultats préliminaires sur l'enrobage montrent des difficultés liées à la stabilité des NPs de Zn_3P_2 . L'utilisation de l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) semble permettre la passivation de ces NPs à l'air et en travaillant sous H_2 une meilleure stabilité est envisageable.

Mots clés : Nanoparticules semi-conductrices, phosphure d'indium, phosphure de zinc, InP, InP/ZnS, Zn_3P_2 , synthèse organométallique, RMN, XPS.

Abstract

This PhD investigation focuses on organometallic synthesis of indium phosphide (InP), zinc phosphide (Zn_3P_2) colloidal semiconductor nanoparticles (NPs) and core/shell structures which were obtained by the growth of a layer of zinc sulfide (ZnS) on the surface. The objectives are to understand and control the synthesis in order to shift the absorption and emission wavelengths to the near infra-red range, interesting for biomedical imaging.

The first chapter presents the state of the art on the InP and InP/ZnS nanocrystals (NCx). A brief recall on the physical and chemical properties of semiconductor NCx is presented and various syntheses are described. Particular attention was paid to the size of NCx, the shift of the fluorescence emission to higher wavelengths and the optimization of quantum yields. The potential of these objects for white light emitting diodes (LED) or biomedical imaging shows the value added of using InP/ZnS NCx rather than other materials based on toxic elements such as cadmium, lead elements...

The second chapter focuses on a synthesis from indium carboxylates known in the literature. The goal is to characterize the structure of NPs to understand the procedure of the synthesis and the coating. Measurements by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) in solid state and Photoelectronic X-ray spectroscopy (XPS) revealed the oxidation of InP of the NPs. This oxide layer increases during the coating. This originates from a decarboxylating coupling of carboxylic acids at high temperature in the presence of NPs. This oxidation is believed to inhibit the growth of the object, which restricts the attainable range of wavelengths.

The third chapter provides a novel synthesis from indium amidinate instead of indium carboxylate. The advantage of this approach is the potential to lower significantly the reaction temperature (150°C instead of 280°C) and to avoid secondary decarboxylation reaction. A coating with ZnS at low temperature (150°C) is also developed. The synthesis of InP NPs also causes an oxidation of the surface. A coupling takes place again between the ligands, palmitic acid and hexadecylamine providing new oxidizing conditions. The study of different ratios of ligands shows that when the reaction medium is modified, the InP NPs do not exhibit a conclusive luminescence response. Synthesis and coating are carried out under an atmosphere of hydrogen (H_2) in Fisher-Porter reactor in order to counter these oxidizing conditions. NPs with diameters of the order of 3,4 nm (a necessary condition to approach the infra-red emission) and a quantum yield of 18-20% are thus obtained. These had never been observed before during this thesis.

The last chapter is devoted to an exploratory study on Zn_3P_2 NPs. Zinc phosphide is a promising material because of non-toxic and abundant constituents, and potential access to near infra-red wavelengths. Different synthesis parameters are studied and the structural and optical properties are characterized. Preliminary results on the coating show instabilities of the Zn_3P_2 NPs. The use of trioctylphosphine oxide (TOPO) appears to allow the passivation of the NPs in the air and a better stability is possible under an atmosphere of H_2 .

Keywords : Quantum Dots, indium phosphide, zinc phosphide, InP, InP/ZnS, Zn_3P_2 , organometallic synthesis, NMR, XPS

