



**HAL**  
open science

# Synthèse et étude mécanistique de nanocristaux d'InP et formation d'hétérostructures

Aude Buffard

► **To cite this version:**

Aude Buffard. Synthèse et étude mécanistique de nanocristaux d'InP et formation d'hétérostructures. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066295 . tel-01455082

**HAL Id: tel-01455082**

**<https://theses.hal.science/tel-01455082>**

Submitted on 3 Feb 2017

**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 DE DOCTORAT

## DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

*Laboratoire de Physique et d'Étude des Matériaux, ESPCI Paris*

### **Synthèse et Étude Mécanistique de Nanocristaux d'InP et Formation d'Hétérostructures**

Par Aude BUFFARD

Spécialité : Physique et Chimie des Matériaux (ED397)

Présentée et soutenue publiquement le 30 septembre 2016

Devant un jury composé de :

|    |                   |                    |
|----|-------------------|--------------------|
| M. | Fabien DELPECH    | Rapporteur         |
| M. | Peter REISS       | Rapporteur         |
| M. | François RIBOT    | Président          |
| M. | Nicolas MEZAILLES | Examineur          |
| M. | Brice NADAL       | Invité             |
| M. | Hadrien HEUCLIN   | Invité             |
| M. | Benoit DUBERTRET  | Directeur de thèse |







# Remerciements

Je tiens à remercier les membres du jury pour la lecture attentive de mon manuscrit et les échanges lors de la soutenance. Je remercie Fabien Delpech et Peter Reiss pour avoir accepté d'être rapporteurs de mon travail de thèse. Merci à François Ribot d'avoir été président de mon jury de thèse.

Je remercie Benoit Dubertret de m'avoir permis de réaliser ma thèse au sein du LPEM pendant ces trois ans. Je tiens à remercier particulièrement Nicolas Mézailles et Sébastien Dreyfuss avec qui j'ai collaboré pendant ces trois années. Cette collaboration fut riche tant du point de vue scientifique que du point de vue humain.

Je tiens aussi à remercier tout particulièrement Hadrien Heuclin et Brice Nadal (ou *Tic et Tac*). Vous avez été de supers encadrants de thèse et ma thèse n'aurait pas été la même sans votre présence, votre soutien et votre amitié.

Je souhaite également remercier Jérôme Lesueur et Ricardo Lobo qui se sont succédés à la direction du LPEM. Merci aussi à Xiangzhen Xu, Sophie Demonchaux, Marie-Claude Thème, Armel Descamps et Francis Cassagne pour leur soutien et leur disponibilité.

Je remercie Sophie Griveau et Fanny d'Orlyé qui m'ont accueilli pour réaliser des enseignements de TP à Chimie Paris. Vous formez une équipe formidable, toujours à l'écoute. Merci aussi à tous ceux que j'ai croisé pendant ces enseignements et notamment à Peggy, Sébastiana, Bertrand, Maurice, Alexandre, Cyrine, Anne-Laure, Paulina, Huang, Camille, Caro et Fx.

Merci à tous les membres des différentes équipes du LPEM avec qui j'ai eu l'occasion d'échanger. Je tiens plus particulièrement à remercier l'équipe « d'en haut » et notamment les permanents (ou les trentenaires !), Nicolas, Thomas, Sandrine, Alexandra et Vincent. Merci pour les moments café et les taquineries qui mettent la bonne ambiance dans le laboratoire. Je souhaite bon courage aux nouveaux arrivants, Manon et Clément et bonne continuation à ceux qui ont déjà commencé et qui vont brillamment finir j'en suis sûre, Fatima, Ye, Alexis, Eva et Djamila. Je remercie aussi les « anciens » stagiaires, doctorants et post-doctorants pour leur soutien et les bons moments sur le début/moitié de ma thèse notamment Cécile, Botao, Toto, Gary, Silvia, Michel, Emerson, Piernicolas et Marianna...Je ne pourrais même pas énumérer tout ce que nous avons partagé ensemble

alors merci ! Merci à mes deux co-doctorants Adrien et Anusuya, ça y est, on y est arrivé ! Merci aux membres de Solarwell/Nexdot de m'avoir gentiment laissé travailler de « leur côté » du labo. Merci à Stéphanie pour nos courses hebdomadaires au Luxembourg et les bières du vendredi. Merci aussi à Wilfried pour nos discussions sur la chimie et l'InP. Un grand merci à Michele avec qui j'ai travaillé sur les Golden NPLs et qui partage son amour pour la Sicile (silice ?) et la bonne cuisine ! Je souhaite particulièrement remercier Céline avec qui j'ai pu partager mes deux dernières années et avec qui j'ai beaucoup rit. Merci pour ta bonne humeur communicative et ton soutien ! Merci au gang du poulet d'avoir été présent sur cette dernière ligne droite ! Je remercie toutes les personnes que j'ai rencontrées pendant ces trois années de thèse au sein de l'ESPCI, dans les couloirs, dans la cours, à la zumba de PSL ou encore aux divers évènements auxquels j'ai participé.

Merci à mes amis qui ont partagé de façon indirecte ces trois années de thèses. Certes vous n'étiez pas présent au jour le jour au labo mais tous les bons moments passés ensemble pendant ces trois ans m'ont laissé de superbes souvenirs.

Enfin merci à ma famille qui m'a toujours soutenue dans ce que j'ai entrepris. Vous m'avez écouté parler de nanocristaux pendant trois ans sans vous lassez (en tout cas sans me le montrer) alors chapeau !





## Abréviations

AM : acide myristique

AO : acide oléique

APN : analyse de population naturelle

BC : bande de conduction

BV : bande de valence

Cd(myristate)<sub>2</sub> : myristate de cadmium

DDA : dodécylamine

DDT : dodécane-1-thiol

DEL : diode électroluminescente

DFT : théorie de la fonctionnelle de la densité

DIBAL : hydrure de diisobutylaluminium

DMF : diméthylformamide

DRX : diffraction des rayons X

EDTA : acide éthylène-diamine-tétraacétique

EDX : énergie dispersive des rayons X

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

HDA : hexadécylamine

ICP-AES : Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy.

In(myristate)<sub>3</sub> : myristate d'indium

In(OAc)<sub>3</sub> : acétate d'indium

In[N(TMS)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> : tris(bis(triméthylsilyl)amidure d'indium

IR : infra-rouge

LiHMDS : bis(triméthylsilyl)amidure de lithium

MALDI : Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization

MAS : Magical Angle Spinning

MEB : microscopie électronique à balayage

MET : microscopie électronique en transmission

MSC : Magic sized cluster

NCx : nanocristaux

NPL : nanoplaquettes

OCA : octylamine

ODE : octadéc-1-ène

OLA : oleylamine

ONA : orbitale naturelle atomique

ONL : orbitale naturelle de liaison

P(TMS)<sub>3</sub> : tris(triméthylsilyl)phosphine

PEG : polyéthylène glycol

PVIS : poly(1-vinylimidazole-co-vinyltriméthoxysilane)

QDs : Quantum Dots

RC : rendement chimique

RMN : résonance magnétique nucléaire

RQ : rendement quantique

SILAR : Successive Ion Layer Adsorption and Reaction

STEM HAADF : Scanning Transmission Electron Microscope High-Angle Annular Dark-Field imaging

TA : température ambiante

TBPP : tert-butylimino-tri(pyrrolidino)phosphorane

TEOS : orthosilicate de tétraéthyle

THF : tétrahydrofurane

THPC : chlorure de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium

(TMS)<sub>2</sub>S : sulfure de bis(triméthylsilyl)

TOA : trioctylamine

TOF : temps de vol

TOP : trioctylphosphine

TOPO : oxyde de trioctylphosphine

XPS : X-ray Photoelectron Spectrometry

Zn(DDTC)<sub>2</sub> : diéthylthiocarbamate de zinc

Zn(OA)<sub>2</sub> : oléate de zinc

Zn(st)<sub>2</sub> : stéarate d'indium

# Sommaire

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Introduction générale .....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>Chapitre 1 : Les nanocristaux semi-conducteurs d'InP .....</b>                      | <b>5</b>  |
| <b>I. Généralités sur les nanocristaux semi-conducteurs .....</b>                      | <b>5</b>  |
| 1. Qu'est-ce qu'un nanocristal colloïdal ? .....                                       | 5         |
| 2. Propriétés physico-chimiques des nanocristaux semi-conducteurs luminescents .....   | 9         |
| 3. Les hétérostructures cœur/coque .....   | 15        |
| 4. Applications des nanocristaux semi-conducteurs luminescents .....                   | 17        |
| 5. Le choix de l'InP et ses caractéristiques .....                                     | 20        |
| <b>II. Différentes voies de synthèses d'InP .....</b>                                  | <b>22</b> |
| 1. Les premières synthèses de nanocristaux d'InP .....                                 | 22        |
| 2. Synthèse avec $P(TMS)_3$ .....  | 23        |
| 3. Précurseurs de phosphores alternatifs .....   | 30        |
| 4. Synthèse avec $P(NMe_2)_3$ .....  | 36        |
| <b>III. Mécanismes et chimie de surface envisagés .....</b>                            | <b>39</b> |
| 1. Formation des nanocristaux .....  | 39        |
| 2. Étude de la surface .....   | 41        |
| 3. Rôle des amines .....   | 43        |
| <b>IV. Conclusion et objectifs du projet .....</b>                                     | <b>44</b> |
| <b>Chapitre 2 : Synthèses préliminaires de nanocristaux d'InP .....</b>                | <b>47</b> |
| <b>I. Synthèse avec <math>P(TMS)_3</math> .....</b>                                    | <b>48</b> |
| 1. Étude de la réaction avec le myristate d'indium formé <i>in situ</i> .....          | 48        |
| 2. Formation préalable du myristate d'indium .....                                     | 49        |
| 3. Étude de la réaction avec l'acétate d'indium à basse température .....              | 55        |
| <b>II. Vers un milieu non oxydant .....</b>  | <b>57</b> |
| 1. Changement du précurseur d'indium .....   | 57        |
| 2. Vers un précurseur de phosphore plus contrôlable .....                              | 63        |
| <b>III. Conclusion .....</b>   | <b>68</b> |
| <b>Chapitre 3 : Synthèses de nanocristaux d'InP avec <math>P(NMe_2)_3</math> .....</b> | <b>71</b> |
| <b>I. Étude des paramètres réactionnels .....</b>                                      | <b>71</b> |
| 1. Influence du solvant .....  | 71        |
| 2. Influence des ligands .....   | 79        |
| 3. Méthodes d'injection du précurseur de phosphore .....                               | 84        |

---

|   |   |            |
|---|---|------------|
| 4.  | Concentration et étude de la reproductibilité .....   | 87         |
| 5.  | Ajout de sels de zinc.....  | 88         |
| <b>II.</b>  | <b>Surcroissance épitaxiée de phosphore d'indium.....</b>                                     | <b>91</b>  |
| 1.  | Motivations .....   | 91         |
| 2.  | Synthèse.....   | 92         |
| 3.  | Influence de la vitesse d'injection et de la concentration .....                              | 93         |
| 4.  | Influence de la surface .....   | 94         |
| <b>III.</b>   | <b>Conclusion .....</b>   | <b>96</b>  |
| <br>  |   |            |
| <b>Chapitre 4 : Étude cinétique et mécanistique de la formation de nanocristaux d'InP avec P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>..... 97</b> |   |            |
| <b>I.</b>   | <b>Méthode utilisée pour l'analyse cinétique .....</b>  | <b>98</b>  |
| <b>II.</b>  | <b>Influence de la quantité d'amine primaire .....</b>  | <b>99</b>  |
| 1.  | Comportement cinétique du système dans l'amine primaire pure .....                            | 99         |
| 2.  | Ajout d'un co-solvant.....  | 101        |
| <b>III.</b>   | <b>Influence de la température du milieu réactionnel.....</b>                                 | <b>106</b> |
| <b>IV.</b>  | <b>Vers une compréhension du mécanisme réactionnel .....</b>                                  | <b>108</b> |
| 1.  | Caractérisation des espèces en solution .....   | 108        |
| 2.  | Formation de la première liaison In-P.....  | 111        |
| 3.  | Hypothèses sur la suite du mécanisme .....  | 114        |
| 4.  | Comparaison de notre mécanisme avec la littérature .....                                      | 117        |
| <b>V.</b>   | <b>Influence du rapport phosphore : indium .....</b>  | <b>119</b> |
| <b>VI.</b>  | <b>Conditions optimisées.....</b>   | <b>121</b> |
| <b>VII.</b>   | <b>Études préliminaires de la surface .....</b>   | <b>123</b> |
| <b>VIII.</b>  | <b>Conclusion .....</b>   | <b>128</b> |
| <br>  |   |            |
| <b>Chapitre 5 : Formation d'hétérostructures à base de nanocristaux semi-conducteurs d'InP et de CdSe ..... 129</b>                   |   |            |
| <b>I.</b>   | <b>Synthèses de coque de semi-conducteurs à base de zinc sur des nanocristaux d'InP .....</b> | <b>129</b> |
| 1.  | Différentes méthodes de croissance.....   | 130        |
| 2.  | Description du système et avantages .....   | 131        |
| 3.  | Rôle du zinc .....  | 132        |
| 4.  | Croissance de coque de ZnS.....   | 134        |
| 5.  | Croissance de coque de ZnSe .....   | 138        |
| 6.  | Croissance de coque en alliage .....  | 139        |
| 7.  | Exemples d'autres types de coques .....   | 140        |
| 8.  | Motivation.....   | 142        |
| <b>II.</b>  | <b>Études de l'influence d'un prétraitement .....</b>   | <b>143</b> |
| 1.  | Le recuit dans les thiols .....   | 143        |
| 2.  | Le recuit dans les sulfures de phosphines.....  | 145        |

---

|   |            |
|---|------------|
| <b>III. Études des différentes voies de synthèses pour les coques de ZnS sur InP .....</b>        | <b>146</b> |
| 1. Systèmes cœur/coque de la littérature .....  | 146        |
| 2. Synthèse à basse température .....   | 147        |
| 3. Synthèse par des méthodes « one pot » et assimilées .....                                      | 148        |
| 4. Synthèse par cycle de chauffage .....  | 150        |
| 5. Synthèse via la méthode SILAR .....  | 151        |
| 6. Synthèse avec le diéthylthiocarbamate de zinc .....  | 153        |
| <b>IV. Croissance d'hétérostructures de silice/or sur des nanocristaux semi-conducteurs .....</b> | <b>155</b> |
| 1. Les systèmes nanocristaux/silice/or .....  | 155        |
| 2. Études des hétérostructures nanoplaquettes/silice/or .....                                     | 156        |
| <b>V. Conclusion .....</b>  | <b>162</b> |
| <b>Conclusion générale.....</b>   | <b>163</b> |
| <b>Annexes.....</b>   | <b>167</b> |
| <b>Références bibliographiques.....</b>   | <b>207</b> |



## Introduction générale

Les matériaux semi-conducteurs connaissent un véritable essor ces dernières années grâce aux solutions innovantes qu'ils apportent aux besoins technologiques et énergétiques mondiaux. En effet, les semi-conducteurs ont permis la miniaturisation et l'émergence de l'informatique moderne. Même si le développement des semi-conducteurs semble récent, ils sont utilisés depuis l'Antiquité de manière empirique pour leurs propriétés uniques. Par exemple, les égyptiens les utilisaient sous forme de poudre de PbS ou galène pour la confection de khôl.<sup>1,2</sup> Ils étaient également utilisés dans l'art comme le pigment vermillon qui correspond au semi-conducteur HgS. Celui-ci est utilisé en Chine depuis l'Antiquité mais sa synthèse n'a été décrite qu'au VIII<sup>ème</sup> siècle. Le rouge et le jaune de cadmium ont été découverts en 1817 et sont composés d'un mélange de CdSe/CdS pour le premier et de CdS pour le second. Dans l'Antiquité puis au Moyen Âge, d'autres pigments étaient également utilisés de manière empirique. Il s'agit cette fois de nanocristaux métalliques comme les nanocristaux d'or ou d'argent qui ont permis d'iriser les vitraux. Les propriétés de ces derniers, non compris à ces époques, proviennent de la taille nanométrique des objets qui leur confère des propriétés optiques, électriques, mécaniques ou magnétiques particulières.

La première description des effets de confinements quantiques relatifs aux nanocristaux a été publiée en 1981 par Ekimov *et al.* sur des nanocristaux de CuCl encapsulés dans une matrice de verre.<sup>3</sup> Quelques années plus tard, certains phénomènes physiques sont découverts comme la relation entre l'énergie de la bande interdite du matériau et la taille du nanocristal.<sup>4</sup> Ainsi, la couleur de fluorescence (longueur d'onde) dépend de la taille du nanocristal. Suite à ces découvertes, le développement des synthèses colloïdales de ces objets explose. En 1993, Murray *et al.* développent la première synthèse colloïdale de nanocristaux semi-conducteurs luminescents dont la dispersion en taille est contrôlée.<sup>5</sup> Par la suite les nanocristaux de semi-conducteurs luminescents les plus étudiés sont composés de cadmium ou de plomb. Cependant, leur toxicité vis-à-vis de l'homme et de l'environnement a poussé le développement de matériaux alternatifs. L'un des candidats les plus prometteurs est le phosphore d'indium ou InP. En effet, ce matériau est moins toxique et possède une large

<sup>1</sup> Walter, P.; Martinetto, P.; Tsoucaris, G.; Bréniaux, R.; Lefebvre, M. A.; Richard, G.; Talabot, J.; Dooryhee, E. *Nature* **1999**, 397 (6719), 483-484.

<sup>2</sup> Faure, M. *Rev. Hist. Pharm. (Paris)*. **1992**, 80 (295), 441-444.

<sup>3</sup> Ekimov, A. I.; Onushchenko, A. A. *Jetp Lett.* **1981**, 34 (6), 345-349.

<sup>4</sup> Brus, L. E. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80 (9), 4403-4409.

<sup>5</sup> Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115 (19), 8706-8715.

fenêtre de longueurs d'onde accessibles qui permet d'envisager des applications tant dans le domaine biomédical que dans le domaine optoélectronique. Mais, malgré une intensification des recherches sur l'amélioration des synthèses de nanocristaux d'InP, le contrôle de la formation de ces objets n'est toujours pas optimisé ni entièrement maîtrisé.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le projet de recherche du Laboratoire de Physique et d'Études des Matériaux à l'ESPCI sur l'exploration des synthèses de nanocristaux semi-conducteurs luminescents. Ce projet ouvre la voie au développement de matériaux compétitifs de type III-V au sein du laboratoire, mais aussi au développement d'études plus mécanistiques afin de comprendre et de contrôler la formation de ces nanocristaux. La synthèse des nanocristaux d'InP nécessite la mise en place de conditions de réaction plus strictes que celles nécessaires à la formation des matériaux II-VI habituellement synthétisés au laboratoire à cause d'une grande sensibilité à l'air. Le savoir-faire du laboratoire en termes de synthèse colloïdale et de formation d'hétérostructures a permis de répondre aux objectifs de cette thèse. L'étroite collaboration avec l'équipe de Nicolas Mézailles au LHFA à Toulouse a permis une étude plus complète qui a abouti à une meilleure compréhension de la formation des nanocristaux d'InP.

Dans le chapitre 1, nous présenterons les nanocristaux semi-conducteurs luminescents, leurs propriétés et leurs applications. Nous détaillerons ensuite les différentes voies de synthèse développées dans la littérature pour la formation des nanocristaux d'InP ainsi que les mécanismes chimiques proposés.

Le chapitre 2 sera consacré à l'exploration des synthèses de nanocristaux d'InP *via* l'utilisation de différents précurseurs d'indium et de phosphore dans le but de déterminer la meilleure voie de synthèse à approfondir. Nous explorerons notamment les différents challenges que présente la synthèse de ces matériaux.

Dans le chapitre 3, nous nous intéresserons plus particulièrement à la synthèse de nanocristaux d'InP à l'aide de chlorure d'indium et d'aminophosphine. Nous explorerons les conditions de synthèse, notamment le milieu réactionnel et la technique d'injection du précurseur de phosphore. Nous étudierons également l'influence d'une réinjection d'InP sur des nanoparticules d'InP préalablement formées dans le but d'obtenir de gros nanocristaux d'InP.

Dans le chapitre 4, nous proposerons une étude cinétique et mécanistique de la formation des NCx d'InP avec le chlorure d'indium et l'aminophosphine. Nous étudierons

tout d'abord l'influence de la quantité d'amine primaire et de la température sur la cinétique de la réaction. Nous présenterons une étude du mécanisme de formation des nanocristaux d'InP à l'aide des spectroscopies de RMN, de masse et des calculs de DFT. La stœchiométrie de la réaction obtenue via ces analyses sera confirmée par une étude cinétique. Nous terminerons ce chapitre en proposant une première approche de l'étude de la surface des nanocristaux d'InP.

Le chapitre 5 portera sur l'étude de la formation d'hétérostructures sur les nanocristaux d'InP formés au chapitre 4 afin d'améliorer leurs propriétés optiques. Nous présenterons tout d'abord les travaux décrits dans la littérature puis nous explorerons différentes voies de synthèse pour la croissance d'une coque de ZnS sur les nanocristaux d'InP. La synthèse d'une hétérostructure hybride sera ensuite développée. Il s'agit de nanocristaux encapsulés par une coque de silice et une coque d'or. Ce système permet notamment l'augmentation du rendement quantique et une meilleure protection vis-à-vis du milieu.



# Chapitre 1 : Les nanocristaux semi-conducteurs d'InP

Dans ce chapitre nous allons introduire les notions fondamentales relatives aux nanocristaux (NCx) semi-conducteurs et à leur synthèse notamment dans le cadre de la formation d'InP. Nous discuterons dans un premier temps de la formation des nanocristaux ainsi que des propriétés physiques qu'ils présentent. Nous exposerons rapidement les applications à base de NCx les plus développées jusqu'à présent. Nous présenterons ensuite pourquoi nous nous sommes intéressés aux NCx d'InP. Nous verrons notamment les différentes voies de synthèse déjà étudiées et nous discuterons des mécanismes proposés dans la littérature.

## I. Généralités sur les nanocristaux semi-conducteurs

### 1. Qu'est-ce qu'un nanocristal colloïdal ?

#### a. Définition d'un nanocristal

Les nanocristaux sont des cristaux de taille nanométrique dont au moins une des dimensions est comprise entre 1 et 100 nm. Il s'agit d'assemblages de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes arrangés en mono- ou poly-cristaux. Du fait de leur taille nanométrique, ces objets présentent des propriétés uniques par rapport aux matériaux dits massifs. Un des effets importants est l'augmentation du rapport surface/volume lorsque la taille du NC diminue. Ainsi, les atomes situés au cœur de la nanoparticule auront des environnements électroniques différents de ceux situés à sa surface. Les conséquences de ce phénomène sont nombreuses et nous pouvons notamment citer la modification du paramètre de maille du NC en comparaison du matériau massif à cause des contraintes engendrées par la taille nanométrique. De même, la température de fusion est abaissée avec la diminution de la taille des nanoparticules.

### **b. Synthèse par voie colloïdale**

Afin de former des NCx, deux méthodes sont couramment employées, l'une dite descendante (ou physique) consistant à partir d'un matériau massif pour le miniaturiser jusqu'à la taille nanométrique. L'autre dite ascendante (ou chimique) permet en partant d'atomes, de molécules ou d'agrégats de former des nanoparticules. Cette dernière méthode permet un meilleur contrôle des NCx formés (taille, forme et composition) et présente un faible coût de revient (synthèses en conditions douces et facilité de mise en forme) comparée à la voie physique mais ne permet pas l'obtention d'échantillons d'une grande pureté (moins de défauts, absence de stabilisants organiques). Dans ce manuscrit, nous nous intéresserons uniquement à la méthode dite ascendante et plus spécifiquement à la synthèse par voie colloïdale.

Un colloïde contient des particules en suspensions dispersées dans une solution formant un système stable à deux phases. Dans notre cas, les particules sont tellement petites que d'un point de vue macroscopique, le colloïde semble être une solution homogène. Pourtant la phase dispersée correspond bien à un cristal et non à des molécules dissoutes. Afin d'assurer la stabilité colloïdale en solution et d'éviter l'agrégation, les NCx sont entourés de ligands. Ces ligands sont situés à la surface des NCx et possèdent une tête avec une bonne affinité pour la surface des NCx et une queue avec une bonne affinité pour le solvant. Pendant la synthèse des NCx, certains ligands sont liés à la nanoparticule et d'autres sont libres en solution. L'échange dynamique des ligands à la surface des particules permet notamment un bon contrôle de la croissance des NCx.

En fin de synthèse, il est important d'éliminer les ligands non liés aux NCx. Par exemple, alors que les solvants organiques apolaires apportent une bonne stabilité colloïdale, les solvants organiques polaires ont une faible affinité avec les chaînes apolaires des ligands. En ajoutant de tels solvants, il est possible de déstabiliser la suspension colloïdale et d'agréger les NCx. Ceux-ci peuvent alors être isolés par des cycles de floculation/dispersion.

### **c. Mécanisme de formation**

Les synthèses colloïdales de NCx ont pour but l'obtention de dispersions composées d'objets présentant tous des propriétés équivalentes. Il est donc nécessaire de contrôler la taille de ces nano-objets afin d'obtenir une population monodisperse, c'est à dire avec une

variation en taille inférieure à 5 %.<sup>6</sup> En 1950, LaMer et *al.*, proposent un modèle, présenté en Figure 1, où ils introduisent le concept de « Nucléation-Croissance ». <sup>7</sup> Ce modèle a été développé pour la synthèse de nanoparticules de soufre à partir d'ions thiosulfates mais peut-être élargi aux autres synthèses de NCx. Ce modèle se décompose en trois étapes notée I, II et III sur la Figure 1.

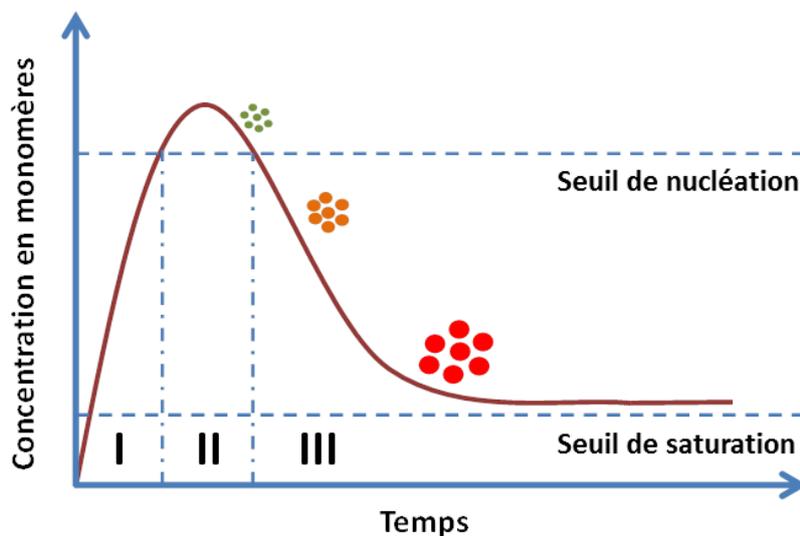


Figure 1. Modèle de LaMer représentant l'évolution de la concentration en monomères en fonction du temps.

Lors de l'injection des précurseurs dans le milieu réactionnel, une importante conversion des précurseurs en monomères (espèce réactive) se produit. La concentration en monomères augmente alors fortement jusqu'à sursaturation du milieu. Cette augmentation de la concentration en monomères se poursuit pour conduire au seuil de nucléation (étape I). Il y a alors formation spontanée de nucléi, ce qui correspond à l'apparition d'une phase cristalline au sein d'un liquide sursaturé en monomères. La formation des nucléi provoque alors une diminution de la concentration en monomères qui passe en dessous du seuil de nucléation (étape II). La nucléation s'arrête au profit de la phase de croissance (étape III).

Dans son modèle, LaMer introduit également le concept d'explosion de nucléation qui permet de découpler les étapes de nucléation et de croissance. Cette explosion intervient si l'étape de nucléation est très courte car il y a formation de tous les nucléi très rapidement puis une croissance lente et « homogène » des NCx. Cette séparation dans le temps entre la phase de nucléation et la phase de croissance permet l'obtention de NCx plus monodisperses.

<sup>6</sup> Park, J.; Joo, J.; Kwon, S. G.; Jang, Y.; Hyeon, T. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2007**, *46* (25), 4630-4660.

<sup>7</sup> LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (11), 4847-4854.

L'étape de croissance est régie par un équilibre thermodynamique entre les monomères présents en solution et les NCx formés. Si la concentration en monomères reste légèrement supérieure au seuil de sursaturation et si nous considérons la croissance des NCx limitée par les phénomènes de diffusion, alors la dispersion en taille de l'échantillon diminue pendant la phase de croissance.<sup>8,9</sup>

Un autre phénomène prend place lors de la formation des NCx et a pour conséquence l'augmentation de la dispersion en taille de l'échantillon. Il s'agit du mûrissement d'Ostwald qui correspond à l'inter-diffusion des monomères des particules les plus petites vers les plus grosses. Ainsi la taille des plus petites particules diminue jusqu'à leur consommation totale et la taille des plus grosses augmente. Afin d'obtenir un échantillon présentant de bonnes propriétés, il est préférable d'éviter ce phénomène qui rend la dispersion en taille des NCx hétérogène.

### d. Structure cristalline

Les NCx, comme leur nom l'indique, sont des cristaux de taille nanométrique composés d'empilements ordonnés d'atomes. Les NCx, que nous allons étudier dans ce manuscrit, présentent majoritairement une structure cristalline zinc blende, à savoir une structure cubique face centrées de groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ . Cependant, une seconde structure, moins fréquente, de type wurtzite est possible et correspond à une structure hexagonale de groupe d'espace  $P6_3mc$ . La Figure 2 représente ces deux types de structures cristallines.<sup>10</sup>

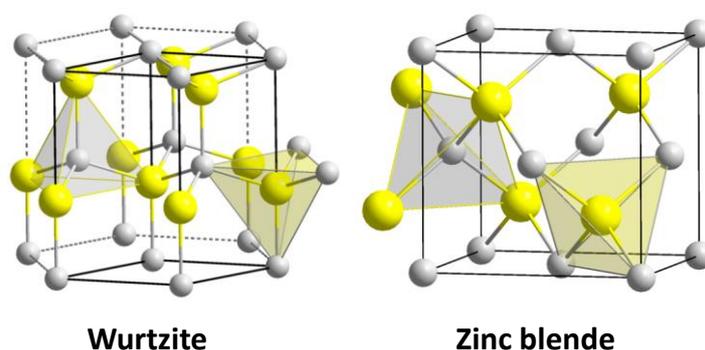


Figure 2. Mailles cristallines élémentaires des structures cristallines wurtzite et zinc blende.

---

<sup>8</sup> Reiss, H. *J. Chem. Phys.* **1951**, *19* (4), 482-487.

<sup>9</sup> Peng, X.; Wickham, J.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (21), 5343-5344.

<sup>10</sup> Madelung, O. *Semiconductors: Data Handbook*, Springer Third edition ed. **2003**.

### e. Contrôle de la forme des nanocristaux

Nous avons vu précédemment qu'un contrôle de la taille des NCx synthétisés était possible par la maîtrise du mécanisme de formation. Cependant, un contrôle de leur forme est également réalisable. Cette maîtrise est très importante puisque, tout comme la taille des NCx, leur morphologie influence grandement leurs propriétés physiques.<sup>11</sup> Les premiers NCx synthétisés en 1993 par Murray et *al.* étaient sphériques.<sup>5</sup> Cette morphologie est la plus thermodynamiquement favorisée puisqu'elle minimise le rapport surface/volume des NCx. Afin d'induire une anisotropie morphologique, il est important de favoriser une croissance cinétique en jouant sur les ligands et la quantité de monomères en solution. En effet les ligands vont avoir des affinités accrues pour certaines facettes du NC. Ainsi, en contrôlant la nature des ligands, il est possible d'orienter la croissance dans une direction ou une autre.<sup>12</sup> Des structures en nanofils<sup>13</sup>, nanodisques<sup>14</sup> ou encore nanoplaquettes (NPLs)<sup>15</sup> ont pu être obtenues.

## 2. Propriétés physico-chimiques des nanocristaux semi-conducteurs luminescents

### a. Généralités sur les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont les propriétés sont intermédiaires entre les métaux et les isolants. La théorie des bandes permet de modéliser le comportement électrique des semi-conducteurs. Deux bandes permises sont particulières, la bande de valence (BV) qui est la bande permise de plus haute énergie complètement remplie d'électrons ( $e^-$ ) et la bande de conduction (BC) qui est la bande permise de plus basse énergie vide ou partiellement remplie d'électrons. La Figure 3 représente le niveau d'énergie relatif de ces deux bandes. La différence d'énergie entre la BC et la BV est appelée bande interdite. Nous observons que pour un métal conducteur la BV et la BC se chevauchent. Dans ce cas, la conductivité électrique peut se faire sans apport d'énergie. Pour un isolant, l'énergie de la bande interdite est trop importante pour que les charges puissent la franchir. Et dans le cas d'un semi-conducteur, cet apport d'énergie est moindre et le passage des électrons de la BV à

---

<sup>11</sup> Alivisatos, A. P. *Science* **1996**, *271* (5251), 933-937.

<sup>12</sup> Alivisatos, A. P.; Peng, X.; Manna, L.; Yang, W.; Wickham, J.; Scher, E.; Kadavanich, A. *Nature* **2000**, *404* (6773), 59-61.

<sup>13</sup> Manna, L.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (51), 12700-12706.

<sup>14</sup> Puntès, V. F.; Zanchet, D.; Erdonmez, C. K.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (43), 12874-12880.

<sup>15</sup> Ithurria, S.; Dubertret, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (49), 16504-16505.

la BC est possible. L'électron peut donc passer de la BV à la BC sous l'influence d'une excitation. Un trou ( $h^+$ ) apparaît alors dans la bande de valence. La paire électron-trou ( $e^-h^+$ ) est appelée exciton. La distance moyenne entre l'électron et le trou est appelée rayon de Bohr.<sup>11,16</sup>

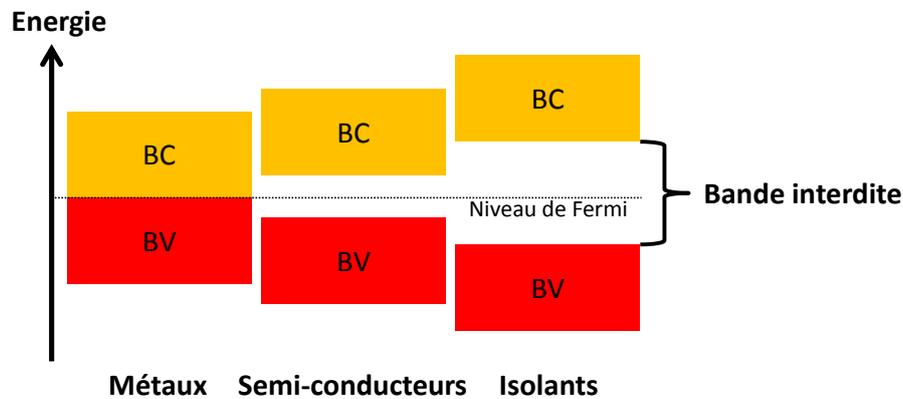


Figure 3. Diagramme énergétique représentant les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants. Le niveau de Fermi, intrinsèque au système, équivaut au niveau de plus basse énergie occupé par les électrons à 0 °K.

Les semi-conducteurs sont présents dans quasiment tous les appareils électroniques aujourd'hui. Ils ont permis la miniaturisation de nos appareils électroniques mais aussi l'allongement de leur durée de vie. Les matériaux semi-conducteurs les plus communs sont des solides inorganiques cristallins. Parmi les nombreux groupes de semi-conducteurs qui existent, nous pouvons citer notamment les semi-conducteurs élémentaires tels que le silicium qui appartient au groupe 14 (IV) du tableau périodique. Leur couche électronique de valence est seulement à moitié remplie ce qui permet un échange d'électron avec un autre atome de silicium. Certains semi-conducteurs sont formés de plusieurs éléments avec des éléments pauvres en électrons et d'autres riches en électrons. C'est le cas des matériaux II-VI qui sont composés d'éléments des groupes 12 et 16 du tableau périodique dont CdSe et ZnS font partie. Dans ce manuscrit, nous nous intéresserons aux matériaux semi-conducteurs III-V qui sont composés d'éléments des groupes 13 et 15 du tableau périodique et plus particulièrement de l'InP.

### b. Confinement quantique

Les NCx présentent des propriétés intermédiaires entre les molécules et le matériau massif. Le diagramme énergétique d'une molécule est constitué de niveaux d'énergie discrets

<sup>16</sup> Rogach, A. L. *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots*. SpringerWien New York, 2008.

alors que celui du matériau massif est constitué de bandes de continuum d'énergie comme représenté sur la Figure 4. Les NCx semi-conducteurs (ou quantum dots, QDs) possèdent un diagramme énergétique constitué de niveaux d'énergie discrets très proches les uns des autres.<sup>17</sup>

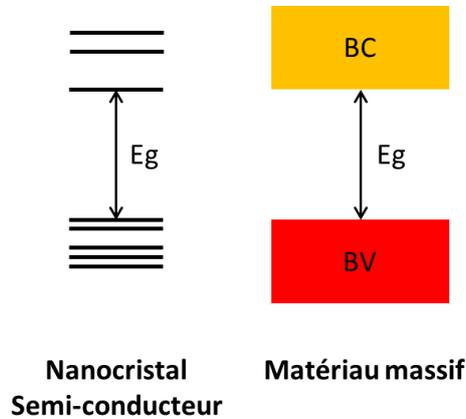


Figure 4. Schéma comparatif des diagrammes énergétiques d'un nanocristal de semi-conducteur et d'un semi-conducteur massif.

Dans le cas des NCx semi-conducteurs, le rayon de Bohr de l'exciton est plus grand que la particule elle-même. Il s'agit du confinement quantique c'est à dire que le déplacement des électrons et des trous est limité par la dimension de la particule. C'est pour cette raison que les NCx semi-conducteurs présentent une structure électronique en niveaux discrets et non en bandes. L'électron, ayant été excité par absorption d'énergie (énergie supérieure à la bande interdite), se retrouve dans la bande de conduction puis se désexcite afin de retourner dans la bande de valence. En reformant la paire  $e^-h^+$ , l'électron va libérer une énergie équivalente à l'énergie de bande interdite. L'une des principales caractéristiques des NCx est l'augmentation de l'énergie de la bande interdite avec la diminution de leur taille. Ainsi, il y a un déplacement des maxima d'absorption et de luminescence vers les hautes énergies par rapport au matériau massif. Par le contrôle de la taille des NCx, il est donc possible de moduler leur longueur d'onde d'émission.

Il existe deux types de bandes interdites qui dépendent du mode de recombinaison de l'exciton lors de sa désexcitation. Les semi-conducteurs à bande interdite indirecte nécessitent l'absorption d'un phonon (quantité d'énergie gagnée ou cédée par un mode de vibration d'un solide cristallin) simultanément à l'émission d'un photon. Les semi-conducteurs à bande interdite directe ne nécessitent pas cette absorption de phonon. Ainsi les recombinaisons

<sup>17</sup> Htoon, H.; Cox, P. J.; Klimov, V. I. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93* (18), 187402-187404.

radiatives (émission d'un photon) sont plus probables dans un semi-conducteur à bande interdite directe que dans un semi-conducteur à bande interdite indirecte.

Il est possible d'exprimer l'énergie de bande interdite en fonction du rayon de Bohr de l'exciton. Tout d'abord dans le cas idéal de NCx sphériques, l'énergie de bande interdite (eV) peut être déterminée en utilisant l'approximation déterminée par L.E Brus <sup>4,18</sup> :

$$E_g \approx E_g^{massif} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 r} \quad (1.1)$$

$E_g^{massif}$  représente la valeur énergétique de la bande interdite du matériau massif (en eV). Le deuxième terme représente l'effet du confinement quantique pour un puit de potentiel dans lequel sont confinés un électron de masse  $m_e^*$  et un trou de masse  $m_h^*$  (en kg).  $r$  représente le rayon de la particule (en nm) et  $\hbar$  la constante réduite de Planck égale à  $1,0546 \cdot 10^{-34}$  J.s. Le dernier terme correspond à l'attraction coulombienne exercée entre l'électron et le trou avec  $\epsilon_r$  la permittivité diélectrique statique du matériau relative à celle du vide  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  F.m<sup>-1</sup>. Comme précisé précédemment, la valeur énergétique de la bande interdite augmente avec la diminution du rayon et est caractérisé par le rayon de Bohr de l'exciton. Celui-ci représente l'interaction coulombienne entre les charges de l'électron et du trou :

$$r_B = \frac{\hbar^2 \epsilon_r}{e^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (1.2)$$

On peut alors introduire le rayon de Bohr dans l'équation (1.1) où les rayons  $r$  et  $r_B$  sont exprimés en nm :

$$E_g \approx E_g^{massif} + \frac{e^2}{\epsilon_r r} \left( \frac{\hbar \pi^2 r_B}{2r} - \frac{1,8}{\epsilon_0} \right) = E_g^{massif} + \frac{2,6}{\epsilon_r r} \left( 2,74 \frac{r_B}{r} - 1 \right) \quad (1.3)$$

Ainsi la valeur énergétique de la bande interdite augmente bien avec la diminution du rayon en  $\left(\frac{1}{r^2}\right)$ .

---

<sup>18</sup> Brus, L. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90 (12), 2555-2560.

### c. Propriétés d'absorbance

L'absorption d'un photon n'a lieu que si son énergie est supérieure à l'énergie de bande interdite du matériau. Comme présenté précédemment, l'électron présent sur la BV va alors être promu sur la BC et laisser un trou sur la BV. Un spectre d'absorbance présente des maximums correspondant à la structure discrète des niveaux d'énergie. Un maximum est particulièrement marqué, il correspond à la transition du premier état excitonique. Nous pouvons relier la longueur d'onde d'absorbance de ce pic à l'énergie de bande interdite grâce à l'équation (1.4), où  $h$  représente la constante de Planck ( $6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s) et  $c$  la célérité ( $3 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup>).

$$\lambda_{abs} = \frac{hc}{E_g} \quad (1.4)$$

En effet, la densité d'états augmentant fortement aux grandes énergies, peu de maxima sont observés aux basses longueurs d'ondes ce qui confère l'avantage aux NCx semi-conducteurs de pouvoir être excités sur une grande plage d'énergie. La position des maxima est relié à la bande interdite mais aussi à la taille et à la forme des nanoparticules considérées. La largeur de ce pic est quant à elle influencée par la distribution en taille des NCx. Un spectre d'absorbance est représenté sur la Figure 5 et permet de visualiser ces caractéristiques. Si un échantillon présente une grande polydispersité alors seul un léger épaulement sera observé sur le spectre d'absorbance.<sup>16,19</sup>

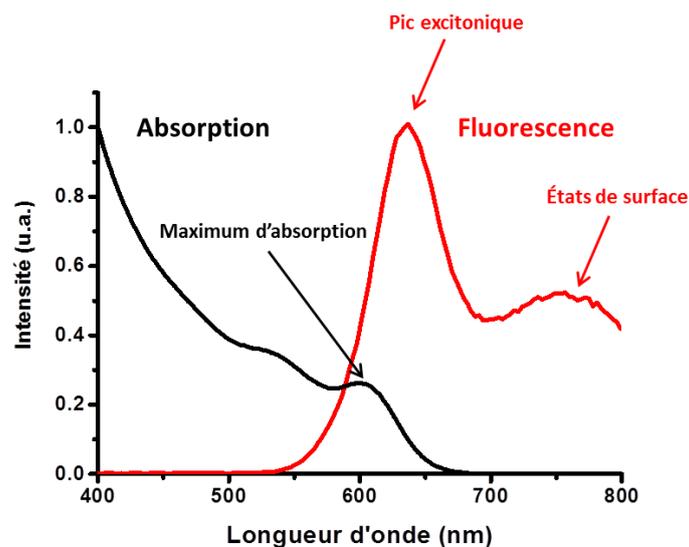


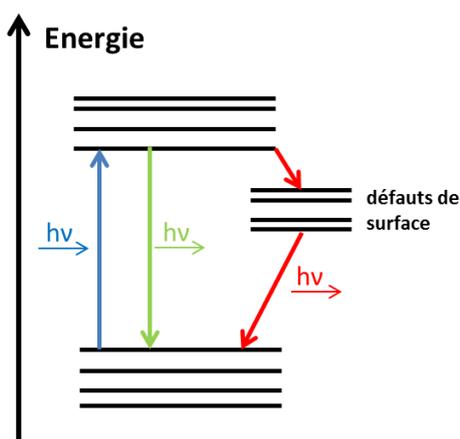
Figure 5. Spectres d'absorption et de fluorescence d'une solution colloïdale d'InP avec un déplacement de Stokes de 34 nm.

<sup>19</sup> Norris, D. J.; Efros, A. L.; Rosen, M.; Bawendi, M. G. *Phys. Rev. B* **1996**, 53 (24), 16347-16354.

#### d. Propriétés de fluorescence

Lorsque l'exciton est formé après l'absorption d'un photon, le système peut revenir à son état initial par recombinaison radiative de l'électron et du trou. En réalisant un spectre de fluorescence, une raie étroite et symétrique apparaît et correspond à une énergie égale à celle de la bande interdite (Figure 5). Cependant, un déplacement de Stokes est classiquement observé. Si l'énergie absorbée par excitation d'un photon est supérieure à la bande interdite, alors il existe une perte d'énergie (chaleur ou phonons) de l'électron excité entre le moment de son excitation et de sa relaxation.<sup>16,19,20</sup> Ceci se traduit par un décalage du spectre de fluorescence vers les grandes longueurs d'ondes par rapport au maximum d'absorbance.

Un phénomène peut fortement influencer la fluorescence des NCx, il s'agit des défauts de surface ou pièges de surfaces. En effet ceux-ci peuvent induire des canaux de recombinaisons radiatifs à plus faible énergie ou des canaux de recombinaisons non radiatifs qui diminuent fortement la fluorescence des NCx. Sur le spectre de fluorescence, il est alors possible d'observer un large signal aux grandes longueurs d'ondes (Figure 5). Un schéma représentant de manière simplifiée ces états de surface est présenté sur la Figure 6. Un moyen de quantifier ces phénomènes est le rendement quantique (RQ). Il s'agit du rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés par le NC. La plupart des NCx de semi-conducteurs « nus » présentent un RQ inférieur à 10 % à cause d'un grand nombre de défauts présents à leur surface.<sup>21,22</sup>



**Figure 6. Représentation d'un diagramme énergétique d'un NC semi-conducteur. L'absorbance d'un photon est représentée en bleu. Après recombinaison, il y a émission d'un photon représenté en vert. La présence de défauts de surface est représentée en rouge.**

<sup>20</sup> Efros, A. L.; Rosen, M.; Kuno, M.; Nirmal, M.; Norris, D. J.; Bawendi, M. *Phys. Rev. B* **1996**, *54* (7), 4843-4856.

<sup>21</sup> Qu, L.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (9), 2049-2055.

<sup>22</sup> Yu, W. W.; Peng, X. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, *41* (13), 2368-2371.

### 3. Les hétérostructures cœur/coque

#### a. Les avantages d'une hétérostructure cœur/coque

La surface joue un grand rôle dans les propriétés optiques des NCx de semi-conducteurs car elle comprend un grand nombre d'atomes comparé au nombre d'atomes total de la nanoparticule. Nous avons vu que les électrons excités lors de l'absorption d'un photon se désexcitent parfois par les niveaux d'énergie des défauts de surface. Les défauts de surface peuvent être corrigés par un réarrangement cristallin ou passivés. La passivation peut être réalisée par la formation d'une couche de ligands organiques ou par la croissance d'un autre matériau semi-conducteur sur le premier.

L'enrobage par des molécules organiques permet d'améliorer les propriétés de stabilité colloïdales et les propriétés optiques mais ne suffit pas à complètement supprimer les défauts de surface du NC. De plus, les ligands ne permettent pas de protéger la nanoparticule de l'oxygène et de l'eau présents dans l'air. Le NC exposé à l'oxygène et/ou à l'eau sera alors photosensibilisé et pourra photoblanchir ou s'altérer.<sup>23,24,25</sup>

Afin de rendre les NCx moins sensibles à leur environnement et pour améliorer leurs propriétés optiques, il est courant de faire croître un second matériau semi-conducteur qui enrobe le NC initial. Ces hétérostructures sont appelées des systèmes cœur/coque. La coque va ainsi permettre de supprimer les défauts de coordination de surface et les défauts de structure cristalline et, par conséquent, augmenter la fluorescence et le RQ du NC. De plus, ce second matériau permet de protéger le cœur de l'environnement ce qui améliore sa photostabilité.<sup>26,27,28</sup>

#### b. Les différents types d'alignements de bandes

Selon la position relative des BV et BC des deux semi-conducteurs composants le système cœur/coque, les hétérostructures sont classées en trois grandes familles représentées sur la Figure 7.<sup>26,28</sup>

<sup>23</sup> Green, M. J. *Mater. Chem.* **2010**, *20* (28), 5797-5809.

<sup>24</sup> Guzelian, A. A.; Katari, J. E. B.; Kadavanich, A. V.; Banin, U.; Hamad, K.; Juban, E.; Alivisatos, A. P.; Wolters, R. H.; Arnold, C. C.; Heath, J. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (17), 7212-7219.

<sup>25</sup> Mičić, O. I.; Jones, K. M.; Cahill, A.; Nozik, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (49), 9791-9796.

<sup>26</sup> Reiss, P.; Protière, M.; Li, L. *Small* **2009**, *5* (2), 154-168.

<sup>27</sup> Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (2), 468-471.

<sup>28</sup> Smith, A. M.; Nie, S. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43* (2), 190-200.

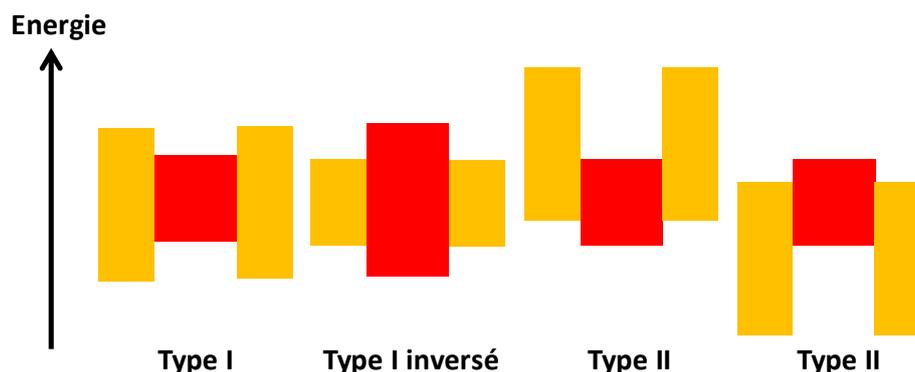


Figure 7. Représentation schématique des différents types de systèmes cœur/coques. Les bandes interdites des cœurs sont représentées en rouge et les bandes interdites des coques sont représentées en jaune.

Les cœur/coques de type I consistent en une coque possédant une bande interdite plus grande que celle du cœur. Ainsi la BV de la coque est plus basse en énergie que celle du cœur et sa BC est plus élevée. L'électron et le trou se retrouvent donc confinés dans le cœur. Cette augmentation du confinement permet d'améliorer les propriétés optiques du matériau.

Dans les cœurs/coques de type I inversés, la BV du cœur est à plus basse énergie que celle de la coque et sa BC plus haute. Les porteurs de charge se retrouvent alors partiellement délocalisés dans la coque. La longueur d'onde d'émission du matériau est alors contrôlée par la taille de la coque.

Enfin, dans les systèmes de type II, les BV et BC du cœur et de la coque sont en quinconce. La bande interdite du système est donc plus petite que celle de l'un et de l'autre des matériaux. La longueur d'onde d'émission peut être contrôlée par l'épaisseur de la coque.

### c. Paramètre de maille

Un élément important à prendre en compte lors de la croissance d'une coque est le paramètre de maille des matériaux concernés. En effet, la croissance d'une coque sur un premier NC semi-conducteur se fait par croissance épitaxiale. Il s'agit d'une croissance orientée d'un cristal par rapport à un autre dont les deux matériaux possèdent un certain nombre d'éléments de symétrie communs dans leurs réseaux cristallins et des paramètres de maille proches. Si la différence de paramètre de maille, entre les deux matériaux, est trop importante, elle engendre des dislocations et des défauts dus à la trop forte contrainte de la structure de la coque sur la structure du cœur. Cependant même avec ces contraintes il est

possible de faire croître des matériaux présentant un grand désaccord de paramètres de maille entre eux.<sup>26,28</sup> Par exemple, les NCx de CdSe/CdS présentent un désaccord de maille de 4 % entre le cœur et la coque<sup>29</sup> et les NCx de CdSe/ZnSe de 6,3 %.<sup>30</sup> La croissance est possible dans ce cas grâce à la structure anionique commune.<sup>31</sup> De même des hétérostructures avec deux coques permettent de déposer une coque tampon avec un paramètre de maille intermédiaire entre celui du cœur et celui de la coque extérieure pour diminuer les contraintes comme dans le système CdSe/CdS/ZnS.<sup>32</sup>

## 4. Applications des nanocristaux semi-conducteurs luminescents

### a. Domaine biomédical

Une application très prometteuse des NCx semi-conducteurs est leur utilisation dans le domaine biomédical et plus particulièrement pour l'imagerie biomédicale. Dans ce domaine, les fluorophores organiques sont principalement et historiquement les plus utilisés. Ils présentent une faible toxicité et leur élimination est rapide. Cependant, leurs propriétés optiques ne sont pas optimales. En effet, ces systèmes ont une longueur d'onde d'émission fixée, de faibles intensités de fluorescence lorsqu'ils sont observés en particule unique et ils photoblanchissent très rapidement. Les NCx semi-conducteurs luminescents permettent de pallier ces problèmes et furent proposés en 1998 pour les remplacer.<sup>33,34</sup>

De nombreuses revues traitent des NCx semi-conducteurs pour le domaine biomédical et voici les principaux avantages de ces nanoparticules<sup>35,36,37</sup> :

- L'intensité de fluorescence d'une nanoparticule unique est plus importante qu'une molécule de fluorophore à RQ égal grâce à une plus grande section efficace d'absorption.
- Les NCx sont plus résistants au photoblanchiment ce qui facilite la prise et l'analyse des images.

---

<sup>29</sup> Peng, X.; Schlamp, M. C.; Kadavanich, A. V.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (30), 7019-7029.

<sup>30</sup> Reiss, P.; Bleuse, J.; Pron, A. *Nano Lett.* **2002**, *2* (7), 781-784.

<sup>31</sup> Danek, M.; Jensen, K. F.; Murray, C. B.; Bawendi, M. G. *Chem. Mater.* **1996**, *8* (1), 173-180.

<sup>32</sup> Talapin, D. V.; Mekis, I.; Götzinger, S.; Kornowski, A.; Benson, O.; Weller, H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (49), 18826-18831.

<sup>33</sup> Chan, W. C. *Science*. **1998**, *281* (5385), 2016-2018.

<sup>34</sup> Bruchez Jr., M. *Science*. **1998**, *281* (5385), 2013-2016.

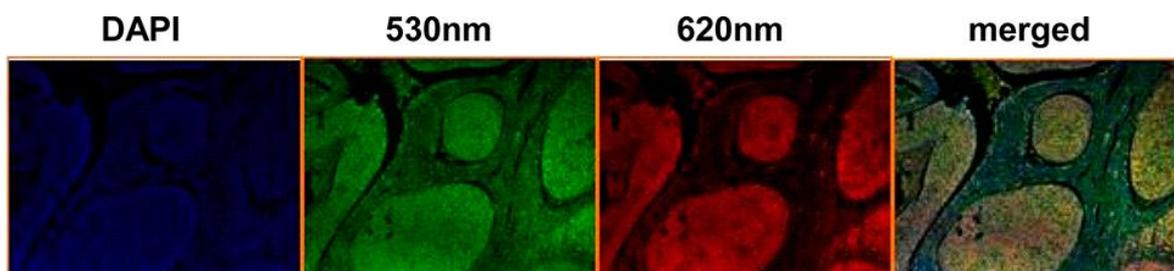
<sup>35</sup> Medintz, I. L.; Uyeda, H. T.; Goldman, E. R.; Mattoussi, H. *Nat. Mater.* **2005**, *4* (6), 435-446.

<sup>36</sup> Bogart, L. K.; Pourroy, G.; Murphy, C. J.; Puentes, V.; Pellegrino, T.; Rosenblum, D.; Peer, D.; Lévy, R. *ACS Nano* **2014**, *8* (4), 3107-3122.

<sup>37</sup> Zhou, J.; Yang, Y.; Zhang, C. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (21), 11669-11717.

- Il est possible de moduler la longueur d'onde d'émission pour une même longueur d'onde d'excitation en utilisant différentes tailles afin de visualiser simultanément différentes zones d'intérêt. Cette technique est nommée multiplexage (Figure 8).<sup>38</sup>
- Sur un NC il est possible de fonctionnaliser la surface avec des fonctions chimiques de natures différentes alors qu'avec un fluorophore organique une seule fonction peut généralement être accrochée. De plus les propriétés des fluorophores seront plus sensibles à l'ajout de cette fonction que les NCx.

Pour l'imagerie *in vitro* (test en tube, hors de l'organisme vivant), les fluorophores organiques présentent de nombreux atouts comme présentés ci-dessus et c'est surtout la photostabilité des NCx qui est mise en avant pour les remplacer. L'imagerie *in vivo* (sur un organisme vivant) impose plus de contraintes à cause de l'absorbance des tissus et des fluides organiques. En effet les NCx doivent présenter des longueurs d'onde d'absorption et d'émission dans le proche infra-rouge (IR) entre 700 et 900 nm ou entre 1000 et 1350 nm. Les tissus et les fluides organiques absorbent et émettent moins à ces longueurs d'ondes. Les NCx sont donc de très bons candidats pour des applications dans ces gammes de longueurs d'onde. Pour être utilisé en imagerie *in vivo*, les NCx doivent avoir une taille inférieure à 100 nm pour pouvoir franchir les barrières biologiques et ne pas relarguer de substances toxiques.<sup>39</sup>



**Figure 8. Images réalisées dans le cadre du multiplexage. Les nanocristaux excités à la même longueur d'onde sont attachés à des zones d'intérêts différents. L'image nommé « merged » correspond à l'assemblage de toutes les images prises. (issu de la référence 38)**

---

<sup>38</sup> Xu, H.; Xu, J.; Wang, X.; Wu, D.; Chen, Z. G.; Wang, A. Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5 (8), 2901-2907.

<sup>39</sup> Altinoğlu, E. İ.; Adair, J. H. *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology* **2010**, 2 (5), 461-477.

## b. Domaine optoélectronique

L'un des autres grands domaines d'application des NCx est l'optoélectronique. Il existe différents dispositifs qui intègrent des NCx semi-conducteurs luminescents comme les lasers, les capteurs, les photodétecteurs, les transistors, les cellules photovoltaïques ou encore les dispositifs d'affichage et d'éclairage à base de diodes électroluminescentes (DEL). Nous en présenterons ici quelques-uns sans volonté d'exhaustivité.<sup>40</sup>

La recherche sur l'amélioration des panneaux photovoltaïques est très en vogue ces dernières décennies pour la diminution des dépenses énergétiques. Les NCx semi-conducteurs ont été intégrés pour la fabrication de ces cellules avec des polymères conjugués. Malgré le gros travail réalisé, il reste beaucoup d'améliorations à apporter au système car les caractéristiques restent moyennes, autour de 9 % d'efficacité contre 15 % pour les cellules photovoltaïques à base de silicium.<sup>41,42</sup>

L'une des applications les plus étudiées est la fabrication de dispositifs d'affichages et d'éclairages intégrant des DEL. Toujours dans un souci d'économiser les ressources mondiales, les DEL se sont imposées sur le marché. Elles ont pour intérêt une forte autonomie, une bonne durée de vie et une consommation électrique réduite par rapport aux dispositifs précédemment utilisés comme les lampes à incandescence ou les lampes halogènes. Il existe deux techniques d'intégration de NCx dans des DEL.

La première technique de fabrication de DEL consiste à déposer un film de NCx directement sur une DEL bleue commerciale à base de GaN. Les NCx absorbent et réémettent les photons émis par la DEL bleue. Ce système est schématisé sur la Figure 9 et est relativement simple à mettre en place.

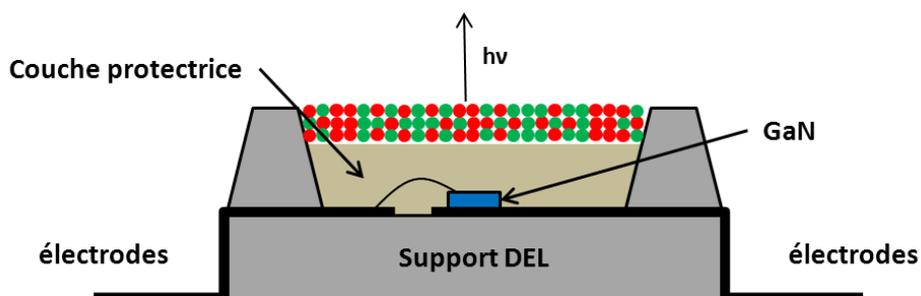


Figure 9. Schéma d'un système de DEL embarquant une DEL bleue commerciale et des NCx. Les cercles représentent les NCx avec leur couleur d'émission.

<sup>40</sup> Talapin, D. V.; Lee, J.-S.; Kovalenko, M. V.; Shevchenko, E. V. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (1), 389-458.

<sup>41</sup> Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (6), 908-918.

<sup>42</sup> Carey, G. H.; Abdelhady, A. L.; Ning, Z.; Thon, S. M.; Bakr, O. M.; Sargent, E. H. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (23), 12732-12763.

La seconde consiste en un film de NCx semi-conducteurs luminescents directement déposé entre deux électrodes. L'anode injecte des trous dans la BV des NCx et la cathode injecte des électrons dans la BC. Sous l'attraction d'un champ électrique externe, les charges migrent vers l'autre électrode. Ces charges se recombinent dans les NCx et émettent en se désexcitant, des photons d'énergie égale à la bande interdite des NCx. Dans ce système la DEL est directement composée de NCx et la Figure 10 présente le schéma de ce type de système.

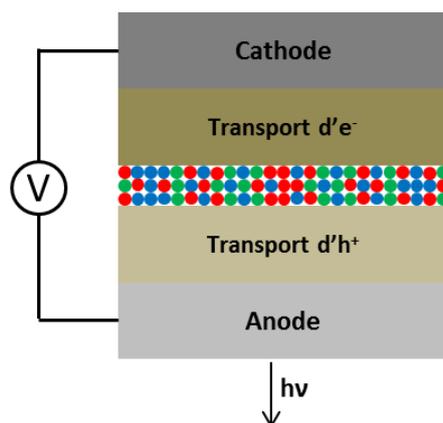


Figure 10. Schéma d'un système où les NCx constituent une DEL. Les cercles représentent les NCx avec leur couleur d'émission.

Le premier système est plus facile à mettre en place mais l'avantage du second est le gain énergétique et la possibilité de miniaturiser encore plus le système. Ainsi il est possible d'obtenir des DEL émettant dans toutes les couleurs. Les défis sur ces types de dispositifs restent l'amélioration des systèmes utilisant les NCx comme DEL ainsi que l'amélioration de la définition et de la pureté des couleurs. Des systèmes commerciaux d'écrans de télévision<sup>43</sup> existent déjà mais il y a encore peu de recul sur la stabilité de ces dispositifs dans le temps.<sup>44,45,46</sup>

## 5. Le choix de l'InP et ses caractéristiques

Plusieurs raisons nous ont poussé à travailler sur l'InP. La première est la toxicité des NCx semi-conducteurs II-VI c'est-à-dire à bases de cadmium, plomb et mercure. En effet, ces

<sup>43</sup> Samsung KS9500 9-Series Curved 4K SUHD TV, LG 65-inch UF9400 Quantum Dot 4K UHD TV.

<sup>44</sup> Shirasaki, Y.; Supran, G. J.; Bawendi, M. G.; Bulović, V. *Nat. Photonics* **2012**, 7 (1), 13-23.

<sup>45</sup> Kim, S.; Im, S. H.; Kim, S.-W. *Nanoscale* **2013**, 5 (12), 5205-5214.

<sup>46</sup> Frecker, T.; Bailey, D.; Arzeta-Ferrer, X.; McBride, J.; Rosenthal, S. J. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2016**, 5 (1), 3019-3031.

matériaux, malgré leur plus grande maturité du point de vue des synthèses par rapport à l'InP (notamment CdSe), présentent des toxicités intrinsèques importantes. Par ailleurs, la Commission Européenne a accepté la directive 2002/95/EC de la « Restriction of Hazardous Substances Directive » (ROHS) qui restreint l'utilisation du cadmium, du plomb et du mercure dans les équipements électriques et électroniques mis sur le marché de l'Union Européenne d'ici 2021.<sup>47</sup> Ainsi, le cadmium ne pourra être toléré qu'à la hauteur de 0.01 % en poids dans le matériau homogène, et le plomb et le mercure à 0.1 %. Cependant, même si des études sur la toxicité des NCx d'InP par rapport à l'être humain n'ont jamais été réalisées, le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) a classé les microparticules d'InP en catégorie 2A qui correspond à une classe d'agents probablement cancérigène pour l'humain.<sup>48</sup> Malgré cela, des études comparatives entre InP/ZnS et CdSe/ZnS montrent que les premiers sont plus stables. En effet les NCx d'InP/ZnS sont moins dégradés et les éléments ne sont pas relargués dans le milieu biologique. *In vivo*, l'étude montre aussi que les NCx InP/ZnS affectent moins le système biochimique que les NCx de CdSe/ZnS qui peuvent entraîner une destruction des membranes, des gènes et la perturbation de plusieurs phénomènes biochimiques nécessaires à la vie.<sup>49</sup> D'autres études montrent la très faible toxicité intrinsèque de l'InP.<sup>50,51</sup>

Le phosphore d'indium (InP) est un semi-conducteur de la famille des III-V. L'InP possède une énergie de bande interdite directe à 300 K de 1,35 eV ce qui correspond à 925 nm en longueur d'onde. La structure cristalline de ce NC semi-conducteur est majoritairement en zinc blende même si une croissance en wurtzite est possible. Son rayon de Bohr est d'environ 12 nm.<sup>52</sup> Les NCx d'InP nus présentent en général un RQ inférieur à 1 % principalement dû à des défauts et des pièges de surface. Ces NCx sont de plus très sensibles à l'oxydation en présence d'eau et d'oxygène.<sup>53</sup> Pour augmenter leurs propriétés optiques et leur stabilité, il est commun de faire croître une coque d'un autre semi-conducteur. Ainsi, il est possible d'obtenir des objets très luminescents jusqu'à 70-85 % de RQ.<sup>54</sup>

---

<sup>47</sup> Directive 2011/65/UE de la Commission Européenne.

<sup>48</sup> IARC Ed. World Health Organization, **2006**.

<sup>49</sup> Brunetti, V.; Chibli, H.; Fiammengo, R.; Galeone, A.; Malvindi, M. A.; Vecchio, G.; Cingolani, R.; Nadeau, J. L.; Pompa, P. P. *Nanoscale* **2013**, 5 (1), 307-317.

<sup>50</sup> Chibli, H.; Carlini, L.; Park, S.; Dimitrijevic, N. M.; Nadeau, J. L. *Nanoscale* **2011**, 3 (6), 2552-2559.

<sup>51</sup> Lin, G.; D, M.; Ouyang, Q.; S, B.; Hu, R.; Ph, D.; Ding, Z.; S, B.; Tian, J.; M, M.; Yin, F.; Ph, D.; Xu, G.; Ph, D.; Chen, Q.; D, M.; Wang, X.; D, M.; Yong, K.; Ph, D. *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **2015**, 11 (2), 341-350.

<sup>52</sup> Green, M. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 6, 355-363.

<sup>53</sup> Jasinski, J.; Leppert, V. J.; Lam, S.-T.; Gibson, G. a.; Nauka, K.; Yang, C. C.; Zhou, Z.-L. *Solid State Commun.* **2007**, 141 (11), 624-627.

<sup>54</sup> Li, L.; Reiss, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (35), 11588-11589.

Outre sa plus faible toxicité par rapport aux matériaux II-VI, la large gamme de longueurs d'ondes atteignables par l'InP en fait un matériau de choix pour des applications optoélectroniques ou biomédicales. Comme tous les NCx semi-conducteurs luminescents, il est possible de moduler la longueur d'onde d'émission de l'InP en fonction de sa taille. Étant donné sa large bande interdite et son grand rayon de Bohr, il est possible théoriquement d'obtenir des NCx émettant dans tout le spectre du visible jusqu'au proche IR. Ce plus large spectre électromagnétique par rapport au CdSe permet d'envisager des applications dans le domaine biomédical que ne permettent pas les NCx CdSe. Ces dernières années, l'engouement grandissant pour la synthèse de nanocristaux d'InP a notamment conduit à la publication de revues sur le sujet.<sup>55,56,57</sup>

## II. Différentes voies de synthèses d'InP

### 1. Les premières synthèses de nanocristaux d'InP

C'est au début des années 90 que les premières synthèses colloïdales d'InP sont élaborées par Uchida *et al.* en 1990 et par Douglas *et al.* en 1991.<sup>58,59</sup> La première consiste à synthétiser des NCx d'InP dans des cages de zéolithes en s'appuyant sur des synthèses existantes de GaP.<sup>60</sup> Les cages de zéolithes sont plongées dans du nitrate d'indium puis par des lavages successifs à l'eau déionisée, les ions nitrates sont éliminés. Les ions indium sont piégés dans les cages et un flux de gaz de phosphine (PH<sub>3</sub>) à haute température permet la formation d'InP caractérisé par spectroscopie photo-acoustique. Cette technique de caractérisation consiste à exciter l'échantillon par un laser. Les particules convertissent une partie de l'énergie lumineuse absorbée en signal acoustique proportionnel à l'énergie de bande interdite.<sup>58</sup> La seconde méthode de synthèse, décrite par Douglas *et al.*, met en jeu un complexe à la fois source d'indium et de phosphore synthétisé à partir de chlorure d'indium alkylé et de tris(triméthylsilyl)phosphine (P(TMS)<sub>3</sub>). Cette synthèse s'appuie sur les travaux de Wells *et al.* sur la déhalosilylation (Figure 11).<sup>61</sup> La synthèse est réalisée dans le méthanol avec l'ajout de phosphine primaire comme ligand pour éviter la précipitation pendant la

---

<sup>55</sup> Brichkin, S. B. *Colloid J.* **2015**, *77* (4), 393-403.

<sup>56</sup> Tamang, S.; Lincheneau, C.; Hermans, Y.; Jeong, S.; Reiss, P. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (8), 2491-2506.

<sup>57</sup> Reiss, P.; Carrière, M.; Lincheneau, C.; Vaure, L.; Tamang, S. *Chem. Rev.* **2016**, ASAP.

<sup>58</sup> Uchida, H.; Ogata, T.; Yoneyama, H. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *173* (1), 103-106.

<sup>59</sup> Douglas, T.; Theopold, K. H. *Inorg. Chem.* **1991**, *30* (4), 594-596.

<sup>60</sup> Mac Dougall, J. E.; Eckert, H.; Stucky, G. D.; Herron, N.; Wang, Y.; Moller, K.; Bein, T.; Cox, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (20), 8006-8007.

<sup>61</sup> Wells, R. L.; Pitt, C. G.; McPhail, A. T.; Purdy, A. P.; Shafieezad, S.; and Hallock, R. B. *Chem. Mater.* **1989**, *1* (1), 4-6.

réaction. La caractérisation par microscopie électronique en transmission (MET) montre une forte oxydation des nanoparticules.<sup>60</sup> Depuis ces premières synthèses d'InP, les voies de synthèses se sont multipliées et nous les classerons selon le précurseur de phosphore utilisé. Le premier précurseur présenté ici est P(TMS)<sub>3</sub>, le précurseur de phosphore le plus étudié jusqu'à présent.

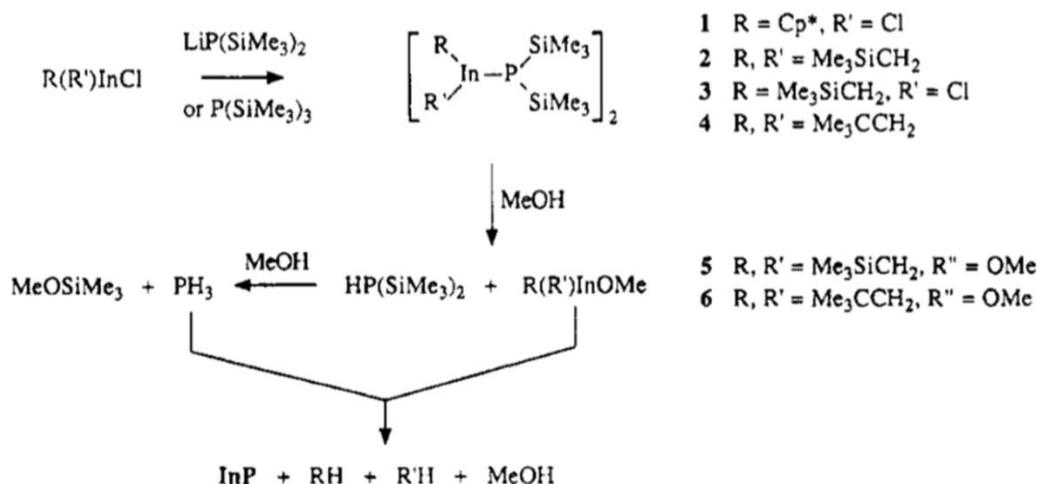


Figure 11. Schéma réactionnel pour la formation d'InP basée sur la déhalosilylation. (issu de la référence 59)

## 2. Synthèse avec P(TMS)<sub>3</sub>

### a. Synthèse dans les solvants coordinants

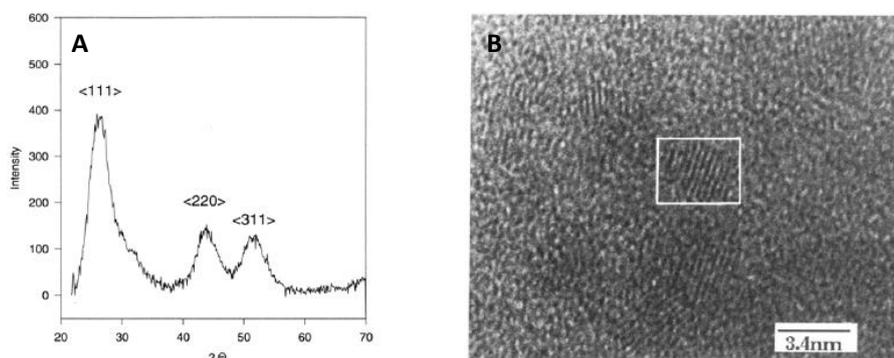
Un solvant coordinant joue à la fois le rôle de solvant et de ligand pour stabiliser les NCx en solution. En s'appuyant sur les travaux de Murray *et al.*<sup>5</sup> sur la synthèse de NCx de CdE (E = Se, S, Te) réalisée dans un mélange de trioctylphosphine et d'oxyde de trioctylphosphine (TOP/TOPO), Micic *et al.* mettent au point un nouveau type de synthèse d'InP dans ces mêmes solvants à haut point d'ébullition (environ 400 °C).<sup>62</sup> Les synthèses pour la formation de NCx d'InP sont réalisées quasi-exclusivement dans de la verrerie type schlenk sous atmosphère inerte à cause de la sensibilité du matériau à l'eau et à l'oxygène. En 1994, ils proposent une synthèse à haute température (260-300 °C) dans un mélange TOP/TOPO.<sup>63</sup> Le précurseur d'indium, un chlorooxalatoindium, est mélangé à P(TMS)<sub>3</sub> dans un mélange TOP/TOPO à température ambiante (TA) puis chauffé à 270 °C pendant 3 à 7 jours. Les NCx sont caractérisés par spectroscopie d'absorbance, de fluorescence, par

<sup>62</sup> Micic, O. I.; Curtis, C. J.; Jones, K. M.; Sprague, J. R.; Nozik, A. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (19), 4966-4969.

<sup>63</sup> Micic, O. I.; Sprague, J. R.; Curtis, C. J.; Jones, K. M.; Machol, J. L.; Nozik, a. J.; Giessen, H.; Fluegel, B.; Mohs, G.; Peyghambarian, N. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (19), 7754-7759.

diffraction des rayons X (DRX) et MET à haute résolution (Figure 12). Les spectres d'absorbance des objets obtenus présentent une première transition électronique avec un épaulement large autour de 530 nm. Les NCx ont un diamètre d'environ 2,5 nm et possèdent une structure zinc blende. Cependant, aucune fluorescence n'est observée, seuls les états de surfaces sont visibles. Par la suite, ce même groupe améliore cette première synthèse en augmentant la taille des NCx accessibles par variation de la concentration en précurseur et de la température de décomposition.

En 1998, ils montrent que leurs NCx sont partiellement oxydés en surface lorsqu'ils sont exposés à l'air malgré la couche de TOP/TOPO en surface.<sup>25</sup> Guzelian *et al.* avaient déjà montré qu'une couche d'oxyde se forme à la surface des NCx d'InP par spectroscopie photoélectronique X (XPS).<sup>24</sup> En 2001, Micic *et al.* comparent les interactions inter-particules entre un film de NCx et une solution colloïdale.<sup>64</sup> Ils observent que le pic excitonique est déplacé vers les grandes longueurs d'onde et est plus large en film qu'en solution. Ils expliquent ce phénomène par une diminution des niveaux d'énergie des NCx à cause de la délocalisation des électrons dans l'agencement désordonné du film de NCx.



**Figure 12. (A) Diffractogramme des rayons X et (B) image de MET à haute résolution de NCx d'InP synthétisés dans un mélange TOP/TOPO. (issu de la référence 25)**

Après la synthèse de Micic *et al.* en 1994, d'autres groupes s'intéressent à la synthèse de NCx d'InP. Le groupe d'Alivisatos propose une synthèse dans la TOPO seule à haute température.<sup>24</sup> Les précurseurs employés sont le chlorure d'indium ( $\text{InCl}_3$ ) et  $\text{P}(\text{TMS})_3$  et la réaction dure plus d'une semaine. Les NCx obtenus ont une taille variant de 2 nm à 5 nm avec une très bonne cristallinité et les caractérisations réalisées sont très complètes (Figure 13). Les techniques de MET, DRX, XPS, résonance magnétique nucléaire (RMN)  $^1\text{H}$  ainsi que de spectroscopies d'absorbance et de fluorescence sont utilisées. Après synthèse, les NCx sont

<sup>64</sup> Micic, O. I.; Ahrenkiel, S. P.; Nozik, A. J.; Micic, O. I.; Ahrenkiel, S. P.; Nozik, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78 (25), 4022-4024.

précipités sélectivement ce qui permet une sélection en taille de l'échantillon. De plus, les NCx subissent des échanges de ligands post-synthèse afin de les solubiliser dans différents solvants apolaires. Ils montrent notamment que l'oxydation de surface des NCx exposés à l'air provoque une augmentation de l'intensité de fluorescence qu'ils expliquent par une passivation partielle de la surface des nanoparticules par les oxydes.

En 1999, cette même équipe propose une étude des interactions ligands-InP (synthétisés dans la TOPO seule) par spectroscopie RMN  $^{31}\text{P}$ .<sup>65</sup> Cette étude montre que les molécules de TOPO sont attachées sur quatre sites de coordination différents à la surface des NCx mais aussi que le signal  $^{31}\text{P}$ -In est déplacé vers les hauts champs par rapport au signal du matériau massif. Par la suite d'autres équipes se sont intéressées aux molécules de TOPO à la surface des NCx d'InP et ont pu quantifier, par spectroscopie RMN, les molécules de TOPO adsorbées à la surface des NCx.<sup>66,67</sup> Ils ont pu déterminer le rayon hydrodynamique des nanoparticules ainsi que la cinétique d'échange des ligands à la surface des NCx. La densité de molécules de TOPO adsorbées à la surface de l'InP est de  $7 \pm 2 \text{ nm}^{-2}$ . La largeur des pics observée serait notamment due à une adsorption hétérogène sur différents sites des molécules de TOPO à la surface de l'InP.

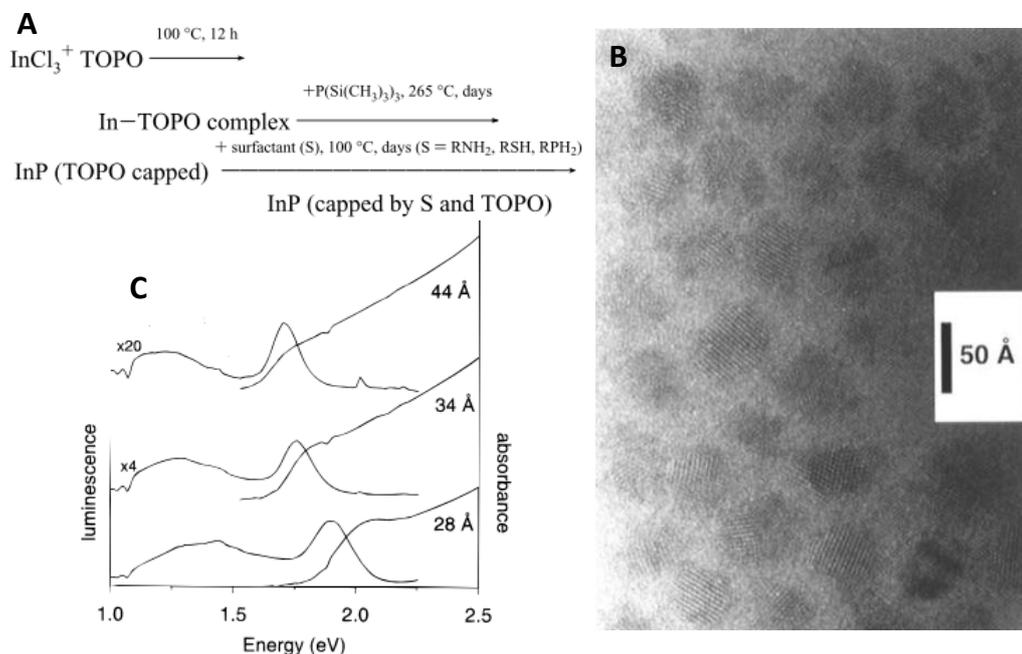


Figure 13. (A) Équation de réaction pour la synthèse d'InP dans un mélange TOP/TOPO, (B) image de MET en haute résolution et (C) spectres d'absorbance et de fluorescence des NCx d'InP suivant leur taille. (issu de la référence 24)

<sup>65</sup> Tomaselli, M.; Yarger, J. L.; Bruchez, M.; Havlin, R. H.; DeGraw, D.; Pines, A.; Alivisatos, A. P. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (18), 8861-8864.

<sup>66</sup> Hens, Z.; Moreels, I.; Martins, J. C. *ChemPhysChem* **2005**, *6* (12), 2578-2584.

<sup>67</sup> Moreels, I.; Martins, J. C.; Hens, Z. *ChemPhysChem* **2006**, *7* (5), 1028-1031.

Le mélange TOP/TOPO était le solvant coordonnant le plus utilisé jusque-là pour synthétiser des NCx d'InP mais quelques alternatives ont été trouvées. En 2002, Talapin *et al.* proposent une synthèse dérivée de celle du groupe d'Alivisatos.<sup>24,68</sup> InCl<sub>3</sub> et P(TMS)<sub>3</sub> réagissent dans un mélange TOP/Dodécylamine (DDA) pendant plusieurs jours à 240 °C. Les NCx obtenus sont plus petits (1,5 à 4 nm) mais bien cristallins. L'étude porte aussi sur la synthèse de CdSe et CdTe qui sont caractérisés optiquement. Malheureusement peu de détails sont donnés pour l'InP. Une étude sur la nature de l'amine est toutefois réalisée et montre que la synthèse dans l'octylamine (OCA) conduit à une précipitation des NCx en plus de limiter la température de réaction à 170 °C (OCA, T<sub>eb</sub> = 177 °C). Une amine secondaire, la dioctylamine, est aussi testée en tant que solvant, mais elle stabilise moins bien les NCx et ne permet pas un bon contrôle de la taille durant la croissance.

La synthèse de NCx d'InP en solvant coordonnant est considérée comme étant la première voie de synthèse d'InP présentant une taille contrôlée et des propriétés optiques correctes. Cependant, les contraintes de temps (plusieurs jours) et les traitements post-synthèse de sélectivité en taille ont poussé vers le développement de synthèse en solvants non-coordinants.

### b. Synthèse dans les solvants non-coordinants

Les solvants non-coordinants ne jouent pas le rôle de ligands à l'inverse des solvants coordonnants. Dans ce cas, il est généralement nécessaire d'ajouter des molécules de ligands pour stabiliser les NCx en solution pendant et après la synthèse. La synthèse en solvant non-coordonnant a permis une réelle avancée dans les synthèses d'InP en réduisant les temps de réaction et en améliorant la dispersion en taille des échantillons. Les solvants non-coordinants n'interagissent pas avec les réactifs permettant la formation des NCx. Ces solvants n'interagissent pas non plus avec les NCx et évitent ainsi de bloquer la croissance.

La première synthèse en solvant non-coordonnant est mise au point par le groupe de Peng en 2002 et permet de produire en quelques heures des NCx d'InP.<sup>69</sup> Il s'agit d'une injection à haute température (300 °C) de P(TMS)<sub>3</sub> sur un mélange contenant de l'octadéc-1-ène (ODE, T<sub>eb</sub> = 315 °C), de l'acétate d'indium (In(OAc)<sub>3</sub>) et un acide carboxylique à longue chaîne alkyle. Un échange préalable acétate/carboxylate à longue chaîne alkyle est réalisé, en éliminant sous vide à 120 °C, l'acide acétique formé. En quelques minutes, des NCx, pouvant

---

<sup>68</sup> Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Mekis, I.; Haubold, S.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2002**, 202 (2-3), 145-154.

<sup>69</sup> Battaglia, D.; Peng, X. *Nano Lett.* **2002**, 2 (9), 1027-1030.

atteindre 3 nm de diamètre, sont synthétisés (maximum du pic excitonique à 560 nm) et l'influence de la concentration et de la longueur de la chaîne alkyle de l'acide carboxylique sont étudiées. Les NCx présentent un spectre d'absorbance bien défini mais une fluorescence très faible. Les faibles largeurs à mi-hauteurs des pics montrent une dispersion en taille réduite confirmée par les images de MET avec une dispersion de 4,7 % (Figure 14).

En 2005, le groupe de Prasad propose de réaliser la même synthèse directement à partir de carboxylates d'indium.<sup>70</sup> Cependant, à part la simplification du protocole évitant l'ajout de surfactant, les NCx obtenus ne sont pas de meilleure qualité par rapport à la synthèse de l'équipe de Peng.<sup>69</sup> Des analyses par XPS montrent la grande sensibilité, à l'air, des NCx d'InP qui s'oxydent en surface.

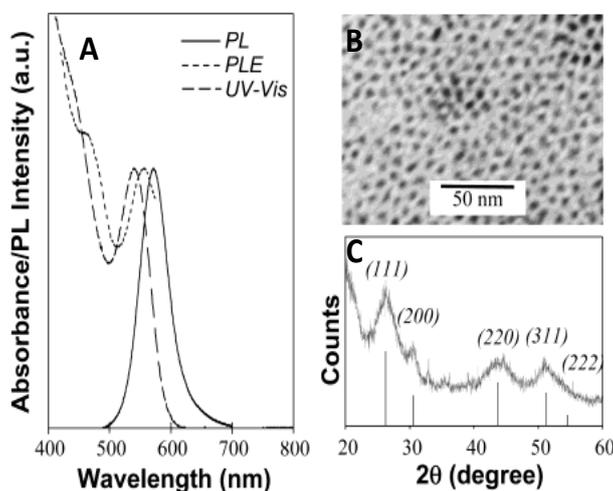


Figure 14. (A) Spectre d'absorbance, de fluorescence et d'excitation, (B) image de MET et (C) diffractogramme des rayons X de NCx d'InP. (issu de la référence 69)

Par la suite, plusieurs variantes de la synthèse de l'équipe de Peng sont mises au point. En 2007, le même groupe décrit l'utilisation d'un mélange amine/acide carboxylique dans l'ODE avec une température de réaction réduite (<190 °C) et un temps de réaction de quelques minutes.<sup>71</sup> In(OAc)<sub>3</sub> et P(TMS)<sub>3</sub> réagissent dans le mélange de solvants/ligands pour former des NCx d'InP avec un maximum d'absorbance au premier pic excitonique allant jusqu'à 700 nm. Cette synthèse présente un bon contrôle de la taille des NCx et le rôle de l'amine comme activateur des carboxylates d'indium est avancé.

L'ODE est le principal solvant non-coordinant utilisé pour la synthèse de NCx d'InP mais quelques alternatives ont été présentées comme l'emploi d'esters. Xu *et al.* proposent le

<sup>70</sup> Lucey, D. W.; MacRae, D. J.; Furis, M.; Sahoo, Y.; Cartwright, A. N.; Prasad, P. N. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (14), 3754-3762.

<sup>71</sup> Xie, R.; Battaglia, D.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (50), 15432-15433.

myristate de méthyle ou le sébacate de dibutyle comme solvant peu coordinants à haut point d'ébullition.<sup>72</sup> Pour cette synthèse, le triméthylindium ( $\text{InMe}_3$ ) et  $\text{P}(\text{TMS})_3$  sont introduits à haute température dans un mélange ester/ligands. La nature des ligands utilisés est étudiée et leur rôle en tant qu'activateur de  $\text{P}(\text{TMS})_3$  par hydrolyse est avancé. Même si les NCx obtenus sont de petites tailles (environ 2,5 nm), la dispersion en taille est étroite. Une autre alternative est la synthèse en présence de polyéthylène glycol (PEG), solvant peu cher.<sup>73</sup>  $\text{In}(\text{OAc})_3$  et un mélange TOP/ $\text{P}(\text{TMS})_3$  réagissent ensemble entre 150 °C et 180 °C dans le PEG pendant 2 heures. Les auteurs avancent que la grande polarité du PEG permet un meilleur contrôle de la réaction car il permet une meilleure solubilité des précurseurs. Mais, la distribution en taille ainsi que les longueurs d'ondes accessibles sont les mêmes qu'en utilisant l'ODE.

D'autres études ont également été réalisées sur la synthèse d'InP mettant en jeu le  $\text{P}(\text{TMS})_3$  en modifiant les conditions réactionnelles. En 2005, l'équipe de Strouse propose une synthèse d'InP en micro-onde en s'appuyant sur la synthèse du groupe de Peng.<sup>69,74</sup> L'utilisation des micro-ondes permet notamment d'obtenir une température homogène dans toute la solution même à 300 °C. Cette synthèse est très rapide et permet d'obtenir des NCx présentant une distribution de taille très faible (environ 6 %) avec une augmentation de fluorescence jusqu'à 15 % des NCx nus. Cette forte augmentation sera expliquée plus tard par le décapage in situ des NCx d'InP.<sup>75</sup> Malheureusement malgré l'obtention de nanoparticules d'InP de très bonne qualité, cette méthode est difficile à mettre en place à cause de son coût important engendré par l'utilisation d'un liquide ionique comme solvant.

Enfin, en 2011, en se basant sur leurs précédents travaux pour le CdSe, les équipes de Bawendi et Jensen proposent l'utilisation d'un réacteur micro-fluidique pour la synthèse de NCx d'InP (Figure 15).<sup>76</sup> Cette technique permet une meilleure reproductibilité des synthèses car l'échauffement et l'agitation sont plus homogènes. La réaction met en jeu le myristate d'indium ( $\text{In}(\text{myr})_3$ ) et  $\text{P}(\text{TMS})_3$  dans l'octane à 320 °C sous 65 bars. Cette méthode permet la séparation entre la phase de mélange, de croissance et d'ajouts successifs des précurseurs. Les auteurs avancent que les paramètres classiques de réactions pour la synthèse de NCx semi-conducteurs II-VI (température d'injection et concentration des réactifs) ont peu d'influence dans le cas des semi-conducteurs III-V et que seule la quantité d'acide carboxylique libre en

---

<sup>72</sup> Xu, S.; Kumar, S.; Nann, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (4), 1054-1055.

<sup>73</sup> Hussain, S.; Won, N.; Nam, J.; Bang, J.; Chung, H.; Kim, S. *ChemPhysChem* **2009**, *10* (9-10), 1466-1470.

<sup>74</sup> Gerbec, J. A.; Magana, D.; Washington, A.; Strouse, G. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (45), 15791-15800.

<sup>75</sup> Lovingood, D. D.; Strouse, G. F. *Nano Lett.* **2008**, *8* (10), 3394-3397.

<sup>76</sup> Baek, J.; Allen, P. M.; Bawendi, M. G.; Jensen, K. F. *Angew. Chemie* **2011**, *123* (3), 653-656.

solution est importante. L'obtention de NCx de bonne qualité permet à cette méthode de se présenter comme un axe de recherche intéressant, même si la synthèse semble difficile à mettre en place.<sup>77</sup>

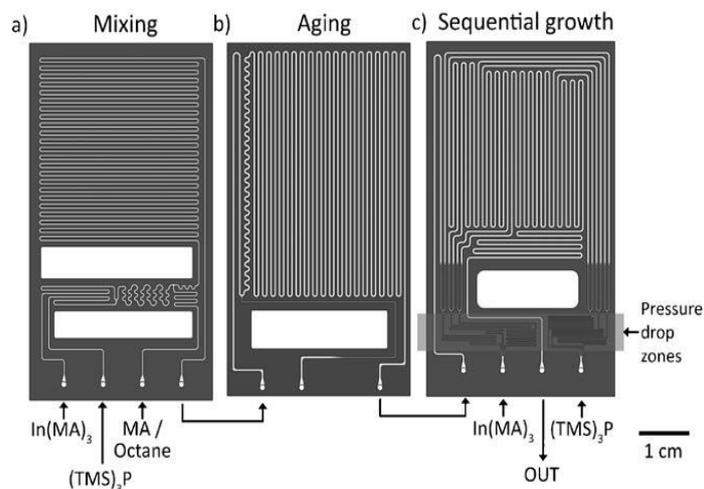


Figure 15. Schéma du réacteur micro-fluidique avec séparation des 3 étapes. (issu de la référence 76)

$P(TMS)_3$ , même s'il reste le précurseur le plus étudié, est toxique et fortement pyrophorique au contact de l'air ce qui en fait un précurseur dangereux à utiliser. Il présente de plus une réactivité très importante. La synthèse de  $P(TMS)_3$  peut être réalisée par différentes voies de réaction.<sup>78</sup> Par exemple, il est possible de former  $P(TMS)_3$  en condensant la pipéridine avec  $PCl_3$  et en faisant réagir ce produit avec  $TMSCl$  en présence de lithium. Une autre voie peut-être la réaction entre le phosphore rouge et un alliage sodium/potassium. Le produit obtenu peut ensuite réagir avec  $TMSCl$ . Ces deux voies de synthèse sont représentées sur la Figure 16.



Figure 16. Schéma réactionnel de la synthèse de  $P(TMS)_3$  par deux voies de synthèse différentes. (issu de la référence 78)

<sup>77</sup> Ippen, C.; Schneider, B.; Pries, C.; Kröpke, S.; Greco, T.; Holländer, A. *Nanotechnology* **2015**, *26* (8), 85604-85611.

<sup>78</sup> Holz, J.; Zayas, O.; Jiao, H.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Monsees, A.; Riermeier, T. H.; Almna, J.; Kadyrov, R.; Bömer, A. *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12* (19), 5001-5013.

La synthèse de  $P(TMS)_3$  est dangereuse et son prix est donc très élevé. Malgré les améliorations du point de vue du temps de synthèse par l'utilisation de solvant non-coordinants mais aussi d'un point de vue des dispersions en tailles réduites, certaines équipes ont préféré travailler sur le développement et l'étude de précurseurs de phosphore alternatifs.

### 3. Précurseurs de phosphores alternatifs

#### a. Phosphore blanc

L'une des principales approches de la synthèse des NCx d'InP par voie hydrothermale met en jeu le phosphore blanc ( $P_4$ ). Ce précurseur de phosphore est une alternative bon marché à  $P(TMS)_3$ . La synthèse, basée sur des travaux de 1999<sup>79</sup>, a lieu en solution aqueuse d'ammoniac (pH = 14) en présence de stéarate de potassium, de borohydrure de sodium et d' $InCl_3 \cdot 4H_2O$ .<sup>80,81</sup> La solution est chauffée à 140 °C pendant 8 à 12 heures. Malgré la présence d'InP sous forme de sphères et de bâtonnets confirmée par DRX et MET, les spectres d'absorbance et de fluorescence ne montrent que des raies très larges qui proviendraient de la grande dispersion en taille de l'échantillon.

Jun *et al.* utilisent un mélange de solvant coordinant (TOP/4-éthylpyridine) afin de faire réagir  $InCl_3$  avec le phosphore de sodium préalablement préparé par réaction du  $P_4$  avec du sodium.<sup>82</sup> Les NCx obtenus ne présentent pas d'améliorations par rapport aux synthèses déjà existantes. Ce travail s'appuie sur une précédente étude faisant intervenir la diméthylformamide (DMF) comme solvant.<sup>83</sup>

En 2007, Li *et al.* proposent l'utilisation d'ultra-sons pour la synthèse de NCx III-V, dont l'InP, pour diminuer la température de réaction.<sup>84</sup> Ce travail s'appuie sur celui de l'équipe de Casadonte qui avait proposé une synthèse similaire en 2001.<sup>85</sup> Le phosphore de sodium, utilisé lors de la synthèse, est préalablement formé en mélangeant, par ultra-sons, du  $P_4$  et du sodium dans le tétrahydrofurane (THF) à 5 °C pendant 2h. Un mélange  $InCl_3/THF$  est ensuite injecté et le tout est placé sous ultra-sons pendant encore 3h. Les NCx produits sont amorphes et une étape de recuit à 200 °C pendant 6 heures est nécessaire afin d'obtenir des

---

<sup>79</sup> Yan, P.; Xie, Y.; Wang, W.; Liu, F.; Qian, Y. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9* (8), 1831-1833.

<sup>80</sup> Wei, S.; Lu, J.; Zeng, L.; Yu, W.; Qian, Y. *Chem. Lett.* **2002**, *10*, 1034-1035.

<sup>81</sup> Wei, S. *J. Appl. Phys.* **2004**, *95* (7), 3683-3688.

<sup>82</sup> Jun, K.-W.; Khanna, P. K.; Hong, K.-B.; Baeg, J.-O.; Suh, Y.-D. *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *96* (2-3), 494-497.

<sup>83</sup> Khanna, P. K.; Eum, M.-S.; Jun, K.-W.; Baeg, J.-O.; Seok, S. Il. *Mater. Lett.* **2003**, *57* (30), 4617-4621.

<sup>84</sup> Li, B.; Xie, Y.; Huang, J.; Liu, Y.; Qian, Y. *Ultrason. Sonochem.* **2001**, *8* (4), 331-334.

<sup>85</sup> Li, Z.; Casadonte, J. *Ultrason. Sonochem.* **2007**, *14* (6), 757-760.

agrégats d'InP cristallins. Malheureusement, aucune caractérisation optique n'est donnée et cette technique n'a pas été plus étudiée.

Afin de s'orienter toujours vers des synthèses à basse température comparé à ce qui est fait avec  $P(\text{TMS})_3$ , l'équipe de Reiss en 2008 propose un synthèse faisant intervenir  $\text{InCl}_3$  et  $\text{P}_4$  en présence de borohydrure de sodium dans un mélange de toluène et d'éthanol à  $70\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>86</sup> Malgré cette température, les NCx possèdent une bonne cristallinité mais les particules présentent une dispersion en tailles élevée (3-6 nm) et s'agrègent facilement. De plus, les propriétés optiques ne semblent pas optimisées, le pic excitonique en absorbance étant assez large.

Enfin, en 2010, une méthode alternative est proposée, par l'équipe de Mézailles, mettant en jeu la formation d'InP via la réaction entre  $\text{P}_4$  et des nanoparticules d'indium préalablement formées.<sup>87</sup> Les NCx d'In sont obtenus par réaction entre  $\text{InCl}_3$  et le naphthaléniure de sodium, un réducteur fort, en présence de ligand. Les NCx d'InP obtenus sont bien cristallins mais la dispersion en taille est grande (5-25 nm). Un mécanisme de réaction sur la surface puis une diffusion des atomes de phosphore sont avancés (Figure 17).

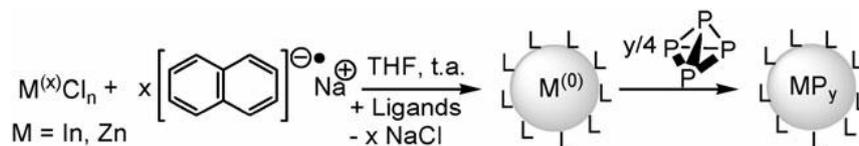


Figure 17. Voie de synthèse pour la formation d'InP et  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ . (issu de la référence 87)

### b. Barbotage de $\text{PH}_3$ préalablement formé

Une autre alternative à l'emploi coûteux de  $P(\text{TMS})_3$  est l'utilisation directe de  $\text{PH}_3$ . En 2008, Li *et al.* proposent de générer le  $\text{PH}_3$  via la réaction entre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{Ca}_3\text{P}_2$  (Figure 18).<sup>88</sup> Ce gaz est alors entraîné sous flux d'argon dans un mélange d'ODE, d' $\text{In}(\text{OAc})_3$  et d'acide myristique (AM) à  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . La formation de NCx d'InP se fait en quelques minutes. Les NCx obtenus présentent un maximum d'absorbance au premier exciton allant jusqu'à 700 nm, ce qui permet d'atteindre des tailles de NCx conséquentes (6,5 nm) avec un coût de revient faible. Cette étude, très prometteuse, a été suivie par d'autres études qui s'appuient sur

<sup>86</sup> Thuy, U. T. D.; Huyen, T. T. T.; Liem, N. Q.; Reiss, P. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *112* (3), 1120-1123.

<sup>87</sup> Carenco, S.; Demange, M.; Shi, J.; Boissière, C.; Sanchez, C.; Le Floch, P.; Mézailles, N. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (30), 5578-5580.

<sup>88</sup> Li, L.; Protière, M.; Reiss, P. *Chem. Mater.* **2008**, *4* (6), 2621-2623.

le faible coût des synthèses avec  $\text{PH}_3$ . Ce même groupe a notamment synthétisé des NCx émettant jusqu'à 750 nm dans le but de les utiliser comme sondes biologiques.<sup>89</sup>

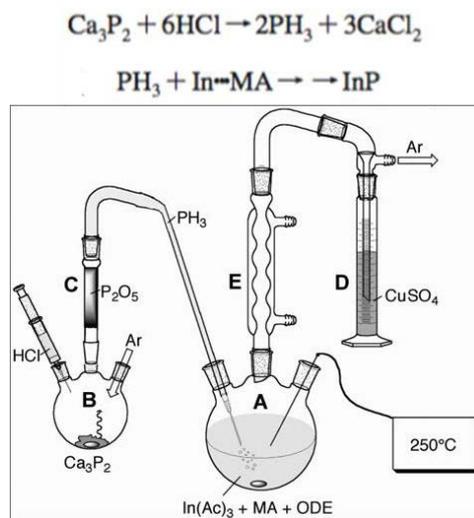


Figure 18. Equation bilan et schéma de montage de la synthèse de NCx d'InP préparés via la génération de  $\text{PH}_3$ . (issu de la référence 88)

En 2010 notamment, Vinokurov *et al.* proposent de générer  $\text{PH}_3$  via  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  au lieu de  $\text{Ca}_3\text{P}_2$ .<sup>90</sup> La réaction est réalisée dans un solvant coordonnant, la DDA à 200 °C en présence d' $\text{InCl}_3$ . La dispersion en taille de l'échantillon obtenu est assez large (environ 20 %). L'équipe de Ren propose en 2012, un mixte de ces deux synthèses pour générer des NCx d'InP à savoir une réaction avec  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  mais avec l'ODE comme solvant.<sup>91</sup> L'utilisation de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  est argumentée par la plus grande stabilité à l'air de ce précurseur et par une réactivité plus faible qui permet une réaction plus contrôlable qu'avec  $\text{Ca}_3\text{P}_2$ . Cependant sur la synthèse des NCx d'InP, il n'y a pas de réelle amélioration. En 2014, des synthèses basées sur les mêmes types de précurseurs de phosphore sont mises au point.<sup>92,93</sup> L'équipe de Bujak montre notamment la différence au niveau de l'absorbance des NCx, lorsque  $\text{In}(\text{myr})_3$  est préparé *in situ* ou pré-synthétisé (Figure 19). Lorsqu' $\text{In}(\text{myr})_3$  est préparé *in situ*, le pic excitonique est plus large et donc l'échantillon plus polydisperse.<sup>93</sup>

<sup>89</sup> Tamang, S.; Beaune, G.; Texier, I.; Reiss, P. *ACS Nano* **2011**, 5 (12), 9392–9402.

<sup>90</sup> Vinokurov, A. A.; Dorofeev, S. G.; Znamenkov, K. O.; Panfilova, A. V.; Kuznetsova, T. a. *Mendeleev Commun.* **2010**, 20 (1), 31-32.

<sup>91</sup> Zan, F.; Ren, J. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (5), 1794-1799.

<sup>92</sup> Mordvinova, N.; Vinokurov, A.; Dorofeev, S.; Kuznetsova, T.; Znamenkov, K. *J. Alloys Compd.* **2014**, 582, 43-49.

<sup>93</sup> Gabka, G.; Leniarska, K.; Ostrowski, A.; Malinowska, K.; Skorka, L.; Donten, M.; Bujak, P. *Synth. Met.* **2014**, 187, 94-101.

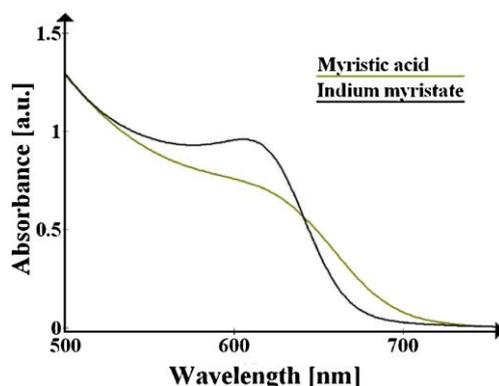


Figure 19. Spectre d'absorbance de NCx d'InP obtenus par génération in-situ ou préparation pré-synthèse d'In(myristate)<sub>3</sub>. (issu de la référence 93)

Malgré son faible coût, le  $\text{PH}_3$  ainsi que les sels dont il est issu sont à manipuler avec de très grandes précautions. À cause de ces limitations, les études sur ce type de synthèse ont été fortement ralenties ces dernières années.

### c. Autres précurseurs de phosphore

En marge des précurseurs de phosphore décrits précédemment, d'autres synthèses plus exotiques ont été réalisées. Notamment, Green *et al.* proposent en 1998 la synthèse de NCx d'InP à base d'un seul précurseur, le complexe  $\text{In}(\text{Bu}_2\text{P}_3)$ , jouant à la fois le rôle de source d'indium et de source de phosphore.<sup>94</sup> La décomposition de ce précurseur en InP est réalisée à 167 °C dans la 4-éthylpyridine et se base sur de précédents travaux de cette même équipe sur la synthèse de  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ .<sup>95</sup> Cependant très peu de caractérisations sont proposés et cette voie n'a pas été plus explorée.

En 2008, Yang *et al.* développent une synthèse de NCx d'InP en milieu aqueux faisant réagir  $\text{InCl}_3$  avec du phosphore rouge en présence d'acide éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA) et de  $\text{KBH}_4$ .<sup>96</sup> La réaction est réalisée dans un autoclave à 200 °C pendant 26 heures. Les NCx synthétisés sont de grandes tailles (entre 8,7 et 15,8 nm selon la température de réaction) mais aucune caractérisation d'absorbance ou de fluorescence n'est présentée. Le mécanisme de réaction et plus particulièrement le rôle de l'EDTA dans le mécanisme de nucléation/croissance est discuté (Figure 20). Le phosphore est réduit par  $\text{KBH}_4$  pour former  $\text{PH}_3$  qui réagit ensuite avec le complexe In-EDTA. La formation de ce complexe évite la précipitation d' $\text{In}(\text{OH})_3$  mais ne permet pas d'éviter complètement la formation d'eau par la

<sup>94</sup> Green, M.; O'Brien, P. *Chem. Commun.* **1998**, 22, 2459-2460.

<sup>95</sup> Green, M.; O'Brien, P. *Adv. Mater.* **1998**, 10 (7), 527-528.

<sup>96</sup> Yang, H.; Yin, W.; Zhao, H.; Yang, R.; Song, Y. *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, 69 (4), 1017-1022.

réaction entre  $\text{In}(\text{OH})_3$  et  $\text{PH}_3$ . Les NCx d'InP sont stabilisés par la chélation de l'EDTA sur l'indium.

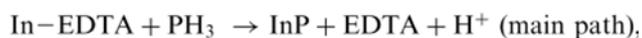
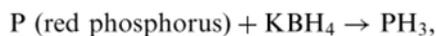


Figure 20. Mécanisme proposé pour la réaction entre le phosphore rouge et le complexe In-EDTA. (issu de la référence 96)

En 2012, les équipes de Jeong et Bawendi proposent de jouer sur la réactivité des précurseurs pour améliorer la qualité des NCx. L'équipe de Jeong se base sur le fait que les liaisons dans les semi-conducteurs III-V sont très covalentes ce qui rendrait plus difficile l'étape de nucléation.<sup>97</sup> Ils ont montré que l'utilisation de précurseurs tels que  $\text{P}(\text{SiMe}_2\text{-tert-Bu})_3$  et  $\text{P}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$  permet de conserver une liaison P-Si facilement clivable. Il peut alors jouer sur la nature des chaînes afin de contrôler plus finement la formation des NCx d'InP. Pour cela, la réaction est réalisée dans l'ODE en présence d' $\text{In}(\text{OAc})_3$  et d'AM. Alors que l'utilisation de  $\text{P}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$  ne permet pas la formation de NCx, l'utilisation de  $\text{P}(\text{SiMe}_2\text{-tert-Bu})_3$  permet de synthétiser de plus gros NCx qu'avec  $\text{P}(\text{TMS})_3$  dans les mêmes conditions (Figure 21). Ce phénomène est attribué au groupement tert-butyl qui ralentirait la libération du phosphore, formant moins de nucléi pendant la phase de nucléation. Ainsi le phosphore serait moins consommé et pourrait réagir pendant l'étape de croissance.

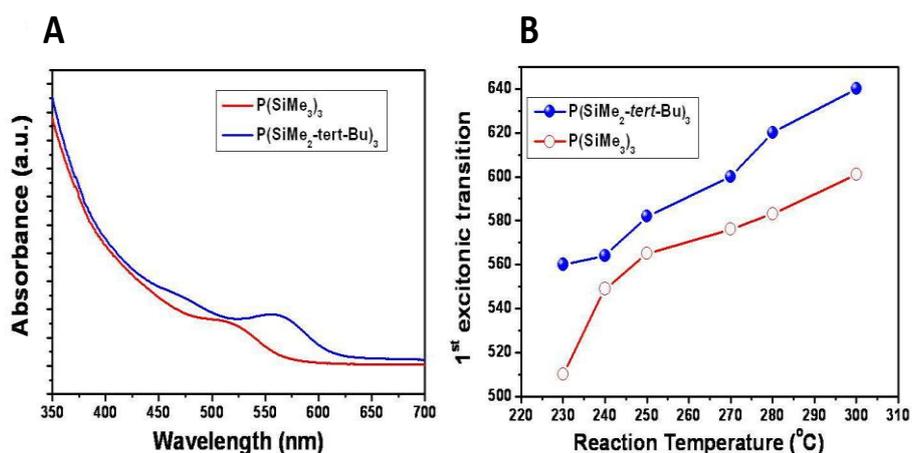


Figure 21. (A) Spectre d'absorbance et (B) évolution de la longueur d'onde du premier exciton en fonction de la température de réaction pour des NCx d'InP synthétisés avec différents précurseurs de phosphore. (issu de la référence 97)

<sup>97</sup> Joung, S.; Yoon, S.; Han, C.-S.; Kim, Y.; Jeong, S. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, 7 (1), 93-101.

L'équipe de Bawendi, quant à elle, a développé un nouveau précurseur de phosphore :  $P(\text{GeMe}_3)_3$ .<sup>98</sup> Leur étude, plus centrée sur la synthèse d'InAs que d'InP, montre qu'en jouant sur la réactivité du précurseur vis-à-vis du carboxylate d'indium, il est possible de ralentir la réaction. Alors qu'un meilleur contrôle sur la distribution de taille et les tailles accessibles est attendu, les résultats présentés restent équivalents à ceux des synthèses avec  $P(\text{TMS})_3$ .

La même année, Beberwyck *et al.* explorent l'échange de cations afin de synthétiser des NCx d'InP (ainsi que d'autres semi-conducteurs III-V) à partir de  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ .<sup>99</sup> La synthèse consiste à recuire  $\text{Cd}_3\text{P}_2$  dans un mélange  $\text{InCl}_3$ -TOP à 270 °C pendant 15 minutes. Les NCx d'InP obtenus présentent une bonne dispersion en taille et une bonne cristallinité mais le reste des caractérisations est centré sur la synthèse de GaAs. De plus, quelques pourcent de cadmium restent dans les NCx. De même en 2015, l'équipe de Manna explore la synthèse de NPLs d'InP via un échange de cations entre  $\text{Cu}_{3-x}\text{P}$  et  $\text{InBr}_3$  en présence de TOP et d'ODE à 200 °C.<sup>100</sup>

Le groupe de Weller développe une synthèse via la transmétallation entre l'halogénure d'indium (ici  $\text{InF}_3$ ) et  $\text{BuLi}$ .<sup>101</sup> À haute température, typiquement 300 °C,  $\text{In}^0$  est formé et réagit avec la TOP pour former des NCx d'InP. Cette méthode permet de synthétiser des NCx d'InP présentant une bonne cristallinité mais ne permet pas d'obtenir une bonne dispersion en taille comme en atteste la Figure 22.

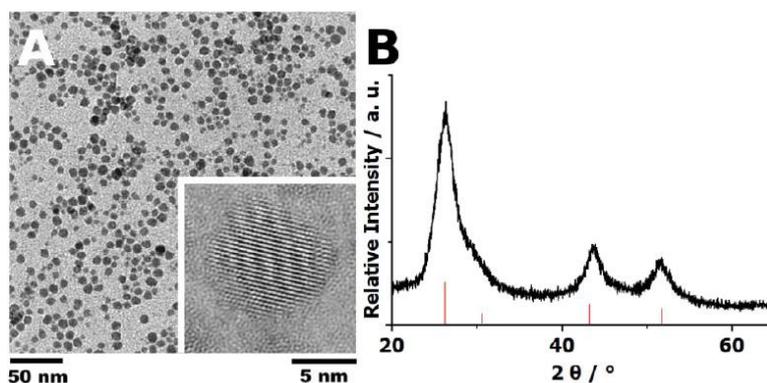


Figure 22. (A) Image de MET et MET à haute résolution, (B) diffractogramme des rayons X de NCx d'InP synthétisés par transmétallation. (issu de la référence 101)

<sup>98</sup> Harris, D. K.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (50), 20211-20213.

<sup>99</sup> Beberwyck, B. J.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (49), 19977-19980.

<sup>100</sup> Trizio, L. De; Gaspari, R.; Bertoni, G.; Kriegel, I.; Moretti, L.; Scotognella, F.; Maserati, L.; Zhang, Y.; Messina, G. C.; Prato, M.; Marras, S.; Cavalli, A.; Manna, L. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (3), 1120-1128.

<sup>101</sup> Lauth, J.; Strupeit, T.; Komowski, A.; Weller, H. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (8), 1377-1383.

Malgré un effort de la communauté pour proposer des synthèses mettant en jeu des précurseurs moins coûteux, les synthèses explorées ne permettent pas d'obtenir des NCx d'InP de meilleure qualité qu'avec  $P(TMS)_3$  du point de vue des longueurs d'ondes accessibles et de la dispersion en taille des échantillons. De plus, les voies de synthèses alternatives utilisent des précurseurs tout aussi dangereux que  $P(TMS)_3$ .

#### 4. Synthèse avec $P(NMe_2)_3$

La tris(diméthylamino)phosphine ( $P(NMe_2)_3$ ) ou plus généralement la tris(dialkylamino)phosphine est un précurseur de phosphore employé pour la première fois en 2004 pour la synthèse de NCx d'InP.<sup>102</sup> Ce précurseur possède à la fois l'avantage d'être peu coûteux et de présenter une toxicité limitée par rapport aux autres précurseurs de phosphore. De plus, il n'est pas pyrophorique au contact de l'air contrairement à la plupart des précurseurs présentés précédemment. La première utilisation de ce précurseur s'inspire des synthèses réalisées par les groupes d'Alivisatos et de Nozik dans un mélange de solvant TOP/TOPO à 345 °C.<sup>24,63</sup> Les NCx obtenus avec  $P(NMe_2)_3$  présentent une distribution de taille étendue ( $6,4 \pm 3,2$  nm) et une mauvaise cristallinité.

En 2008, le groupe de Murase propose deux études par voie solvothermale employant ce précurseur.<sup>103</sup> La première met en jeu la réaction entre  $InCl_3$  et  $P(NMe_2)_3$  dans un mélange de toluène et de DDA qui joue le rôle de ligand pour stabiliser les NCx. Grâce à cette voie de synthèse, la température de réaction est abaissée à 180 °C mais la réaction dure 24 heures. Afin d'obtenir une distribution de taille correcte (10 %), une précipitation sélective en taille est effectuée après la synthèse.

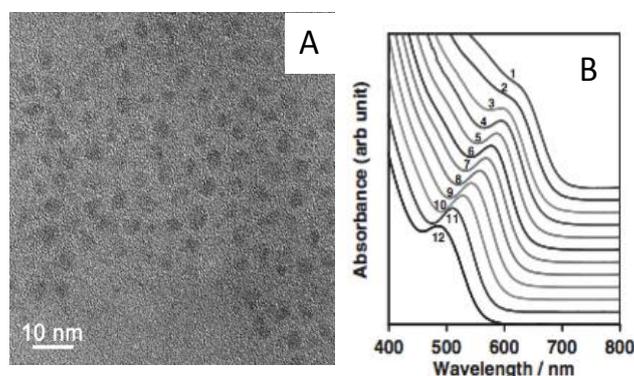


Figure 23. (A) Images de MET des NCx d'InP synthétisés et (B) spectres d'absorbance des différentes fractions de NCx d'InP après la précipitation sélective. (issu de la référence 102)

<sup>102</sup> Matsumoto, T.; Maenosono, S.; Yamaguchi, Y. *Chem. Lett.* **2004**, 33 (11), 1492-1493.

<sup>103</sup> Li, C.; Ando, M.; Murase, N. *Chem. Lett.* **2008**, 37 (8), 856-857.

En 2013, ce même groupe propose une synthèse légèrement différente des NCx d'InP avec une caractérisation plus complète.<sup>104</sup> La réaction consiste à faire réagir InCl<sub>3</sub> avec P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> en présence de ZnCl<sub>2</sub> dans l'oleylamine (OLA), un solvant fortement coordinant, à 220 °C pendant 30 minutes. La quantité de zinc et de phosphore est étudiée ainsi que la température de réaction. L'équipe de Yang observe que la réaction est rapide dans les premières minutes puis qu'elle stagne rapidement. Ils proposent aussi l'hypothèse que l'OLA, qui semble avoir un rôle important en tant que solvant protique, pourrait libérer un proton qui irait hydrolyser P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> et ainsi former PH<sub>3</sub>. Ce dernier réagirait alors avec le complexe In-OLA pour former des NCx d'InP. Cependant, aucune preuve n'est avancée pour confirmer cette hypothèse. De plus, aucune image de MET des NCx d'InP n'est présentée.

Pendant le travail de thèse que nous détaillons dans ce manuscrit, d'autres études ont été publiées concernant la préparation et l'utilisation de NCx d'InP à partir de ce même précurseur de phosphore. En effet, ce précurseur de phosphore étant peu coûteux et beaucoup moins dangereux que P(TMS)<sub>3</sub>, un certain nombre de travaux sur des applications pour les DEL ont été réalisés.<sup>105,106,107</sup> Au cours de l'une de ces études récentes, les auteurs ont montré que l'augmentation de la quantité de phosphore permet une plus grande nucléation et une diminution de la largeur du pic du premier exciton.<sup>106</sup>

Plus récemment encore, Tessier *et al.* développent l'étude réalisée par Song *et al.*<sup>104</sup> en utilisant la tris(diéthylamino)phosphine à la place de P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.<sup>108</sup> Ils étudient l'influence des halogénures d'indium et de zinc sur le rendement chimique (RC) de la réaction. Ils montrent qu'un RC important (jusqu'à 80 % pour InCl<sub>3</sub> et ZnCl<sub>2</sub>) peut être atteint pour différentes longueurs d'onde (570 nm pour InCl<sub>3</sub> et ZnCl<sub>2</sub>) en changeant l'halogénure d'indium et de zinc (InI<sub>3</sub>, InBr<sub>3</sub>, InCl<sub>3</sub> et ZnI<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>). Plus l'halogénure est léger, plus la taille des NCx formés est grande.

Dans ces deux études, ZnCl<sub>2</sub> est ajouté pendant la synthèse des NCx d'InP ce qui permet un affinement du pic excitonique. Les deux groupes avancent l'hypothèse que le zinc

---

<sup>104</sup> Song, W.-S.; Lee, H.-S.; Lee, J. C.; Jang, D. S.; Choi, Y.; Choi, M.; Yang, H. *J. Nanoparticle Res.* **2013**, *15* (6), 1750-1760.

<sup>105</sup> Song, W.-S.; Lee, S.-H.; Yang, H. *Opt. Mater. Express* **2013**, *3* (9), 1468-1473.

<sup>106</sup> Yang, S. J.; Oh, J. H.; Kim, S.; Yang, H.; Do, Y. R. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (15), 3582-3591.

<sup>107</sup> Lee, S.-H.; Lee, K.-H.; Jo, J.-H.; Park, B.; Kwon, Y.; Jang, H. S.; Yang, H. *Opt. Mater. Express* **2014**, *4* (7), 1297-1302.

<sup>108</sup> Tessier, M. D.; Dupont, D.; De Nolf, K.; De Roo, J.; Hens, Z. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (13), 4893-4898.

se trouve en surface grâce à des analyses EDX/XPS et réfutent le fait que des alliages InZnP se forment en s'appuyant sur des résultats précédents.<sup>109,110</sup>

Début 2016, l'équipe de Jeong a proposé une synthèse inspirée de celles de Song *et al.*<sup>104</sup> et Tessier *et al.*<sup>108</sup> sans addition de sel de zinc.<sup>111</sup> L'étude est axée sur le contrôle de la forme des NCx via la compréhension des espèces présentes en surface. En effet, alors que les NCx synthétisés par les autres voies de synthèses sont des sphères, les NCx synthétisés avec ce précurseur de phosphore forment des objets tétraédriques plus ou moins réguliers. Les auteurs proposent que les NCx, dont les surfaces (111) sont riches en indium, soient co-passivés par des chlorures et des amines primaires. Ces hypothèses sont notamment appuyées par des analyses en XPS et des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

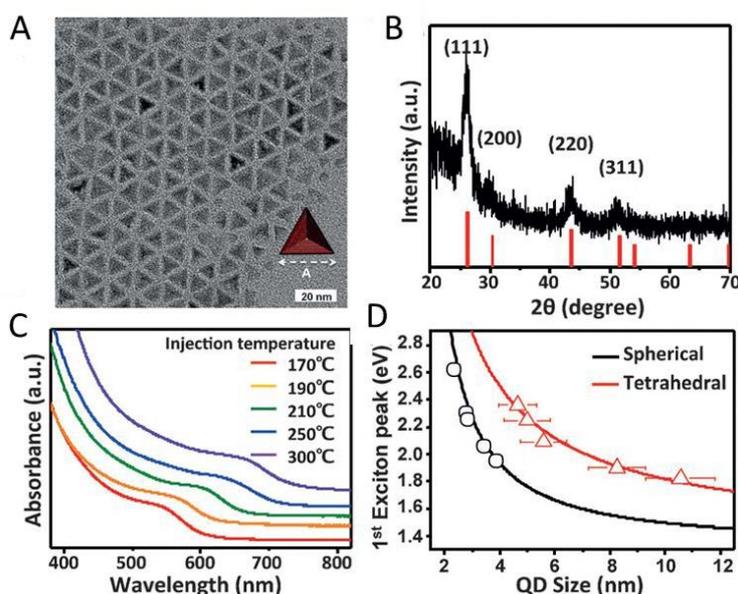


Figure 24. (A) Image de MET, (B) Diffractogramme des rayons X de NCx d'InP tétraédriques. (C) Spectre d'absorbance des NCx synthétisés à différentes températures et (D) Comparaison de la relation de la longueur d'onde du maximum du pic du premier exciton en absorbance en fonction de la taille des NCx pour des NCx sphériques et tétraédriques. (issu de la référence 111)

Cette nouvelle voie de synthèse apparaît comme prometteuse mais aucune étude portant sur le mécanisme de formation des NCx d'InP avec ce précurseur de phosphore n'a été réalisée.

<sup>109</sup> Xu, S.; Ziegler, J.; Nann, T. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (23), 2653-2656.

<sup>110</sup> Yang, X.; Zhao, D.; Leck, K. S.; Tan, S. T.; Tang, Y. X.; Zhao, J.; Demir, H. V.; Sun, X. W. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (30), 4180-4185.

<sup>111</sup> Kim, K.; Yoo, D.; Choi, H.; Tamang, S.; Ko, J.-H.; Kim, S.; Kim, Y.-H.; Jeong, S. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55* (11), 3714-3718.

### III. Mécanismes et chimie de surface envisagés

Comme nous l'avons vu précédemment, l'InP est considéré comme un très bon candidat pour remplacer le CdSe. Malheureusement, l'obtention de NCx d'aussi bonne qualité optique que les NCx de CdSe n'a pas été décrite jusqu'à présent. Une des raisons avancées est la nature plus covalente des liaisons dans les matériaux III-V. En effet, pour former ces liaisons, plus d'énergie est nécessaire par rapport aux matériaux II-VI ce qui correspond à des températures et des temps de réaction plus longs mais aussi des précurseurs plus réactifs.<sup>112</sup> Ces conditions de synthèse plus drastiques ne permettent pas un contrôle aussi fin de la dispersion en taille des NCx alors que des études optiques sur particules uniques ont montré qu'il était possible, *à priori*, d'obtenir des largeurs de pic du même ordre de grandeur que pour CdSe.<sup>113</sup> Une autre raison est la forte sensibilité des NCx d'InP à l'oxydation.

Ainsi, depuis quelques années, un grand nombre de travaux s'intéressent à la compréhension des mécanismes d'un point de vue cinétique et d'un point de vue chimique. Ces études de compréhension que nous allons présenter dans cette partie, ont été réalisées (sauf indications contraires) dans les conditions les plus classiques à savoir pour une réaction entre un carboxylate d'indium et P(TMS)<sub>3</sub> dans l'ODE avec ou sans la présence d'autres agents stabilisants.

#### 1. Formation des nanocristaux

Comme précisé dans la partie I.1.c et dans un cas idéal, la formation des NCx suit trois étapes selon le modèle de LaMer.<sup>7</sup> La première étape est la conversion des précurseurs en monomères. Cette première étape a été fortement documentée dans le cadre des NCx semi-conducteurs II-VI et IV-VI.<sup>114,115,116,117</sup> Cependant, la dépendance entre le taux de conversion et la taille des NCx obtenus ne semble pas être aussi importante pour les NCx de semi-conducteurs III-V.<sup>118</sup> Les deux autres étapes sont la nucléation et la croissance. Afin d'obtenir une faible dispersion en taille, il est nécessaire, pour les NCx II-VI, de séparer les étapes de

<sup>112</sup> Heath, J. R. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 65-71.

<sup>113</sup> Cui, J.; Beyler, A. P.; Marshall, L. F.; Chen, O.; Harris, D. K.; Wanger, D. D.; Brokmann, X.; Bawendi, M. G. *Nat. Chem.* **2013**, 5 (7), 602-606.

<sup>114</sup> Rempel, J. Y.; Bawendi, M. G.; Jensen, K. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (12), 4479-4489.

<sup>115</sup> Abe, S.; Čapek, R. K.; De Geyter, B.; Hens, Z. *ACS Nano* **2012**, 6 (1), 42-53.

<sup>116</sup> Hens, Z.; Čapek, R. K. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 263-264 (1), 217-228.

<sup>117</sup> Hendricks, M. P.; Campos, M. P.; Cleveland, G. T.; Jen-La Plante, I.; Owen, J. S. *Science* **2015**, 348 (6240), 1226-1230.

<sup>118</sup> Franke, D.; Harris, D. K.; Xie, L.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, 54 (48), 14299-14303.

nucléation et de croissance puis d'atteindre un régime de « size-focusing » pendant la croissance.<sup>9,119</sup> Il a été montré que dans le cas des synthèses de NCx d'InP, une croissance par mûrissement d'Ostwald due à une baisse de la quantité de monomères avait lieu, conduisant à une augmentation de la polydispersité. En effet, après l'étape de nucléation, aucun précurseur de phosphore n'est disponible pour l'étape de croissance à cause de leur trop grande réactivité.<sup>120</sup> Afin de pallier ce manque de monomères, une stratégie est de réinjecter des précurseurs en cours de synthèse. Cette méthode a notamment permis d'atteindre des NCx d'InP émettant dans le très proche IR (735 nm en spectroscopie de fluorescence).<sup>109</sup> Malheureusement cette stratégie engendre des problèmes de reproductibilité et les longueurs d'onde atteintes sont encore trop basses. Il est donc nécessaire de changer le taux de conversion du précurseur de phosphore.

Plusieurs travaux ont été réalisés pour remplacer P(TMS)<sub>3</sub> par un précurseur de même nature mais moins réactif. Le groupe de Bawendi a par exemple remplacé P(TMS)<sub>3</sub> par P(GeMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Cependant la dispersion en taille est restée inchangée.<sup>98</sup>

L'utilisation de P(SiMe<sub>2</sub>-tert-Bu)<sub>3</sub> à la place de P(TMS)<sub>3</sub> permet de synthétiser de plus gros NCx dans les mêmes conditions en gardant la même distribution en taille.<sup>97</sup> Gary *et al.* montrent en 2013, qu'en présence d'acide carboxylique, P(TMS)<sub>3</sub> se transforme en HP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>P(SiMe<sub>3</sub>) et PH<sub>3</sub>.<sup>121</sup> Ces espèces n'apparaissent pas au même moment pendant la réaction et engendrent des réactions secondaires compétitives qui peuvent conduire à la formation de NCx polydisperses. La même équipe a, par la suite, remplacé une partie de P(TMS)<sub>3</sub> par P(SiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> afin de séparer les étapes de nucléation et croissance.<sup>122</sup> Le premier permet une nucléation rapide et le second devait permettre une croissance des NCx en apportant des monomères constamment. Cependant, la réaction proche du modèle idéal de LaMer forme un échantillon polydisperse. Les auteurs concluent que la séparation entre nucléation et croissance n'est pas suffisante pour obtenir des échantillons de NCx monodisperses pour ce type de réaction (Figure 25).

---

<sup>119</sup> Clark, M. D.; Kumar, S. K.; Owen, J. S.; Chan, E. M. *Nano Lett.* **2011**, *11* (5), 1976-1980.

<sup>120</sup> Allen, P. M.; Walker, B. J.; Bawendi, M. G. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49* (4), 760-762.

<sup>121</sup> Gary, D. C.; Cossairt, B. M. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (12), 2463-2469.

<sup>122</sup> Gary, D. C.; Glassy, B. A.; Cossairt, B. M. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (4), 1734-1744.

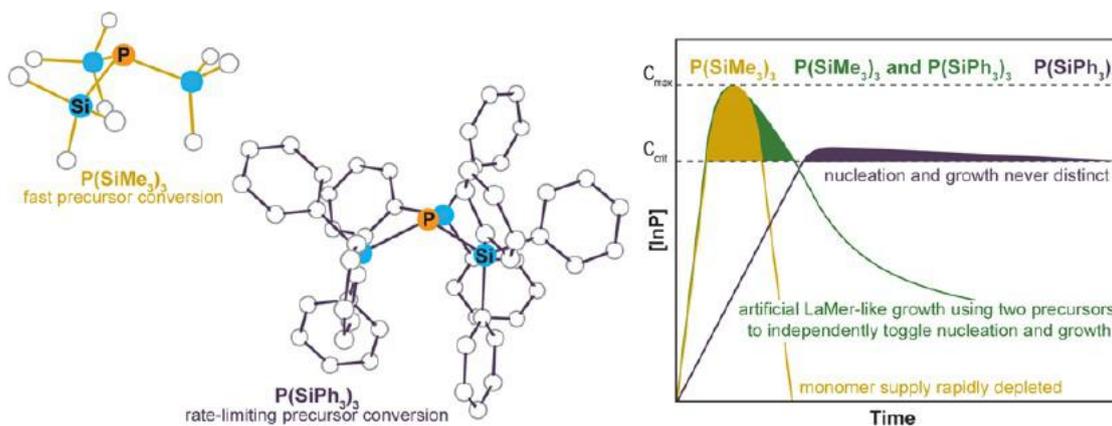


Figure 25. Schéma de formation de NCx d'InP de type LaMer à l'aide de deux précurseurs de phosphore. (issu de la référence 122)

Gary *et al.* ont récemment proposé la synthèse de NCx d'InP via des « magic sized cluster » (MSC) comme intermédiaires.<sup>123</sup> Les MSC sont des cristaux inorganiques d'une très petite taille fixée présentant une grande stabilité thermodynamique. À basse température, la réaction classique entre  $\text{In}(\text{myr})_3$  et  $\text{P}(\text{TMS})_3$  forme des MSC absorbant à 368 nm. Ces objets peuvent alors former des NCx d'InP. Les NCx seraient formés par dissolution des MSC, produisant ainsi un réservoir de monomères, plutôt que par agrégation des MSC. Dans une seconde étude, ils exposent la première structure en rayon X de MSC d'InP de 1,3 nm,  $\text{In}_{37}\text{P}_{20}(\text{O}_2\text{CR})_{51}$ , ( $\text{R}=\text{CH}_2\text{Ph}$ ).<sup>124</sup> Ces objets pourraient aider à comprendre les mécanismes mis en jeu dans la formation des NCx d'InP mais aussi permettre de mieux décrire leur surface.

Une étude récente s'intéresse au rôle du précurseur d'indium et notamment au cluster riche en indium  $[\text{In}(\text{OAc})_3]_6$  qui est un intermédiaire présent au début de la formation d'InP avec  $\text{In}(\text{OAc})_3$  et  $\text{PH}_3$ .<sup>125</sup> Cette étude est réalisée via des calculs de dynamique moléculaire *ab-initio* à haute température et montre que la formation d'InP est concomitante avec la dissociation de la liaison P-H.

## 2. Étude de la surface

Les acides carboxyliques à longues chaînes sont souvent utilisés dans le cadre des synthèses de NCx d'InP dérivées de celle de l'équipe de Peng.<sup>69</sup> L'équipe de Chaudret a proposé l'existence de réactions parasites à la formation des NCx d'InP.<sup>126,127</sup> Grâce à des

<sup>123</sup> Gary, D. C.; Terban, M. W.; Billinge, S. J. L.; Cossairt, B. M. *Chem. Mater.* **2015**, 27 (4), 1432-1441.

<sup>124</sup> Gary, D. C.; Flowers, S. E.; Kaminsky, W.; Petrone, A.; Li, X.; Cossairt, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (5), 1510-1513.

<sup>125</sup> Xie, L.; Zhao, Q.; Jensen, K. F.; Kulik, H. J. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120 (4), 2472-2483.

<sup>126</sup> Cros-Gagneux, A.; Delpech, F.; Nayral, C.; Comejo, A.; Coppel, Y.; Chaudret, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (51), 18147-18157.

analyses de surfaces par XPS, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et RMN, ils ont pu montrer qu'à des températures élevées (>200 °C), une réaction parasite de décarboxylation des acides carboxyliques produit une dialkylcétone et de l'eau comme produits secondaires engendrant des conditions oxydantes. Cette réaction parasite permet une oxydation partielle de la surface des InP qui forment alors des hétérostructures InP/InPO<sub>x</sub> comme présentées sur la Figure 26.

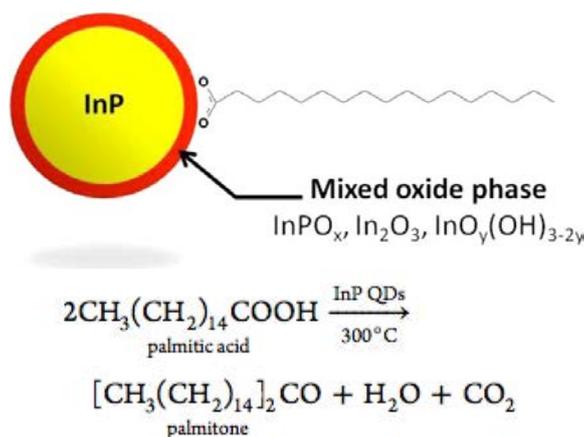


Figure 26. Schéma d'un NC d'InP et équation bilan de la réaction de décarboxylation de l'acide carboxylique. (issu de la référence 127)

Gary *et al.* explorent en 2013 le rôle des amines dans la formation de molécules d'eau pendant la synthèse de NCx d'InP.<sup>121</sup> En effet, ils montrent que la réaction de condensation entre les amines et les acides carboxyliques présents peut conduire à la formation d'eau. Ainsi, lors de la conversion de P(TMS)<sub>3</sub>, une réaction, plus rapide que la formation de NCx d'InP et catalysée par les acides, le transforme en (Me<sub>3</sub>Si)<sub>n</sub>PH<sub>3-n</sub>. Les auteurs suggèrent que cette transformation chimique pourrait être à l'origine de la large distribution en taille des NCx. Ces études de surface sur la formation d'eau dans la synthèse des NCx d'InP a été confirmée par l'équipe de Bawendi qui montre le rôle du rapport H<sub>2</sub>O/In(myr)<sub>3</sub> sur la position de la longueur d'onde du premier exciton en absorbance.<sup>128</sup>

Alors que ces études ont été réalisées sur des réactions mettant en jeu P(TMS)<sub>3</sub> et des carboxylates d'indium, une étude récente propose d'explorer la surface des NCx synthétisés avec P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Les auteurs proposent notamment que les NCx, présentant une surface avec des facettes (111) riches en indium, sont quasi-parfaitement passivés par des halogénures et

<sup>127</sup> Virieux, H.; Le Troedec, M.; Cros-Gagneux, A.; Ojo, W.-S.; Delpech, F.; Nayral, C.; Martinez, H.; Chaudret, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (48), 19701-19708.

<sup>128</sup> Xie, L.; Harris, D. K.; Bawendi, M. G.; Jensen, K. F. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (14), 5058-5063.

des amines primaires. De ce fait, les NCx croient selon des structures tétraédriques plutôt que des structures sphériques.<sup>111</sup>

### 3. Rôle des amines

Outre l'influence des acides carboxyliques sur la surface, les amines jouent aussi un rôle essentiel dans la synthèse des NCx d'InP tant sur le mécanisme réactionnel que sur la qualité optiques des objets. L'équipe de Peng propose que les amines, protiques, entraînent une hydrolyse de P(TMS)<sub>3</sub> ce qui accélère la réaction de formation des NCx.<sup>71</sup> En 2010, l'équipe de Bawendi montre que l'augmentation de la quantité d'amine diminue fortement la conversion du précurseur de phosphore en bloquant la sphère de solvation de l'indium (Figure 27).<sup>120</sup>

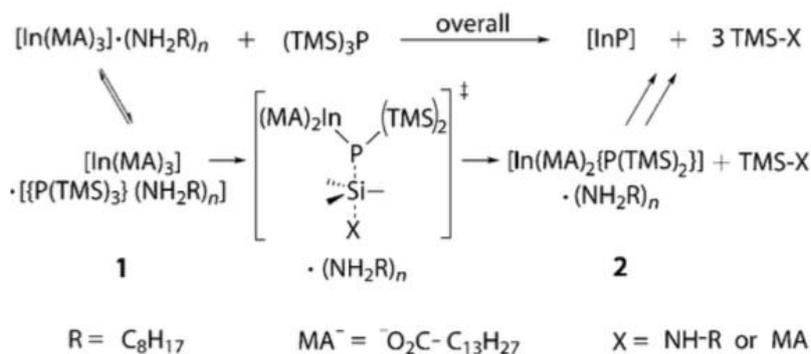


Figure 27. Mécanisme de formation des NCx d'InP en présence d'amine à basse température. (issu de la référence 120)

Ces deux études, qui apparaissent à première vue contradictoires, permettent en fait de mettre en lumière l'influence de la température de réaction sur les mécanismes réactionnels en jeu. En effet, à basse température, les amines jouent le rôle d'inhibiteur de réaction, alors qu'à hautes températures, elles jouent le rôle d'activateur de réaction.

Plus récemment, l'équipe de Cossairt confirme en partie les résultats de l'équipe de Bawendi sur l'inhibition de la réaction de formation des InP par les amines primaires.<sup>121</sup> En effet, en présence d'acide carboxylique, la réaction de protonation de P(TMS)<sub>3</sub> se trouve en compétition, par catalyse acide, avec la formation de NCx comme représenté sur la Figure 28. L'ajout d'amine dans le milieu permettrait la déprotonation des acides carboxyliques par les amines qui formeraient des alkylammonium de carboxylate favorisant ainsi la protonation de P(TMS)<sub>3</sub>. Ainsi, la formation des NCx d'InP est bien inhibée par les amines mais pas en bloquant la sphère de solvation, comme annoncé par l'équipe de Bawendi, mais en bloquant la formation d'espèces actives à partir de P(TMS)<sub>3</sub>.

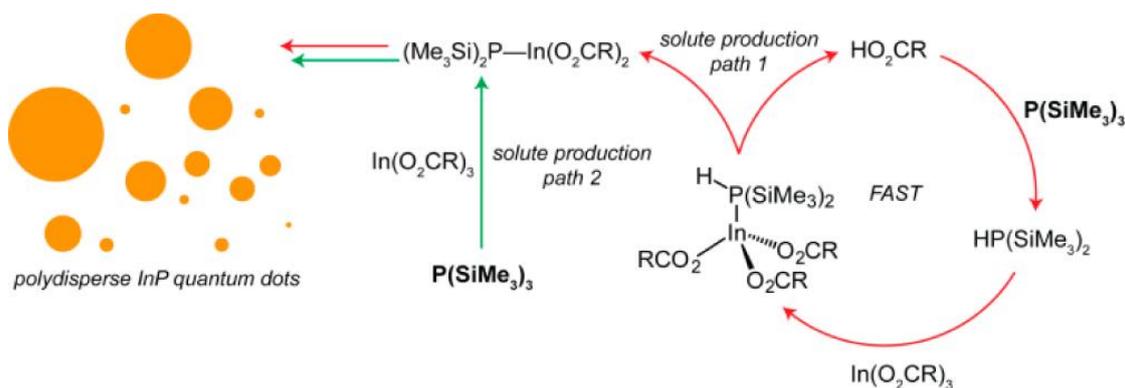


Figure 28. Mécanisme de conversion envisagé engendrant la synthèse de NCx d'InP polydisperses. (issu de la référence 121)

Cette même équipe, comme nous l'avons vu précédemment, a mis au point une synthèse à basse température de MSC d'InP (<120 °C).<sup>124</sup> La déstabilisation des MSC par l'augmentation de la température (>150 °C) permet la croissance de NCx d'InP sans ajout d'amine. Par contre, si une amine primaire est ajoutée au milieu réactionnel, aucun MSC n'est obtenu. L'amine prévient donc la formation des MSC mais aide aussi à la déstabilisation de ces derniers. Cette étude confirme bien le double rôle de l'amine en tant qu'activateur et qu'inhibiteur de réaction suivant la température de réaction.

Le rôle des amines primaires dans les réactions mettant en jeu  $P(NMe_2)_3$  n'a pas été étudié mais une hypothèse est avancée par différents groupes.<sup>104,108</sup> L'amine primaire, étant un solvant protique, pourrait libérer un proton qui hydrolyserait  $P(NMe_2)_3$  et ainsi formerait  $PH_3$ , l'espèce supposée réactive dans la formation d'InP.

## IV. Conclusion et objectifs du projet

Dans ce premier chapitre, nous avons vu que le domaine des nanocristaux de semi-conducteurs a été fortement étudié ces trente dernières années. Mais, bien que les matériaux à base de semi-conducteurs II-IV arrivent à maturité, les matériaux à base de semi-conducteurs III-V restent moins maîtrisés. Cependant, des progrès importants sur la qualité des NCx, principalement pour l'InP, ont été réalisés depuis les premières synthèses. Notamment, les longueurs d'ondes accessibles, la facilité de mise en œuvre des synthèses et la dispersion en taille ont été améliorées. Des études poussées de compréhension des mécanismes en jeu dans les synthèses avec  $P(TMS)_3$  ont permis de mettre en lumière la complexité de formation des NCx d'InP et de rationaliser en partie la difficulté d'obtenir des objets d'aussi bonne qualité que les NCx de CdSe. Malgré ces difficultés, les NCx d'InP ont déjà été intégrés dans des

systemes commerciaux et le développement de nouvelles applications continue.  $P(TMS)_3$  est, jusqu'à présent, le réactif le mieux étudié pour la formation des NCx d'InP. Et, dans le prochain chapitre, nous allons voir comment nous pouvons éviter l'oxydation des NCx d'InP formés à l'aide de ce précurseur en changeant les conditions de réaction comme la température mais aussi le précurseur d'indium. Cependant, un des moyens d'améliorer fortement la qualité des NCx d'InP est l'utilisation de précurseurs moins réactifs que  $P(TMS)_3$  qui permettraient d'approcher une croissance proche du modèle décrit par LaMer afin d'améliorer la dispersion en taille des échantillons.  $P(NMe_2)_3$  apparaît comme un précurseur de phosphore alternatif très prometteur mais la compréhension fine des mécanismes réactionnels en jeu n'a jamais été explorée. Nous nous sommes donc intéressés à l'utilisation de ce précurseur dans la formation des NCx d'InP. Sa faible réactivité, son faible coût ainsi que sa faible toxicité nous ont poussés à explorer plus finement les mécanismes réactionnels en jeu dans la formation de l'InP d'un point de vue cinétique et moléculaire afin de permettre un meilleur contrôle de la synthèse de NCx.



## Chapitre 2 : Synthèses préliminaires de nanocristaux d'InP

Nous avons vu dans le chapitre 1 que la synthèse des NCx d'InP était un enjeu important pour le développement de nouvelles applications et leur mise sur le marché. Cependant et malgré un intense travail de recherche depuis les années 90, la synthèse de NCx d'InP demeure un défi et reste encore mal comprise. Un premier challenge est la synthèse de NCx d'InP présentant de bonnes qualités optiques et structurales, tout en évitant la formation d'oxyde à leur surface.

La synthèse la plus étudiée de NCx d'InP met en jeu la réaction de carboxylates d'indium avec du  $P(TMS)_3$  dans l'ODE à 270 °C.<sup>69</sup> En 2010, l'équipe de Chaudret a montré que cette synthèse engendrait, à haute température, la formation d'oxyde à leur surface à cause de la présence de carboxylates dans le milieu.<sup>126</sup> Cette couche d'oxyde amorphe empêche la croissance des NCx d'InP et, ainsi, seules des petites tailles de nanoparticules peuvent être atteintes. Les longueurs d'ondes atteignables avec cette synthèse restent donc réduites et empêchent le développement de certaines applications.

Un second challenge est la toxicité et l'important coût du précurseur de phosphore le plus employé,  $P(TMS)_3$ . En effet, ce précurseur est très réactif et pyrophorique. Sa synthèse est dangereuse et engendre des coûts importants qui se répercutent sur les coûts des applications visées. Pour un développement industriel à grande échelle, une alternative moins dangereuse et moins coûteuse serait très intéressante.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord traiter de la synthèse de NCx d'InP avec  $P(TMS)_3$ . En effet, la synthèse de ce matériau étant nouvelle dans notre laboratoire, nous avons préféré commencer par étudier une synthèse connue afin de bien explorer et comprendre le fonctionnement et les problèmes relatifs aux synthèses de NCx d'InP. Ensuite, nous présenterons des études sur le changement du précurseur d'indium afin d'éviter la formation d'oxyde à la surface des NCx. Nous étudierons, enfin, de nouveaux précurseurs de phosphore moins toxiques et moins chers.

## I. Synthèse avec $P(TMS)_3$

Dans un premier temps nous allons explorer la réactivité de  $P(TMS)_3$  avec différents précurseurs d'indium. La première synthèse réalisée s'inspire de la synthèse de l'équipe de Peng<sup>69</sup> et met en jeu la réaction entre  $In(OAc)_3$  et  $P(TMS)_3$  dans l'ODE à 230 °C pendant 20 minutes. De l'hexadécylamine (HDA) a été ajoutée à la solution pour permettre une bonne dispersion des NCx après synthèse. Nous obtenons ce que nous pouvons appeler des « nano-fleurs » d'InP comme le montre l'image de MET de la Figure 29. Aucun exciton n'est observé en absorbance. La synthèse du groupe de Peng met en jeu des carboxylates avec des chaînes carbonées plus longues. Ces chaînes semblent donc nécessaires pour la formation de NCx d'InP. Elles jouent certainement le rôle de stabilisant durant la formation des NCx.

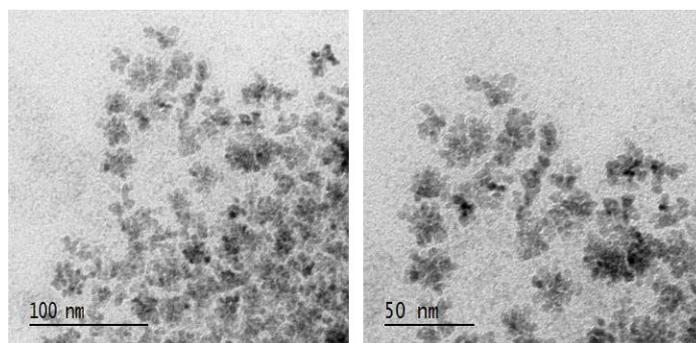


Figure 29. Images de MET de NCx d'InP formés directement avec  $In(OAc)_3$ .

### 1. Étude de la réaction avec le myristate d'indium formé *in situ*

La synthèse la plus étudiée jusqu'à aujourd'hui est dérivée de la synthèse de l'équipe de Peng<sup>69</sup>. Celle-ci met en jeu l'injection à 300 °C d'un mélange d'ODE et de  $P(TMS)_3$  sur une solution d' $In(myr)_3$  dans de l'ODE. La formation d' $In(myr)_3$  est réalisée *in situ* via la réaction d' $In(OAc)_3$  avec l'AM. Lorsque nous avons essayé de reproduire cette synthèse, nous avons obtenus des objets avec des morphologies différentes de celles obtenues par l'équipe de Peng comme le montre l'image de MET de la Figure 30A. Malgré une grande dispersion en taille et des morphologies peu homogènes le spectre d'absorbance est assez bien défini (Figure 30C). Nous avons reproduit cette synthèse plusieurs fois et nous obtenons des résultats assez différents comme le montre les images de MET des Figure 30A et B.

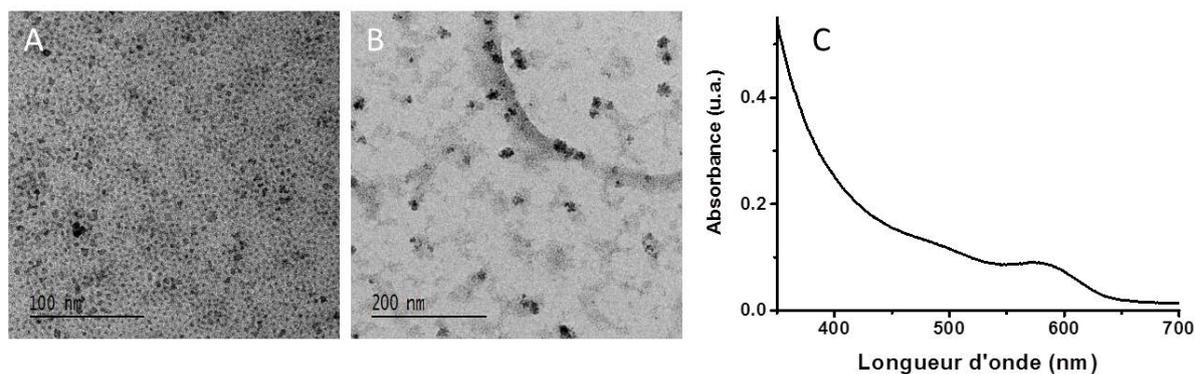


Figure 30. (A) et (B) Images de MET et (C) spectre d'absorbance de NCx d'InP synthétisés à 300 °C avec  $P(TMS)_3$  et  $In(myristate)_3$  formé *in situ*.

En 2006, Narayanaswamy *et al.* montrent que suivant le ratio entre l'AM et l' $In(OAc)_3$ , la réaction ne forme pas nécessairement  $In(myristate)_3$  et qu'il est important de limiter la quantité d'acides carboxyliques libres dans la solution.<sup>129</sup> En effet avec un rapport 1:3 en  $In(OAc)_3$ :AM, le complexe résultant est composé de deux ligands myristates et un acétate et engendre une inhomogénéité de l'échantillon de NCx d'InP. Dans un souci de reproductibilité mais aussi pour améliorer les propriétés optiques des NCx d'InP, nous avons décidé de préformer  $In(myristate)_3$  avant de l'introduire dans la réaction. Ainsi si le myristate d'indium est introduit pur dans la réaction, les NCx d'InP seront formés de façon plus homogène.

## 2. Formation préalable du myristate d'indium

Afin de former  $In(myristate)_3$  pour s'assurer qu'aucune espèce secondaire n'est en solution lors de la formation de NCx d'InP, nous avons testé plusieurs synthèses. En 2005, l'équipe de Prasad reprend la synthèse de l'équipe de Peng en formant  $In(myristate)_3$  avant la synthèse grâce à la réaction entre l'AM et  $In(OAc)_3$  dans le benzène.<sup>70</sup> L' $In(myristate)_3$  est isolé, purifié et séché puis utilisé pour la synthèse de NCx d'InP. Les NCx d'InP obtenus ne sont pas de meilleure qualité que ceux de l'équipe de Peng mais la synthèse ne fait pas intervenir une trop grande quantité de ligands. En effet au début de la réaction, il n'y a pas de ligands libres en solution. Nous avons exploré différentes voies de synthèses pour former  $In(myristate)_3$  puis nous avons testé le précurseur dans les conditions classiques de la synthèse de Peng.<sup>69</sup>

<sup>129</sup> Narayanaswamy, A.; Xu, H.; Pradhan, N.; Kim, M.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (31), 10310-10319.

### a. Formation avec l'acétate d'indium

La formation d'In(myristate)<sub>3</sub> par la réaction entre l'AM et In(OAc)<sub>3</sub> a été réalisée par différents groupes. Tout d'abord nous nous sommes basés sur la synthèse proposée par Bawendi *et al.* qui permet l'obtention d'In(myristate)<sub>3</sub> grâce à la réaction entre In(OAc)<sub>3</sub> et 3 équivalents d'AM dans 50 mL d'ODE selon le Schéma 1.<sup>98</sup>



Schéma 1

L'In(myristate)<sub>3</sub> est ensuite purifié par filtration sous vide avec l'hexane. Lorsque nous utilisons ce précurseur dans la synthèse classique de Peng à 230 °C, des NCx dont le spectre d'absorbance présente une forme excitonique bien définie sont obtenus comme présenté sur la Figure 31A. Les NCx sont probablement de petite taille avec une bonne monodispersité. Cependant, sur l'image de MET de la Figure 31B, nous pouvons observer la formation simultanée de NCx d'environ 7 nm et de NCx beaucoup plus petits autour de 3 nm. Comme le montre le diffractogramme de la Figure 31C, les NCx de grande taille sont des oxydes d'indium. Les pics de diffractions correspondants sont, par ailleurs, très fins ce qui montre que les NCx associés sont de grande taille. Les pics très larges correspondent aux petits NCx qui sont bien de l'InP en structure zinc blende.

La formation de NCx d'oxydes d'indium ne semble pas en accord avec les résultats observés précédemment où aucun NC d'oxyde n'était observé.<sup>98</sup> Nous avons donc décidé d'augmenter la quantité d'AM en supposant que la réaction n'était peut-être pas totale avec 3 équivalents d'acide par rapport au In(OAc)<sub>3</sub>. Nous avons donc ajouté 10 équivalents d'AM à l'In(OAc)<sub>3</sub> (Schéma 2).

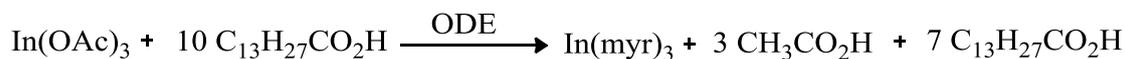
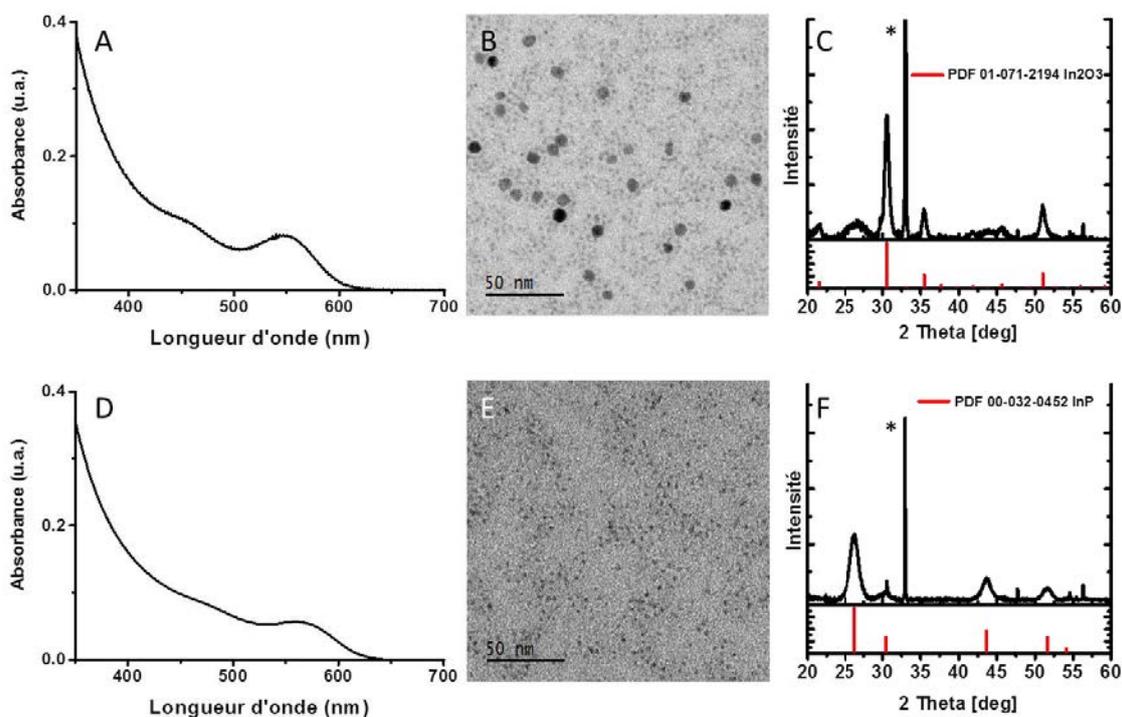


Schéma 2

Lorsque nous synthétisons des NCx d'InP avec l'In(myristate)<sub>3</sub> préparé dans ces conditions, nous obtenons des NCx d'InP avec un spectre d'absorbance moins bien défini que précédemment (Figure 31D). Les NCx présentent un diamètre moyen de 3 nm comme représenté sur l'image de MET de la Figure 31E et le diffractogramme montre bien la

présence de NCx d'InP (Figure 31F). L'In(myristate)<sub>3</sub> ainsi synthétisé permet donc l'obtention de NCx d'InP et est donc plus pur que les précurseurs d'indium préparés précédemment. Des analyses de spectroscopie en RMN <sup>1</sup>H et de microanalyses complémentaires sont présentées en annexe.



**Figure 31.** (A) Spectre d'absorbance, (B) image de MET et (C) DRX de NCx d'InP synthétisés avec In(myristate)<sub>3</sub> préformé avec In(OAc)<sub>3</sub> et 3 équivalents d'AM. (D) Spectre d'absorbance, (E) image de MET et (F) DRX de NCx d'InP synthétisés avec In(myristate)<sub>3</sub> préformé avec In(OAc)<sub>3</sub> et 10 équivalents d'AM. Le symbole \* correspond au signal du support en silicium.

La synthèse d'In(myristate)<sub>3</sub> avec le sel d'acétate et l'acide semble assez sensible et peu efficace puisqu'il faut 10 équivalents d'AM pour former In(myristate)<sub>3</sub>. La moindre trace d'impureté semble favoriser la formation d'oxyde d'indium. Nous avons donc testé d'autres alternatives à cette synthèse.

### b. Formation avec le nitrate d'indium

Une autre idée pour la formation d'In(myristate)<sub>3</sub> est la réaction entre le nitrate d'indium (In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O) et 4 équivalents de myristate de sodium dans le méthanol (MeOH) pendant 1 nuit à TA selon le Schéma 3.

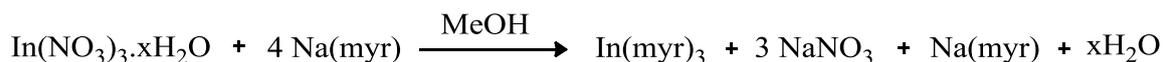


Schéma 3

Le précipité est ensuite purifié sous vide avec du méthanol. Cette synthèse est adaptée de la synthèse du myristate de cadmium ( $\text{Cd}(\text{myr})_2$ ) à partir de nitrate de cadmium.<sup>130</sup> Lorsque ce précurseur est utilisé dans la synthèse de NCx d'InP, le premier pic excitonique en absorbance est à plus basse longueur d'onde et moins bien défini que pour les synthèses précédentes (Figure 32A). Sur l'image de MET de la Figure 32B, nous pouvons distinguer deux tailles de NCx comme dans le cas de la formation d' $\text{In}(\text{myr})_3$  avec 3 équivalents d'AM. Même en changeant les rapports entre les réactifs, nous ne sommes pas parvenus à obtenir des NCx d'InP sans NCx d'oxyde d'indium (DRX équivalente à celle présentée sur la Figure 31C).

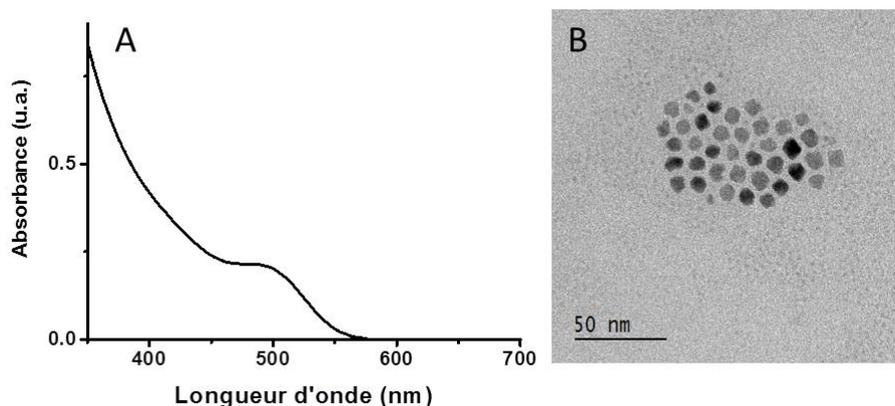


Figure 32. (A) Spectre d'absorbance et (B) image de MET de NCx d'InP synthétisés avec  $\text{In}(\text{myr})_3$  préformé avec  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  et 4 équivalents de myristate de sodium.

### c. Formation avec le chlorure d'indium

Une autre possibilité pour synthétiser  $\text{In}(\text{myr})_3$  est la réaction entre le chlorure d'indium ( $\text{InCl}_3$ ) et le myristate de sodium. La synthèse consiste à faire réagir à TA  $\text{InCl}_3$  avec 3 équivalents de myristate de sodium dans 50 mL d'éthanol (EtOH) à TA pendant 1 nuit selon le Schéma 4.

<sup>130</sup> Chen, O.; Chen, X.; Yang, Y.; Lynch, J.; Wu, H.; Zhuang, J.; Cao, Y. C. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, 47 (45), 8638-8641.



Schéma 4

Lorsque ce précurseur est utilisé dans une synthèse de NCx d'InP, une solution de couleur marron est obtenue. La spectroscopie d'absorbance ne détecte aucun signal excitonique et aucune structure cristalline n'est observée en DRX.

Nous avons augmenté le rapport entre l'indium et l'espèce comportant la chaîne myristate à un rapport 1:4 afin d'être en léger excès de chaîne myristate (Schéma 5). Nous avons de plus utilisé du méthanol plutôt que l'éthanol. En effet, NaCl est plus soluble et In(myristate)<sub>3</sub> est moins soluble dans le méthanol ce qui facilitera l'isolation du produit.

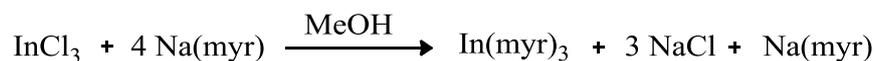


Schéma 5

Le spectre d'absorbance des NCx d'InP synthétisés avec ce précurseur semble une nouvelle fois bien défini (Figure 33A). Cependant l'image MET de la Figure 33B, montre à nouveau la présence de deux populations de NCx, l'InP mais aussi des oxydes d'indium. Ces derniers pourraient être formés à partir des traces de méthanol ou d'excès de myristate.

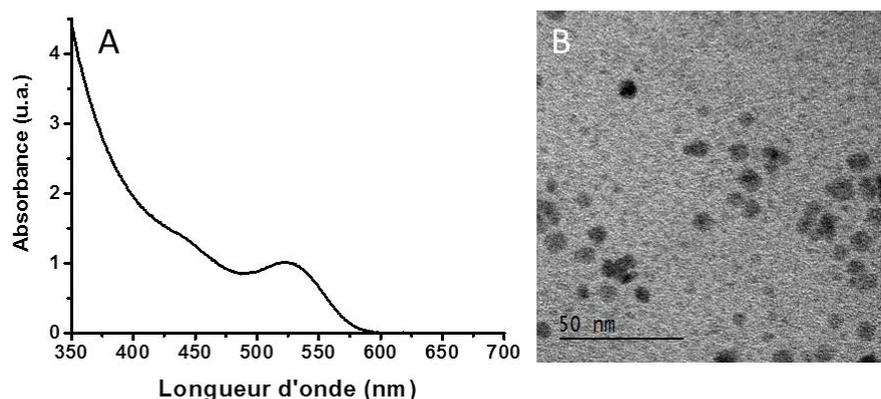


Figure 33. (A) Spectre d'absorbance et (B) image de MET de NCx d'InP synthétisés avec In(myristate)<sub>3</sub> préformé avec InCl<sub>3</sub> et 10 équivalents de myristate de sodium.

La méthode de formation d'In(myristate)<sub>3</sub> proposée avec la réaction entre In(OAc)<sub>3</sub> et 10 équivalents d'AM donne les meilleurs résultats (paragraphe 2.a) et la synthèse d'InP semble très sensible à la moindre trace d'oxygène. Pour la suite, nous utiliserons l'In(myristate)<sub>3</sub> synthétisé

via cette méthode. Nous avons réalisé une étude similaire sur la synthèse de stéarate d'indium et les résultats sont équivalents. Afin d'améliorer la synthèse des NCx d'InP et de comprendre la formation d'oxydes, nous avons étudié l'influence de la température sur la réaction entre  $P(TMS)_3$  et  $In(myr)_3$ .

### d. Influence de la température

Nous avons vérifié qu'en utilisant le précurseur d' $In(myr)_3$  que nous avons préparé, nous sommes capable de synthétiser des NCx d'InP à différentes températures. A 150 °C les NCx synthétisés sont trop petits pour être visualisés au MET mais le pic du premier exciton est à 450 nm (soit environ 2,5 nm). Nous avons vu que les NCx synthétisés à 230 °C présentent des diamètres d'environ 3 nm (voir paragraphe 2.a). Lorsque la température augmente jusqu'à 270 °C, nous obtenons toujours des NCx autour de 3-4 nm de diamètre (Figure 34A courbe noire). La formation de l'InP semble donc « bloquée » certainement par la trop grande réactivité de  $P(TMS)_3$  avec  $In(myr)_3$  et à la formation d'oxydes à la surface des NCx d'InP.<sup>126</sup> L'équipe de Bawendi a montré que  $P(TMS)_3$  était rapidement consommé dans ce genre de synthèse et qu'il ne restait plus de précurseurs pour engendrer une croissance des NCx.<sup>120</sup> Afin de permettre la surcroissance des NCx, nous avons injecté au goutte à goutte une solution de  $P(TMS)_3$  et d'ODE sur les NCx d'InP déjà formés. Comme présenté sur la Figure 34A, nous observons bien un décalage vers les grandes longueurs d'ondes du premier pic excitonique en absorbance. Cependant les images de MET (Figure 34B) montrent à nouveau deux types de cristaux, les plus petits étant de l'InP et les plus grands de l'oxyde d'indium.

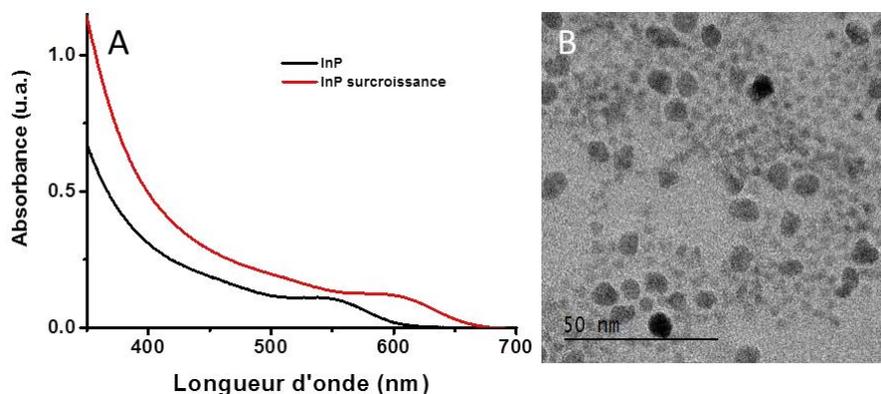


Figure 34. (A) Spectre d'absorbance et (B) image de MET de NCx d'InP synthétisés par réinjection d'une solution de  $P(TMS)_3$ .

Étant donné le problème récurrent de l'oxydation, nous avons donc décidé de réaliser des synthèses d'InP à plus basses températures. En effet, l'équipe de Chaudret a montré que la synthèse de NCx d'InP avec des carboxylates d'indium et  $P(TMS)_3$  à basse température n'engendrait pas de conditions oxydantes.<sup>70</sup> Nous avons également essayé de comprendre le rôle que pourrait avoir les amines dans ce type de synthèse.

### 3. Étude de la réaction avec l'acétate d'indium à basse température

À basse température, l'emploi de précurseur sans carboxylate à longues chaînes permettrait d'éviter la formation de mélange d'oxyde d'indium et de phosphore à la surface des NCx d'InP.<sup>70</sup> Nous avons donc étudié la formation de NCx d'InP à base d' $In(OAc)_3$  et de  $P(TMS)_3$  dans la boîte à gants afin d'éviter toute pollution. Ces réactions sont réalisées à base de produits commerciaux et à TA.

Tout d'abord, nous avons fait réagir  $In(OAc)_3$  avec  $P(TMS)_3$  en présence de 0,25 équivalents d'OCA par rapport à l'indium. Cependant, dans ces conditions et malgré une forte agitation, l' $In(OAc)_3$  est resté au fond du pilulier sous forme de précipité à cause de la viscosité du solvant et de la faible quantité d'OCA. Par conséquent, afin d'améliorer la solubilité du précurseur d'indium, nous avons augmenté la quantité d'amine (1 équivalent) et nous avons réalisé la synthèse dans le toluène plutôt que dans l'ODE. La synthèse dans le toluène est réalisée avec et sans l'ajout d'un équivalent d'amine. Aucune réaction sans la présence d'amine n'est observée. Avec l'ajout d'un équivalent d'amine, de petits NCx d'InP sont formés comme présenté sur la Figure 35A (environ 1,7 nm d'après la position de l'exciton). Durant toute cette étude nous n'avons pas vu les NCx au MET, les tailles des objets étant trop petites.

Afin de bien solubiliser l' $In(OAc)_3$ , nous avons refait les mêmes expériences mais dans la TOP, solvant coordinant. Dans les deux cas, avec ou sans amine primaire, nous obtenons après 6 à 7 heures de réaction des NCx d'InP (Figure 35B). Lorsqu'un équivalent d'amine est ajouté au mélange, la structure excitonique semble plus prononcée et la position du pic est à plus basses longueurs d'onde (environ 400 nm) pour le même temps de réaction. Ainsi avec un équivalent d'amine, les NCx sont plus petits que sans ajout d'amine. L'amine permettrait donc une plus grande explosion de nucléation peut-être grâce à une meilleure solubilité du précurseur d'indium.

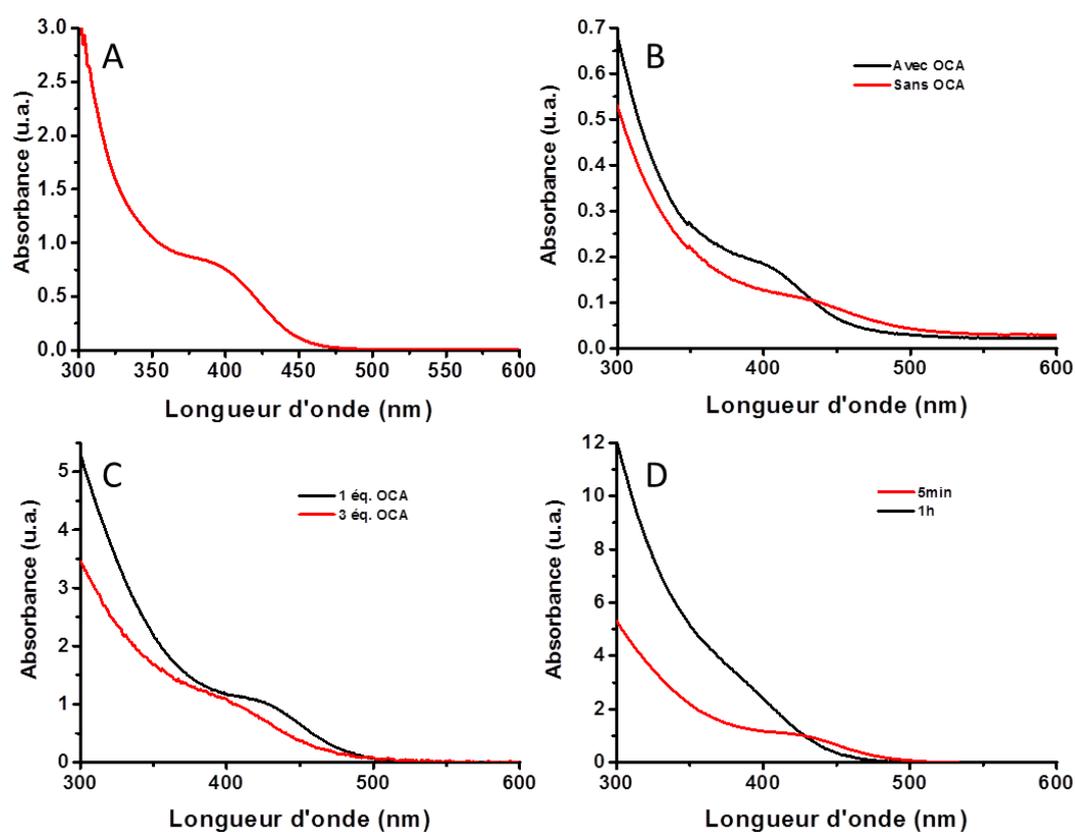


Figure 35. Spectres d'absorbance de formation de NCx d'InP (A) dans le toluène avec 1 équivalents d'OCA, (B) dans la TOP avec (en noir) et sans l'ajout (en rouge) d'OCA, (C) à 80 °C dans le toluène avec 1 équivalents (en noir) ou 3 équivalents (en rouge) d'OCA. (D) Spectres d'absorbance de NCx d'InP synthétisés avec 1 équivalents d'OCA à 80 °C dans le toluène après 5 minutes de réaction (en rouge) et après 1 heure de réaction (en noir).

Il est donc possible de synthétiser des NCx d'InP à TA et l'ajout d'amine permet d'avoir un contrôle sur la taille des NCx obtenus. Nous avons augmenté la température de réaction à 80 °C afin de synthétiser des NCx plus gros. Dans ce cas nous avons ajouté soit un équivalent, soit trois équivalents d'OCA afin de coordiner complètement l'indium. La réaction avec un équivalent permet d'obtenir des NCx légèrement plus gros qu'avec trois équivalents avec un pic excitonique mieux défini autour de 435 nm (la Figure 35C). Cependant après seulement 5 minutes de réaction, nous observons une dégradation des NCx comme le montre le spectre d'absorbance de la Figure 35D. Cette dégradation peut être expliquée par la petite taille des NCx qui sont peu stables à 80 °C.

Nous avons étudié la formation de NCx d'InP à TA car la température semble influencer sur l'obtention de NCx. A TA nous avons fait réagir  $\text{In}(\text{OAc})_3$  avec  $\text{P}(\text{TMS})_3$  pendant 24 heures. Après 24 heures, nous observons bien la croissance de NCx mais ils restent de petite taille.

En conclusion l'amine semble jouer un rôle sur la taille des NCx obtenus et permet d'améliorer leur stabilité durant la synthèse pour des températures plus élevées que l'ambiante. Nous n'avons pas été plus loin dans cette étude mais une étude cinétique de ces travaux pourrait permettre de confirmer le rôle inhibiteur des amines à basses température. En effet, les groupes de Peng et Bawendi proposent que l'amine primaire joue le rôle d'accélérateur ou d'inhibiteur de réaction dans la formation d'InP suivant la température.<sup>131,120</sup> Ces affirmations sont en fait cohérentes l'une avec l'autre suivant les températures auxquelles elles sont réalisées. L'amine primaire jouerait le rôle d'inhibiteur de réaction à basse température et le rôle d'accélérateur de réaction à plus haute température.

Nous avons exploré dans cette première partie la synthèse la plus classique pour la formation des NCx d'InP. L'oxydation de surface et la réactivité de  $P(TMS)_3$  posent un réel problème de reproductivité mais aussi de contrôle de la taille des NCx. Nous avons donc, dans un premier temps, exploré différentes voies de synthèse afin d'éviter l'oxydation de surface. Un premier axe de recherche est le remplacement du précurseur d'indium par un autre précurseur d'indium sans carboxylate afin d'éviter les conditions oxydantes.

## II. Vers un milieu non oxydant

### 1. Changement du précurseur d'indium

#### a. Synthèse avec $In(N(TMS)_2)_3$

En 2012, l'équipe de Heiss propose l'utilisation d'un nouveau précurseur pour synthétiser des NCx d'indium (0), qui sera repris plus tard par l'équipe de Kovalenko pour former des NCx d'InSb.<sup>132,133</sup> Ce précurseur est le tris(bis(triméthylsilyl)amidure) d'indium ( $In[N(TMS)_2]_3$ ). Nous avons essayé de synthétiser ce précurseur dans un premier temps puis de le faire réagir avec  $P(TMS)_3$  et d'autres précurseurs de phosphore afin de travailler dans des conditions non oxydantes. La synthèse d' $In[N(TMS)_2]_3$  met en jeu la réaction entre le bis(triméthylsilyl)amidure de lithium (LiHMDS) et  $InCl_3$  dans le diéthyléther anhydre selon le Schéma 6. Le protocole est détaillé en annexe.

---

<sup>131</sup> Xie, R.; Li, Z.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (42), 15457-15466.

<sup>132</sup> Yarema, M.; Pichler, S.; Kriegner, D.; Stangl, J.; Yarema, O.; Kirchschrager, R.; Tollabimazraehno, S.; Humer, M.; Häring, D.; Kohl, M.; Chen, G.; Heiss, W. *ACS Nano* **2012**, *6* (5), 4113-4121.

<sup>133</sup> Yarema, M.; Kovalenko, M. V. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (9), 1788-1792.

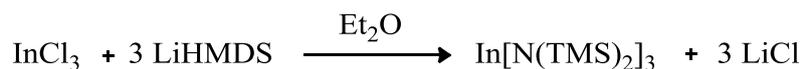


Schéma 6

D'après la RMN  $^1\text{H}$  du produit isolé, le précurseur d'indium n'est pas totalement pur contrairement à l'étude de Kovalenko pour la formation d'InSb.<sup>133</sup> Nous avons cependant décidé d'engager le produit ainsi obtenu dans la synthèse de NCx d'InP. Afin de former des NCx d'InP,  $\text{In}[\text{N}(\text{TMS})_2]_3$  est mis à réagir avec  $\text{PCl}_3$  et/ou  $\text{P}(\text{TMS})_3$  dans le toluène anhydre. La solution change de couleur au bout de 30 minutes mais aucun n'exciton n'est observé en absorbance et l'image de MET de la Figure 36 ne permet pas de visualiser de NCx. Après avoir répété différentes fois cette expérience, nous n'avons pas été capables d'isoler des NCx d'InP à partir d' $\text{In}[\text{N}(\text{TMS})_2]_3$ .

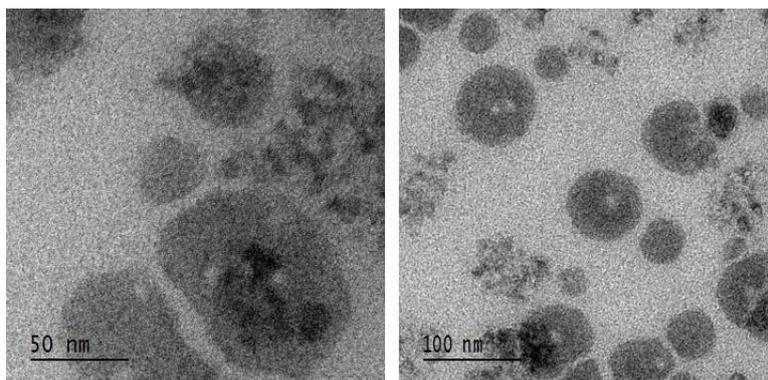


Figure 36. Images de MET d'une solution réalisée à partir de  $\text{In}[\text{N}(\text{TMS})_2]_3$ .

Ce précurseur ne paraît pas idéal pour la synthèse de NCx d'InP. Nous avons donc décidé d'étudier l'utilisation d' $\text{InCl}_3$  par réaction avec  $\text{P}(\text{TMS})_3$ . Ce précurseur a déjà été documenté en partie par Alivisatos et Talapin mais seulement dans la TOPO<sup>24</sup> ou un mélange TOPO/DDA.<sup>68</sup>

### b. Synthèse avec le chlorure d'indium

Tout d'abord nous avons étudié la réaction entre  $\text{P}(\text{TMS})_3$  et  $\text{InCl}_3$  dans différents solvants. La synthèse a été réalisée dans un mélange d'amine primaire, dans un mélange ODE et amine primaire ainsi que dans le chloroforme. Lorsque la synthèse est réalisée dans le chloroforme, 1 mL de ligand (amine primaire) est ajouté afin d'assurer la stabilité des NCx en solution. Le spectre d'absorbance relatif à cette synthèse montre un très léger épaulement

(Figure 37A) mais rien n'est observé en MET. Le chloroforme ne semble pas permettre la croissance de NCx d'InP.

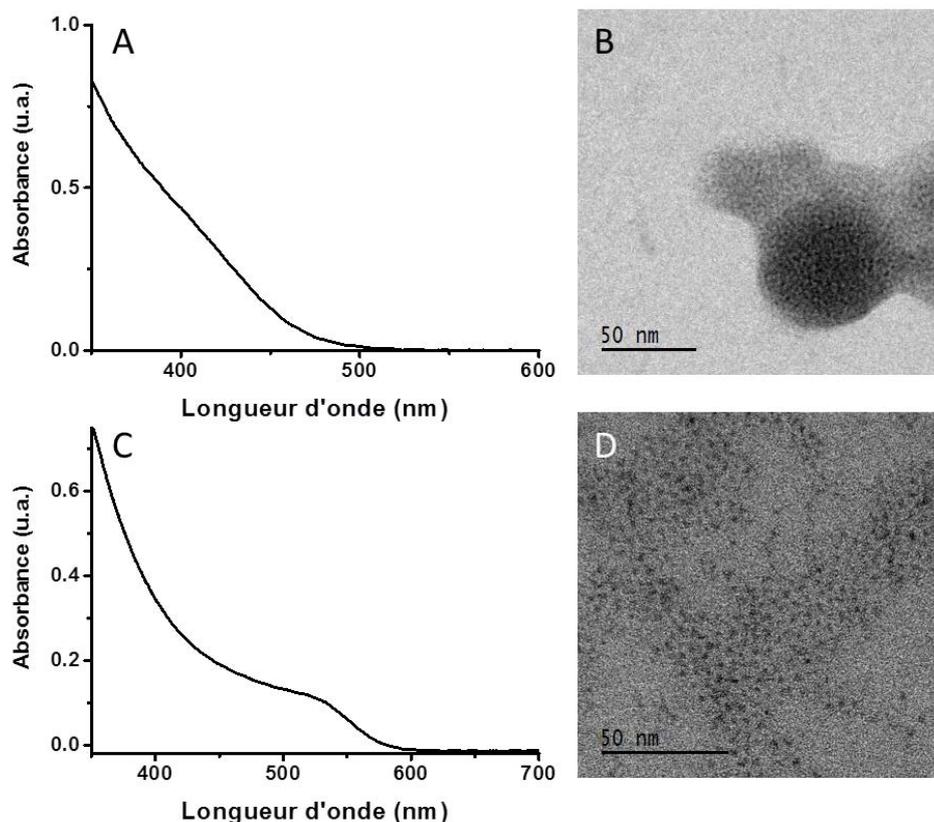


Figure 37. (A) Spectre d'absorbance de NCx d'InP synthétisés dans  $\text{CHCl}_3$ , (B) image de MET de NCx d'InP synthétisés dans l'ODE. (C) Spectre d'absorbance et (D) image de MET de NCx d'InP synthétisés dans un mélange OCA/OLA.

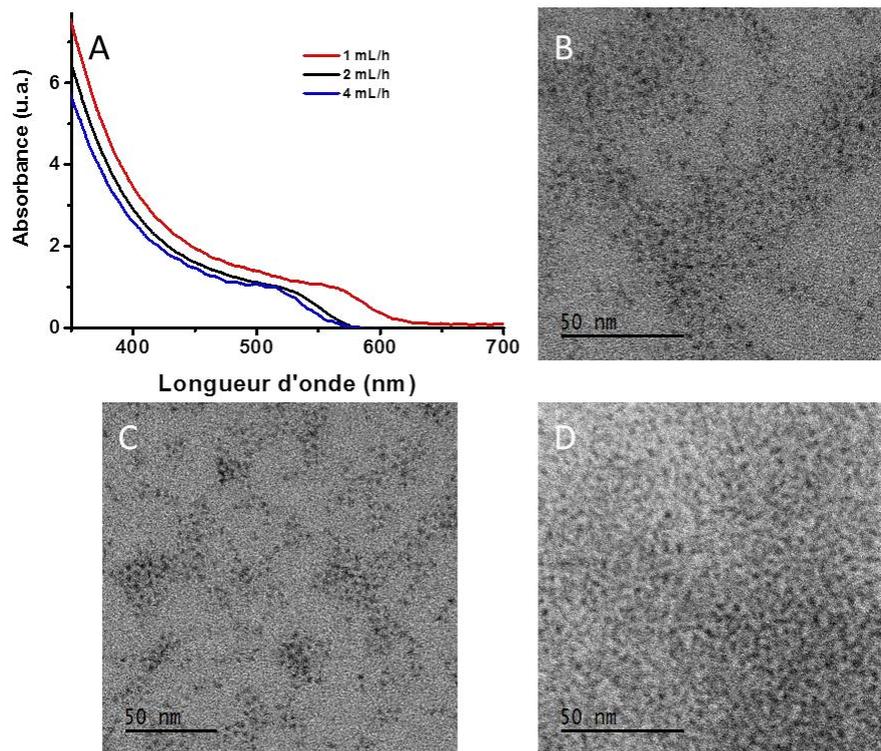
La synthèse a ensuite été réalisée dans l'ODE avec 1 mL de ligand pour assurer aussi la stabilité colloïdale. Cependant, malgré un ajout conséquent d'amine primaire (jusqu'à 30 équivalents), les NCx s'agrègent pendant la réaction comme le montre l'image de MET de la Figure 37B. La quantité d'amine n'est peut-être pas suffisante ou alors bloque la réaction entre les réactifs d'indium et de phosphore.

Nous avons réalisé cette même synthèse dans des mélanges de différentes amines primaires : OLA, DDA et OCA. Tout d'abord, la croissance de NCx dans les amines primaires est bien observée comme le montre les spectres d'absorbances et les images de MET des Figure 37C et D. De plus aucune différence n'est observée quel que soit le mélange

d'amines primaires réalisé. L'amine semble donc juste jouer le rôle de solvant et de stabilisant dans ce type de synthèse. Pour la suite de l'étude, nous avons gardé un mélange OCA/OLA car ces deux solvants sont sous phase liquide à TA et donc facilement manipulables.

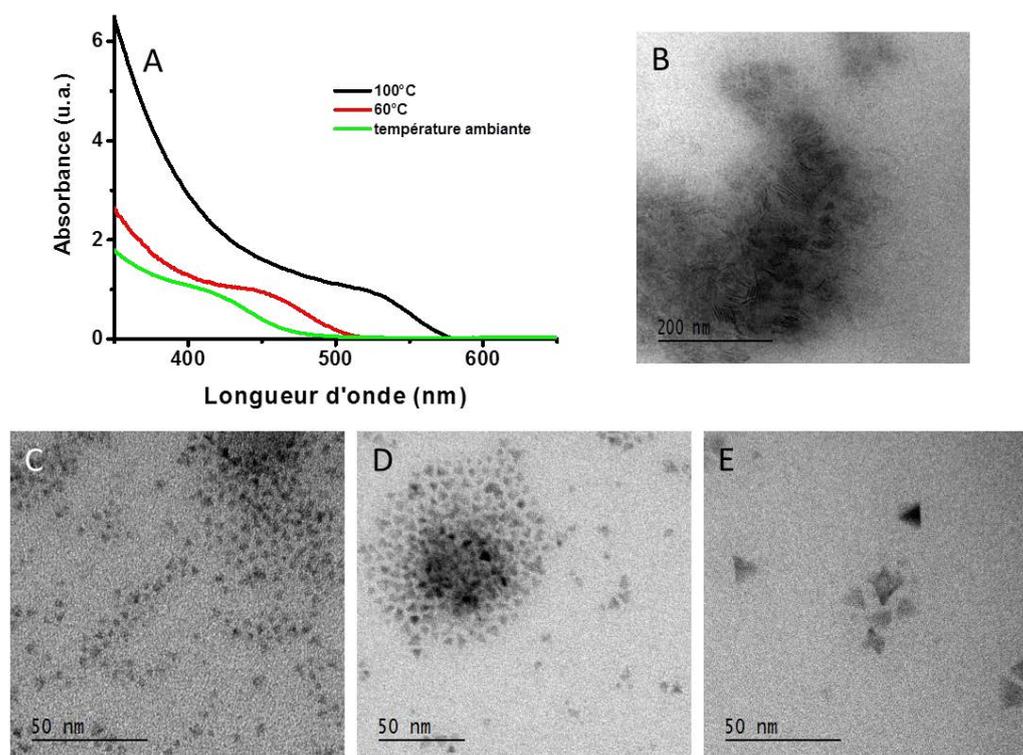
Nous avons dans un deuxième temps, étudié la méthode d'injection de  $P(TMS)_3$  et son influence sur la formation des NCx d'InP. Cette comparaison entre les méthodes d'injection est réalisée à 100 °C, afin d'éviter une réaction trop rapide de  $P(TMS)_3$ , avec un rapport In:P 3:1. La première méthode testée est l'injection instantanée, à 100 °C de  $P(TMS)_3$  sur un mélange de solvant et d' $InCl_3$ . Les objets formés avec cette méthode d'injection ne présentent pas une forme excitonique très marquée en absorbance ni des formes bien définies pour leur morphologie. Dans ce cas,  $P(TMS)_3$  étant introduit rapidement dans la solution, sa réactivité est soit trop importante avec  $InCl_3$  et la croissance n'a pas lieu, soit la température de réaction est trop faible pour former des NCx bien cristallins.

Comme cette technique d'introduction du précurseur de phosphore ne permet pas un bon contrôle de la formation des NCx d'InP, nous avons étudié l'injection goutte à goutte. La synthèse consiste en l'injection à 100 °C d'une solution de  $P(TMS)_3$  dans un mélange OCA/OLA sur de l' $InCl_3$  dissout dans un mélange OCA/OLA. Nous avons testé 3 vitesses d'injection : 1, 2 et 4 mL/h. Sur la Figure 38 sont représentées les images de MET et les spectres d'absorbance relatifs aux différentes vitesses d'injection. Lorsque  $P(TMS)_3$  est injecté à 4 mL/h, les NCx obtenus sont petits et difficilement discernables en MET. Plus la vitesse d'injection diminue, plus le pic excitonique en absorbance se décale vers les grandes longueurs d'onde indiquant une augmentation de la taille des NCx. Cette tendance est, par contre, difficilement perceptible sur les images de MET. Avec une grande vitesse d'injection, les NCx nucléent très vite, le précurseur est rapidement consommé et il ne reste plus assez de monomère pour engendrer une croissance des NCx. A l'inverse, avec une faible vitesse d'injection, les précurseurs sont injectés suffisamment lentement pour permettre la croissance de NCx préalablement formés.



**Figure 38. (A) Spectre d'absorbance de NCx d'InP synthétisés à différentes vitesses d'injection de P(TMS)<sub>3</sub>. Images de MET de NCx d'InP synthétisés à différentes vitesses d'injection de P(TMS)<sub>3</sub> à (B) 1 mL/h, (C) 2 mL/h et (D) 4 mL/h.**

Nous avons étudié un troisième paramètre clé lors de la synthèse de NCx, la température de réaction. Pour cela, nous avons réalisé une synthèse avec une vitesse d'injection de 2 mL/h d'une solution de P(TMS)<sub>3</sub> et d'OCA/OLA sur un mélange InCl<sub>3</sub> et OCA/OLA à TA et à 60, 100, 150, 190 et 230 °C. Tout d'abord, nous observons sur la Figure 39A que, plus la température augmente plus la position du premier pic excitonique se déplace vers les grandes longueurs d'onde. Par exemple, entre la TA et 100 °C, la position du pic passe de 410 à 520 nm ce qui représente une augmentation conséquente. Pour des températures supérieures à 100 °C, la structure excitonique n'est plus observée. Les charges ne sont probablement pas complètement confinées pour des tailles de NCx trop importantes et cela est certainement dû à une mauvaise cristallinité et homogénéité des nanoparticules synthétisées. Les images de MET de chaque température sont présentées sur la Figure 38C et la Figure 39. Les NCx synthétisés à TA, bien que visibles en spectroscopie d'absorbance, ne sont pas visibles en MET à cause de leur petite taille. Pour une température de 60 °C, des nanoparticules avec des formes anisotropiques comme des bâtonnets sont observées. Il existe très peu de synthèses de NCx d'InP présentant des formes anisotropiques.



**Figure 39.** (A) Spectres d'absorbance de NCx d'InP synthétisés entre la TA et 100 °C. Images de MET de NCx d'InP synthétisés à (B) 60 °C, (C) 150 °C, (D) 190 °C et (E) 230 °C dans un mélange OCA/OLA et avec une vitesse d'injection de  $P(TMS)_3$  de 2 mL/h.

Malheureusement, par manque de temps, nous n'avons pas poursuivi plus loin l'analyse et l'optimisation de telles synthèses. Cependant, nous pouvons noter que dans le cas de matériaux II-VI, dans des conditions similaires (mélange d'amine et chlorure de métal), il est possible d'obtenir des bâtonnets ou des plaquettes. Dans ce cas, le mécanisme proposé pour ce type de synthèse est un mécanisme lamellaire.<sup>134,135</sup> Nous pouvons donc envisager qu'à 60 °C, le mélange réactionnel pourrait permettre d'obtenir des structures lamellaires des précurseurs en solution qui permettent la croissance anisotrope. Cependant, en absorbance, aucune structure excitonique particulière n'est observée. Pour des températures comprises entre 100 °C et 230 °C, nous observons une augmentation de la taille des NCx avec la température. De plus, comme nous pouvons le voir sur les images de MET, les NCx obtenus à ces températures plus élevées se trouvent sous forme tétraédrique plutôt que sphérique. En effet, pour des températures inférieures à 150 °C, les images de MET ne nous permettent pas de déterminer précisément la forme des NCx mais lorsque les NCx sont plus gros, des

<sup>134</sup> Son, J. S.; Wen, X.-D.; Joo, J.; Chae, J.; Baek, S.-I.; Park, K.; Kim, J. H.; An, K.; Yu, J. H.; Kwon, S. G.; Choi, S.-H.; Wang, Z.; Kim, Y.-W.; Kuk, Y.; Hoffmann, R.; Hyeon, T. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48* (37), 6861-6864.

<sup>135</sup> Buffard, A.; Nadal, B.; Heuclin, H.; Patriarche, G.; Dubertret, B. *New J. Chem.* **2015**, *39* (1), 90-93.

morphologies triangulaires sont obtenues sur les grilles de MET que nous pouvons extrapoler en 3D comme étant des tétraèdres.

La réaction entre  $\text{InCl}_3$  et  $\text{P}(\text{TMS})_3$  semble donc assez contrôlable du point de vue de la taille des NCx accessible. Cependant les NCx d'InP obtenus présentent de mauvaises qualités optiques et structurales. Cependant, contrairement, à l'utilisation de  $\text{In}(\text{OAc})_3$ , aucun phénomène d'oxydation n'a été observé avec l'utilisation d' $\text{InCl}_3$  comme présenté sur le diffractogramme de la Figure 40.

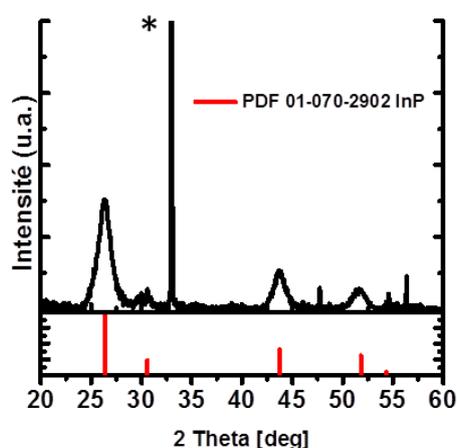


Figure 40. Diffractogramme de rayon X de NCx d'InP synthétisés avec  $\text{P}(\text{TMS})_3$  et  $\text{InCl}_3$ . Le symbole \* correspond au signal du support en silicium.

Malheureusement,  $\text{P}(\text{TMS})_3$  reste une espèce très réactive (elle réagit même à TA) et son emploi empêche un contrôle poussé de la réaction. Son coût étant élevé, nous avons décidé d'explorer d'autres précurseurs de phosphore.

## 2. Vers un précurseur de phosphore plus contrôlable

Nous avons vu dans le chapitre 1 qu'il existait un nombre restreint de précurseurs de phosphore déjà employé dans la formation de NCx d'InP. Nous avons écarté le  $\text{P}_4$  de notre étude ainsi que le barbotage de  $\text{PH}_3$  pour des raisons de sécurité et de mise en place dans notre laboratoire. Afin d'étudier les alternatives à  $\text{P}(\text{TMS})_3$ , nous nous sommes concentrés sur deux précurseurs qui sont  $\text{PCl}_3$  et  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ .

### a. Synthèse avec $\text{PCl}_3$

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la réaction entre un précurseur d'indium et  $\text{PCl}_3$ . Ce dernier est une espèce très réactive à l'air, c'est pourquoi les réactions ont été réalisées exclusivement en boîte à gants. Nous avons vu dans la partie III.1.a. de ce chapitre, que  $\text{PCl}_3$  peut réagir avec  $\text{In}[\text{N}(\text{TMS})_2]_3$  sans pour autant former des NCx d'InP. Afin d'éviter l'oxydation des NCx, nous avons écarté les carboxylates d'indium. Nous avons donc étudié la réaction entre  $\text{PCl}_3$  et  $\text{InCl}_3$ . L'étude de ce précurseur, bien que très réactif, pourrait permettre d'obtenir des NCx d'InP de bonne qualité. Sa réactivité avec  $\text{InCl}_3$  n'a jamais été bien étudiée. Nous avons tout d'abord injecté goutte à goutte une solution de  $\text{PCl}_3$  dans l'ODE sur une solution d' $\text{InCl}_3$  dans l'OLA à TA. Le mélange est exothermique à TA à cause de la formation d' $\text{HCl}$ .<sup>136</sup> Lorsque ce mélange est chauffé à 160 °C, une coloration orange apparaît. Aucun NC n'est observé ni au MET ni en absorbance. La DRX ne présente aucun pic non plus. La réaction a été réalisée avec une quantité plus ou moins importante d'OLA (entre 0.9 et 9 mmol) mais aucune différence n'est observée.

Pour comprendre cette absence de réaction, nous pouvons avancer l'hypothèse qu'aucune réaction chimique dans le milieu ne permet la réduction de P(+III) à P(-III). En effet, à première vue, l'indium et le phosphore se trouvent au même degré d'oxydation dans les deux espèces en solution et ne peuvent donc pas réagir ensemble. Pourtant, l'amine pourrait jouer le rôle de réducteur. Certains travaux montrent qu'en présence d'amine primaire  $\text{PCl}_3$  forme des aminochlorophosphines et des aminophosphines à TA.<sup>136</sup> Cependant, ces espèces restent au degré d'oxydation (+III) et aucune étude plus poussée n'a été menée sur la formation de NCx d'InP avec  $\text{PCl}_3$ . La synthèse de NCx d'InP avec les aminophosphines nous semblant prometteuse, nous avons laissé de côté la synthèse entre  $\text{InCl}_3$  et  $\text{PCl}_3$ . Dans un premier temps, nous avons souhaité explorer plus en détail la formation de NCx d'InP via la réaction d'une aminophosphine commerciale.

### b. Synthèse avec les aminophosphines

En 2013, Song *et al.* proposent de former des NCx d'InP à base d'aminophosphine.<sup>104</sup> La synthèse proposée consiste à faire réagir  $\text{InCl}_3$  et  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  dans l'OLA à 220 °C. Les NCx obtenus sont de bonne qualité et l'influence de la température et de l'ajout de cations comme  $\text{Zn}^{2+}$  sont explorés. Song *et al.* proposent un mécanisme de réaction mettant en jeu

---

<sup>136</sup> Amigues, E. J.; Hardacre, C.; Keane, G.; Migaud, M. E. *Green Chem.* **2008**, *10* (6), 660-669.

PH<sub>3</sub> par l'hydrolyse de P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, cependant aucune analyse n'est apportée. Les NCx ne sont pas totalement caractérisés et l'étude porte surtout sur les bons résultats obtenus au niveau des propriétés optiques après dépôt d'une coque de ZnS. De manière générale, les aminophosphines sont des précurseurs moins réactifs et beaucoup moins coûteux que P(TMS)<sub>3</sub> car ils ne peuvent pas s'hydrolyser facilement en PH<sub>3</sub>. De plus, ils ne sont pas pyrophoriques et peuvent donc être manipulés plus facilement et plus sûrement.

Le réactif de phosphore étant différent de P(TMS)<sub>3</sub>, nous avons dans un premier temps vérifié sa réactivité avec des carboxylates d'indium comme In(myr)<sub>3</sub>. L'équipe de Yang propose que l'amine joue un rôle important, nous avons donc réalisé la synthèse dans l'ODE seul, l'AM jouant le rôle de ligands pour éviter toute interaction des amines.<sup>104</sup> Lorsque l'aminophosphine (ici P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) est injecté à 200 °C sur un mélange d'In(myr)<sub>3</sub> et d'ODE, la solution devient grise. Le solide collecté à la fin est composé de particule d'indium au degré d'oxydation (0) comme le montre le diffractogramme de la Figure 41A. Les NCx obtenus ne sont pas monodisperses, ni réguliers dans leur forme comme le montre la Figure 41B. Dans les conditions utilisées, il y a donc eu une réduction du sel d'indium. Nous n'avons pas étudié plus en détail cette réaction et nous nous sommes plus intéressés à la réaction entre le chlorure d'indium et les aminophosphines.

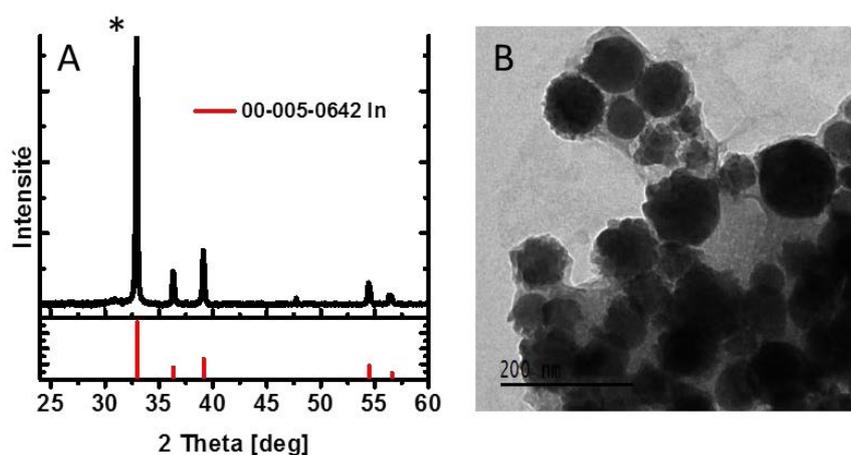


Figure 41. (A) Diffractogramme de rayons X et (B) image de MET de NCx d'In(0) synthétisés à partir d'In(myr)<sub>3</sub> et de P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Le symbole \* correspond au signal du support en silicium.

La première aminophosphine que nous avons étudiée est la même que celle étudiée par Song *et al.*, P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.<sup>104</sup> La synthèse consiste à faire réagir cette espèce avec InCl<sub>3</sub> dans l'OLA à 180 °C. La réaction entre ces deux espèces dans l'OLA permet l'obtention de NCx d'InP avec un premier pic excitonique autour de 530 nm en absorbance comme le montre la Figure 42A. Les NCx d'InP présentent une bonne cristallinité avec une structure cubique

zinc blende typique des NCx d'InP comme le montre le diffractogramme de DRX de la Figure 42B. Cependant les NCx sont peu discernables sur la Figure 42C.

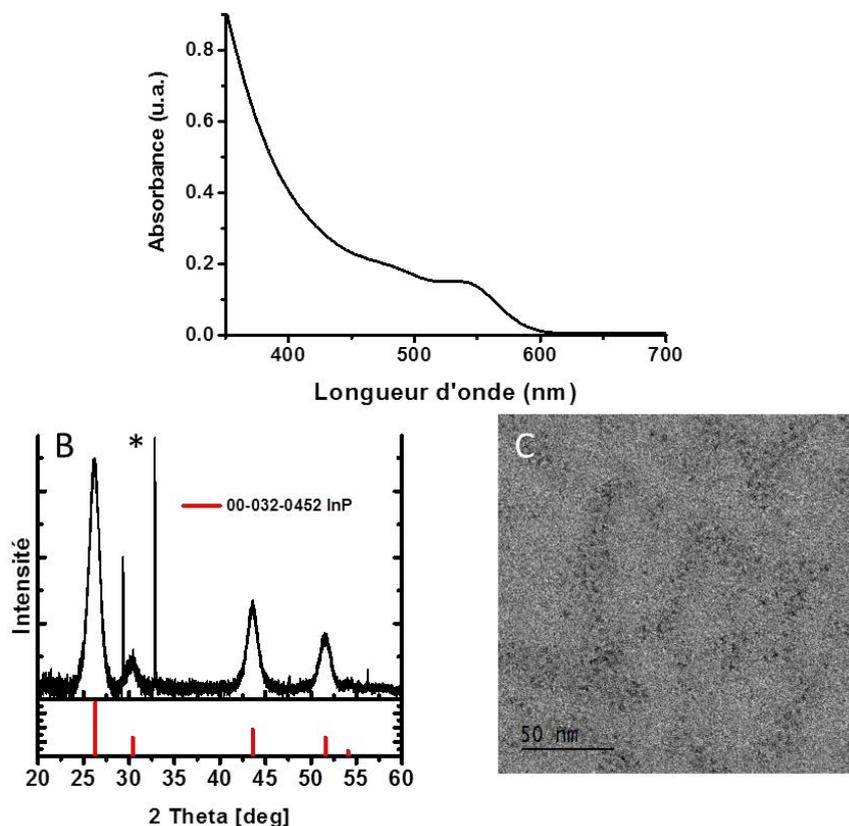


Figure 42. (A) Spectre d'absorbance, (B) Diffractogramme de rayons X et (C) image de MET de NCx d'InP synthétisés avec  $P(NMe_2)_3$  et  $InCl_3$  dans l'OLA. Le symbole \* correspond au signal du support en silicium.

$P(NMe_2)_3$  permet la formation de NCx d'InP mais présente un point d'ébullition de 163 °C inférieur à la température de réaction. Afin d'optimiser la formation des NCx d'InP, nous avons étudié une aminophosphine avec un point d'ébullition plus haut, la tris(1-pyrrolidiny)phosphine ou tripyrrolidinophosphine ( $T_{eb} = 334$  °C). La même synthèse que dans le cas de  $P(NMe_2)_3$  est employée et permet l'obtention de NCx d'InP avec un premier pic excitonique à 540 nm en absorbance (Figure 43A). Le spectre d'absorbance semble moins bien défini qu'avec  $P(NMe_2)_3$ . Les NCx ont aussi été observés en MET comme le montre la Figure 43B. La synthèse entre les aminophosphines et le chlorure d'indium semble bien possible et donne des NCx d'InP avec une forme difficile à discerner.

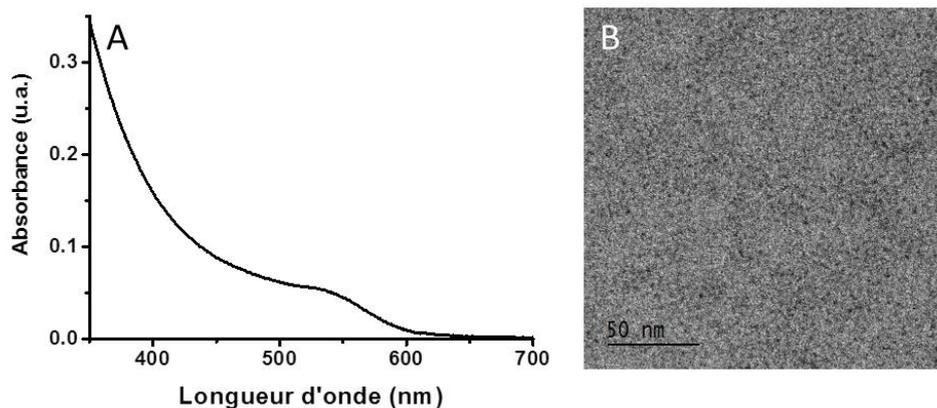


Figure 43. (A) Spectre d'absorbance et (B) image de MET de NCx d'InP synthétisés avec la tripyrrolidinophosphine et  $\text{InCl}_3$  dans l'OLA.

Les aminophosphines permettent bien de former des NCx d'InP en présence d' $\text{InCl}_3$ . Les NCx formés avec  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  semblent de meilleure qualité que ceux formés par la tripyrrolidinophosphine. De ce fait nous avons choisi de continuer les études avec  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ . Si nous considérons les degrés d'oxydation des différents réactifs, nous pouvons noter que les précurseurs d'indium et de phosphore sont, tous deux, au degré d'oxydation (+III). Ainsi, pour qu'il y ait réaction entre ces deux précurseurs, il est nécessaire de se placer dans des conditions permettant la réduction d' $\text{In}(+III)$ , de  $\text{P}(+III)$  ou bien des deux.

Afin d'améliorer la formation des NCx d'InP, divers réducteurs couramment utilisés en synthèse organique ont été employés. Le but, ici, est d'induire une réduction d' $\text{In}(+III)$  en  $\text{In}(0)$ . Le premier réducteur que nous avons testé est l'hydruure de diisobutylaluminium (DIBAL) en solution à 1M dans le THF (1 mmol). Le DIBAL, en excès par rapport à l'indium, est injecté à TA après la solubilisation d' $\text{InCl}_3$  dans l'OLA puis  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  est injecté. Le mélange se colore instantanément en noir mais aucune particule n'est discernable ni en absorbance ni en MET. Le DIBAL ne réduit pas  $\text{InCl}_3$  puisqu'aucune nanoparticule d'indium n'est observée avant l'injection de l'aminophosphine. Nous avons testé un autre réducteur, le superhydruure ou le triéthylborohydruure de lithium ( $\text{LiEt}_3\text{BH}$ , solution à 1,0 M dans le THF). Cette expérience est inspirée du travail de l'équipe de Kovalenko sur la synthèse de NCx d'indium.<sup>137</sup> La synthèse met en jeu la réduction d' $\text{InCl}_3$  par le superhydruure dans l'OLA. Lorsque nous adaptions cette synthèse à nos conditions expérimentales, le diffractogramme en Figure 44A montre bien la formation de NCx d'indium. Lorsque nous observons les clichés de MET de la Figure 44B, nous observons que les particules sont

<sup>137</sup> He, M.; Protesescu, L.; Caputo, R.; Krumeich, F.; Kovalenko, M. V. *Chem. Mater.* **2015**, 27 (2), 635-647.

agrégées et comme piégées dans une matrice. Malheureusement, lorsque  $P(NMe_2)_3$  est injecté, aucune formation de NCx d'InP n'est observée. Pour conclure sur ces études, il semble que la formation de NCx d'InP ne passe pas par la réduction de l'indium. Nous pouvons donc avancer l'hypothèse que la formation de nanoparticules d'InP, à partir d'aminophosphine, pourrait passer par le changement du degré d'oxydation du phosphore.

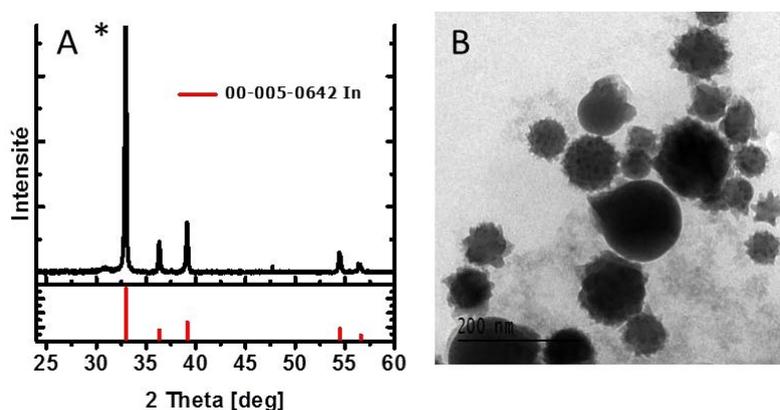


Figure 44. (A) Images de MET et (B) Diffractogramme de rayons X de NCx d'In(0) synthétisés à l'aide d' $InCl_3$  et du superhydrure. Le symbole \* correspond au signal du support en silicium.

### III. Conclusion

Nous avons vu, dans ce chapitre, que la synthèse des NCx d'InP nécessite la mise en place de conditions de réaction contrôlées en absence d'eau et d'oxygène. Le travail exploratoire résumé dans ce chapitre nous a permis de mettre en lumière différents challenges que sont la maîtrise de l'absence d'oxydation des NCx et l'obtention d'objet avec de bonnes propriétés physiques.

Pour cela, nous avons, dans un premier temps, exploré les synthèses les plus classiques à base de  $P(TMS)_3$  et d' $In(myr)_3$ . Ces synthèses, bien que très étudiées, sont difficilement reproductibles selon les conditions réactionnelles utilisées, et très sensibles aux impuretés. Le précurseur de phosphore employé est, de plus, très réactif même à TA. Il a été montré que l'emploi de carboxylates d'indium à hautes températures engendrait des conditions oxydantes du milieu formant ainsi une couche d'oxydes autour des NCx d'InP.

Afin d'éviter cette oxydation, nous avons, dans un second temps, utilisé  $InCl_3$  plutôt que des sels à base de carboxylates. Cependant, malgré une étude des conditions réactionnelles optimales, la formation des NCx d'InP reste peu contrôlée du fait de la grande

réactivité de  $P(TMS)_3$ . Par conséquent, ces conditions ne permettent pas une bonne maîtrise de la synthèse des NCx.

Nous avons ensuite remplacé  $P(TMS)_3$  par l'utilisation de  $PCl_3$ . Ce précurseur, bien que tout aussi dangereux, pourrait permettre une synthèse plus contrôlée des NCx d'InP. Les résultats obtenus étant peu probants, nous n'avons pas poussé plus loin l'étude sur ce précurseur.

Enfin, nous avons montré que les aminophosphines, plus spécifiquement  $P(NMe_2)_3$ , étaient des précurseurs de phosphore prometteurs. Ce précurseur, encore peu étudié, a été employé pour la première fois en 2013 dans le cadre de la synthèse de NCx d'InP.<sup>104</sup> Cependant, la réaction mise en jeu avec ce type de précurseur n'est pas optimale et loin d'être comprise. Dans le chapitre 3, nous nous intéresserons donc à l'étude approfondie de la réaction entre  $P(NMe_2)_3$  et  $InCl_3$ .



# Chapitre 3 : Synthèses de nanocristaux d'InP avec P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> était une alternative moins toxique à P(TMS)<sub>3</sub> et permettait l'obtention de NCx d'InP dans des conditions non oxydantes. Cependant, les conditions de formation des NCx à l'aide de ce précurseur ne sont pas, pour le moment, totalement maîtrisées. Dans cette partie, nous allons nous intéresser plus particulièrement à la réaction entre InCl<sub>3</sub> et P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> avec l'ajout ou non d'agents stabilisants. Nous verrons comment les paramètres réactionnels peuvent impacter la formation des NCx. Nous étudierons, tout d'abord, le rôle du solvant et des ligands dans la formation des NCx d'InP du point de vue de la morphologie, de la taille et de la stabilité colloïdale des objets obtenus mais aussi du point de vue moléculaire. Nous explorerons, ensuite, les différentes techniques de synthèse possible, à savoir, l'injection rapide à haute température, l'injection goutte à goutte ou encore la technique « one pot ». Nous étudierons l'influence de la concentration en précurseurs et la possibilité d'une montée en échelle grâce à la grande reproductibilité de ce type de synthèse. Le rôle de l'ajout de chlorure de zinc sera également rationalisé. Enfin, nous parlerons des expériences réalisées sur la surcroissance épitaxiée de NCx d'InP. Nous nous intéresserons notamment à l'effet de l'oxydation de surface sur la surcroissance d'InP.

## I. Étude des paramètres réactionnels

### 1. Influence du solvant

La synthèse que nous étudions dans les deux prochains chapitres s'appuie sur les travaux de Song *et al.*<sup>104</sup> Cette synthèse est réalisée dans l'OLA, une amine primaire. Dans un premier temps, nous avons essayé différents solvants à la place de l'OLA afin d'étudier l'influence de la nature du solvant sur les NCx synthétisés. Le protocole utilisé est détaillé en annexe. En résumé, P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> est injecté dans un mélange InCl<sub>3</sub>-solvant (5 mL) préalablement dégazé et chauffé à 220 °C sous argon avec un rapport P:In de 2:1. Le temps de réaction varie entre 10 minutes et 30 minutes.

Dans un premier temps, nous avons exploré les solvants de type phosphine puis ceux de type amine primaire, secondaire et tertiaire. Nous avons par la suite étudié l'influence de la longueur de la chaîne carbonée de l'amine primaire, au vue des bons résultats obtenus avec ce solvant. Enfin, nous avons voulu comprendre quel était le rôle de l'amine dans la formation des NCx d'InP en étudiant les mécanismes moléculaires.

#### a. Les solvants de type phosphine

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés aux solvants de type phosphine. En effet, les premières synthèses d'InP ayant été réalisées avec des phosphines, nous avons voulu savoir si celles-ci permettaient l'obtention de NCx d'InP avec P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Nous avons testé la réaction entre InCl<sub>3</sub> et P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> dans la TOP, la tributylphosphine et la triisobutylphosphine. Nous n'avons jamais obtenu de NCx d'InP lors de l'utilisation de ces solvants. Seules des nanoparticules ou des agrégations d'oxydes d'indium ont été obtenues, présentées sur les images de MET de la Figure 45 et caractérisées par le diffractogramme de la Figure 46.

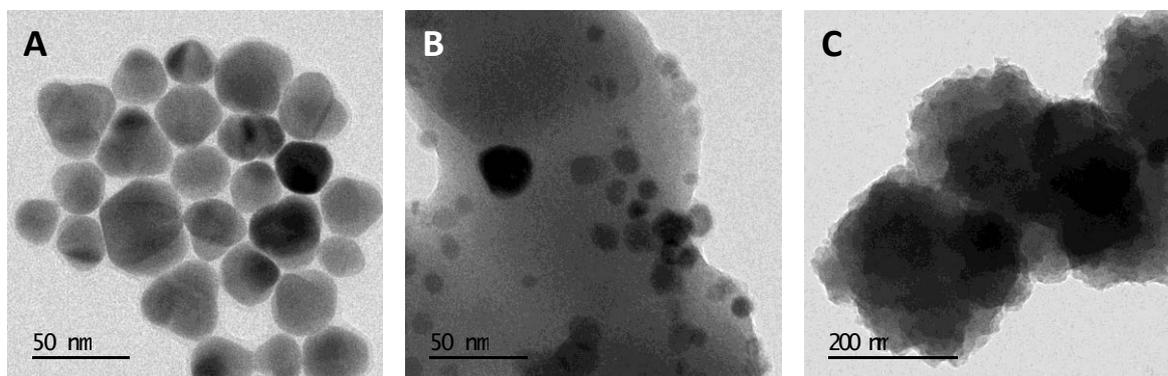


Figure 45. Images de MET de NCx synthétisés à 220 °C (A) dans la tributylphosphine, (B) dans la trioctylphosphine et (C) dans la triisobutylphosphine.

Les NCx d'InP sont très sensibles à l'oxydation<sup>126</sup> et les solvants de type phosphine contiennent des impuretés qui peuvent engendrer des conditions oxydantes, peuvent permettre la formation d'oxydes d'indium. Song *et al.* ainsi que tous les travaux qui ont suivi et qui mettent en jeu P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> sont réalisés dans les amines.<sup>104,108,111</sup> N'ayant pas obtenus de NCx d'InP avec les phosphines, nous nous sommes intéressés à l'utilisation des amines comme solvant.

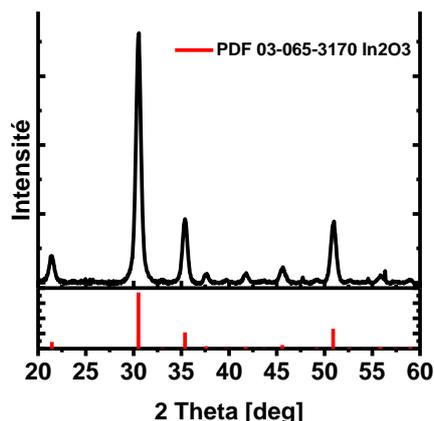


Figure 46. Diffractogramme de rayons X d'un échantillon d'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthétisé dans la trioctylphosphine.

### b. Les solvants de type amine

Nous avons exploré dans un second temps différents types d'amine comme solvant à savoir les amines primaires, secondaires et tertiaires. Les amines présentent un caractère basique et nucléophile grâce au doublet non liant présent sur l'azote. Les amines primaires et secondaires aliphatiques possèdent tout de même un caractère acide très faible (pKa = 40) qui leur permet de réagir avec des bases fortes via la liaison N-H. De par leur caractère très coordonnant, les amines jouent le rôle de solvant et de ligand lors de la synthèse.

Lorsqu'une amine tertiaire est utilisée comme solvant (typiquement 5 mL de trioctylamine TOA), des nanocristaux bien contrastés et sphériques sont synthétisés (Figure 48A). Ces objets ne présente pas de signature ni en absorbance ni en fluorescence. Lorsque nous analysons l'échantillon obtenu par DRX de poudre, le diffractogramme obtenu correspond à de l'oxyde d'indium In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure 47).

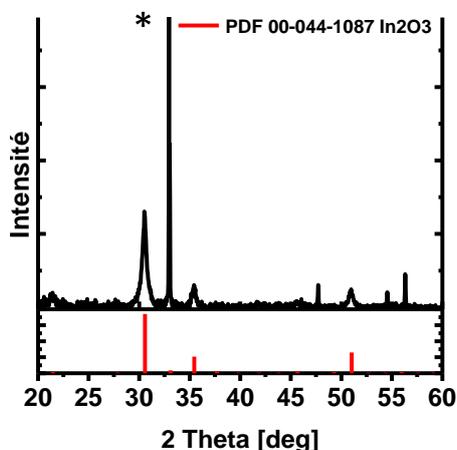


Figure 47. Diffractogramme de rayons X d'un échantillon d'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthétisé dans la trioctylamine. Le symbole \* correspond au signal du support en silicium.

Lorsqu'une amine secondaire joue le rôle de solvant, de très petits objets sont observés au MET (Figure 48B). Nous avons typiquement étudié la dioctylamine comme amine secondaire. De même que pour les amines tertiaires, aucun signal caractéristique en absorbance ou en fluorescence n'est observé. A cause de la taille très réduite des nanoparticules synthétisées (<1 nm), aucun signal n'est obtenu également en DRX. Cependant au vue de la solution obtenue et de la morphologie sur les images de MET, il est très probable que les nanoparticules obtenues soient des NCx d'InP.

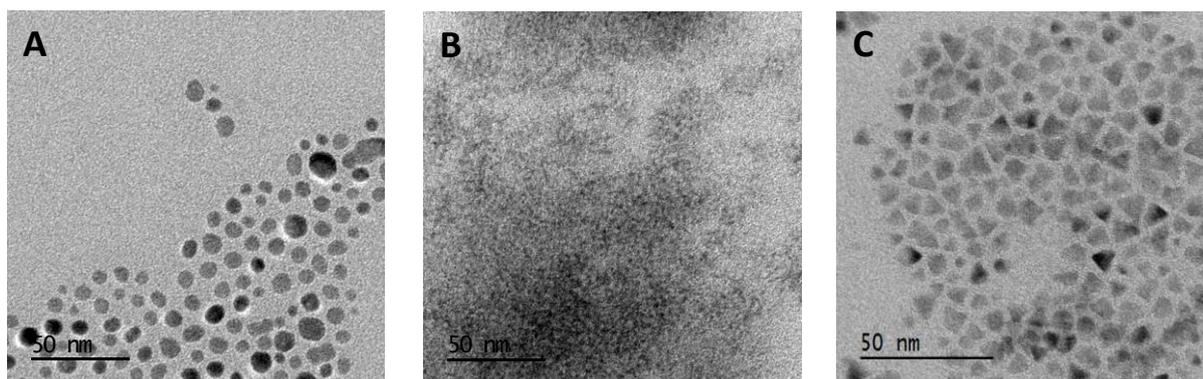


Figure 48. Images de MET de NCx synthétisés à 220 °C (A) dans la trioctylamine, (B) dans la dioctylamine et (C) dans l'oleylamine.

Enfin lorsqu'une amine primaire (ici l'OLA) joue le rôle de solvant, des objets de forme tétraédrique mais peu homogène sont observés en MET (Figure 48C). Ces objets présentent une structure peu prononcée en absorbance et aucun signal en fluorescence (Figure 49A). Le diffractogramme, obtenu par DRX, prouve bien la formation de NCx d'InP comme présenté sur la Figure 49B.

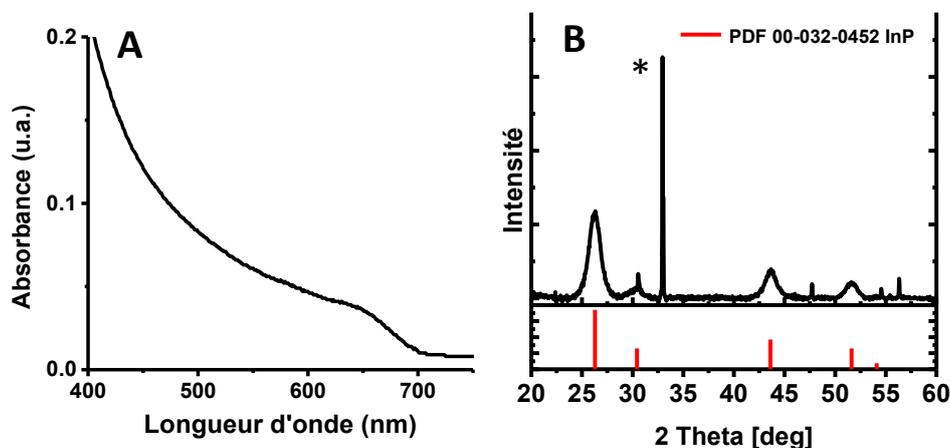


Figure 49. (A) Spectre d'absorbance et (B) diffractogramme de rayons X d'un échantillon de NCx d'InP synthétisés dans l'oleylamine. Le symbole \* correspond au signal du support en silicium.

Au vu des résultats obtenus en comparant la nature de l'amine, il apparaît que l'amine primaire joue un rôle essentiel dans la formation des NCx d'InP. En effet, aucun NC d'InP n'est obtenu avec l'amine tertiaire. Cependant, de petits NCx sont obtenus avec l'amine secondaire que nous suspectons être des NCx d'InP. A noter que dans les solutions d'amines secondaires, des amines primaires sont présentes en petite quantité. Ce sont probablement ces amines primaires qui permettent la formation de petits nanoclusters d'InP. Mais, même après un temps de réaction assez long (une heure) et de hautes températures (220 °C), aucune croissance n'est observée. A la suite de ces résultats, nous avons décidé de réaliser toutes nos synthèses en présence d'amine primaire.

### c. Longueur de chaîne de l'amine primaire

Lors de la synthèse de NCx colloïdaux, la longueur de chaîne alkyl des ligands utilisés semble avoir un rôle primordial sur le contrôle des objets formés. En effet, dans le cas des QDs de CdSe, il a été montré que la taille finale des NCx peut être contrôlée en jouant sur la longueur de chaîne carbonée de l'acide carboxylique présent.<sup>138</sup> Ce même effet a été observé sur la formation des NCx d'InP synthétisés par la méthode classique avec P(TMS)<sub>3</sub>.<sup>69,70</sup> Nous avons donc vérifié ce phénomène sur les NCx d'InP synthétisés dans l'amine primaire avec P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.

Dans le cadre de notre étude, nous avons donc testé la synthèse d'InP dans trois amines primaires : la DDA (C12), l'HDA (C16) et l'OLA (C18). Sur la Figure 50, nous pouvons observer que plus la chaîne carbonée de l'amine est grande, plus les NCx sont grands, ils passent de 5 nm dans la DDA à 10 nm dans l'OLA à 220 °C. De plus, les longues chaînes permettent une meilleure stabilité colloïdale que les plus petites comme le montre les images de MET de la Figure 50. En effet, les NCx synthétisés dans la DDA semblent agréger alors que ceux synthétisés dans l'OLA sont bien dispersés. Les chaînes carbonées de la DDA sont peut-être trop courtes pour bien stabiliser les NCx.

---

<sup>138</sup> De Nolf, K.; Capek, R. K.; Abe, S.; Sluydts, M.; Jang, Y.; Martins, J. C.; Cottenier, S.; Lifshitz, E.; Hens, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (7), 2495-2505.

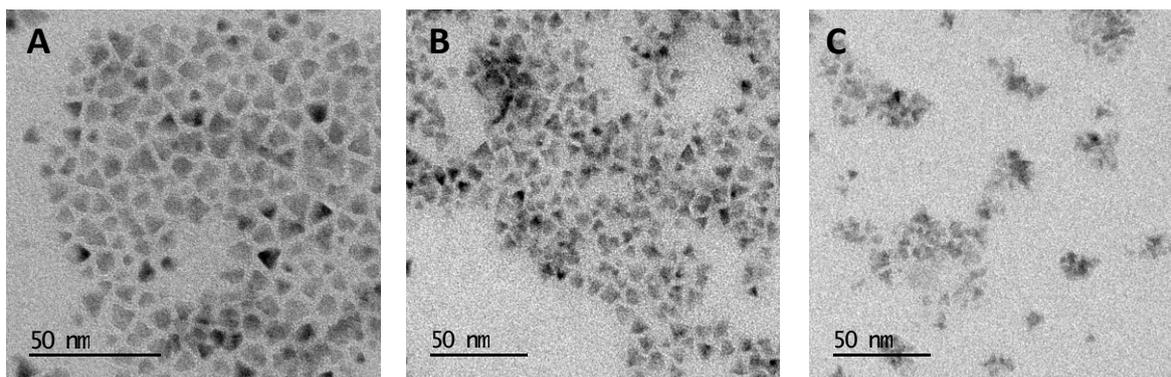


Figure 50. Images de MET de NCx synthétisés à 220 °C (A) dans l'oleylamine, (B) dans l'hexadécylamine et (C) dans la dodécylamine.

Ainsi, comme l'OLA permet à la fois une bonne stabilité colloïdale et est facile à utiliser, parce que liquide à TA, nous avons décidé de l'utiliser comme solvant pour le reste de l'étude.

#### d. Étude par RMN et spectroscopie de masse

D'après les résultats présentés jusqu'ici et les différents travaux réalisés par d'autres groupes, l'amine primaire joue un rôle important qui semble aller au-delà du rôle de simple solvant coordonnant. Nous avons donc exploré plus finement le rôle de l'amine grâce aux techniques de spectroscopie de masse et de RMN <sup>31</sup>P et <sup>1</sup>H. Pour ce faire, nous avons réalisé une série de réactions entre P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> et l'OLA sans ajout d'InCl<sub>3</sub>. Ces analyses ont été réalisées par Sébastien Dreyfuss et Nicolas Mézailles au LHFA à Toulouse.

Sur la Figure 51A, les spectres RMN d'une solution de P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> dans l'OLA réalisés à différentes températures sont présentés. Nous pouvons observer que lorsque cette solution est chauffée de TA à 50 °C, deux nouveaux pics apparaissent en plus de celui de P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> présent à 122 ppm, un singulet à 98 ppm et un doublet à 11,4 ppm avec une constante de couplage de <sup>1</sup>J<sub>P-H</sub> = 550 Hz typique d'une liaison P-H. Nous avons attribué le premier pic à l'espèce **2** qui correspond à l'échange total des groupements diméthylamino par l'OLA sur le phosphore. Le second pic correspond au produit **3**, qui possède bien une liaison P-H et est en équilibre tautomérique avec l'espèce **2**. Cet équilibre tautomérique est déjà décrit dans la littérature.<sup>139,140</sup> Nous proposons que dans le premier instant de la réaction, P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> échange ses groupements diméthylamino avec les chaînes des amines pour former P(NHR)<sub>3</sub> avec

<sup>139</sup> Jana, A.; Schwab, G.; Roesky, H. W.; Stalke, D. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (19), 8990-8994.

<sup>140</sup> Revés, M.; Ferrer, C.; León, T.; Doran, S.; Etayo, P.; Vidal-Ferran, A.; Riera, A.; Verdaguer, X. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49* (49), 9452-9455.

R = C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>, l'espèce **2**. La force motrice de cette transamination est l'évaporation de la diméthylamine grâce à son bas point d'ébullition qui est de 7 °C. Le pH basique de ce dégagement a par ailleurs été vérifié via une bande de papier pH. La substitution de ces groupements est possible dès 50 °C et est accompagnée de la formation de deux autres espèces, P(NHR)(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> et P(NHR)<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>) (respectivement à 116 ppm et 108 ppm ( Figure 51B)). Cette transamination peut être totale à 100 °C, puisque nous n'observons plus le pic correspondant à P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> à cette température, comme le montrent les spectres RMN de la Figure 51A. De même, les deux intermédiaires P(NHR)(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> et P(NHR)<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>) disparaissent avec le chauffage puisque nous ne les observons plus à 100 °C. Les différentes espèces proposées sont présentées en Figure 51C.

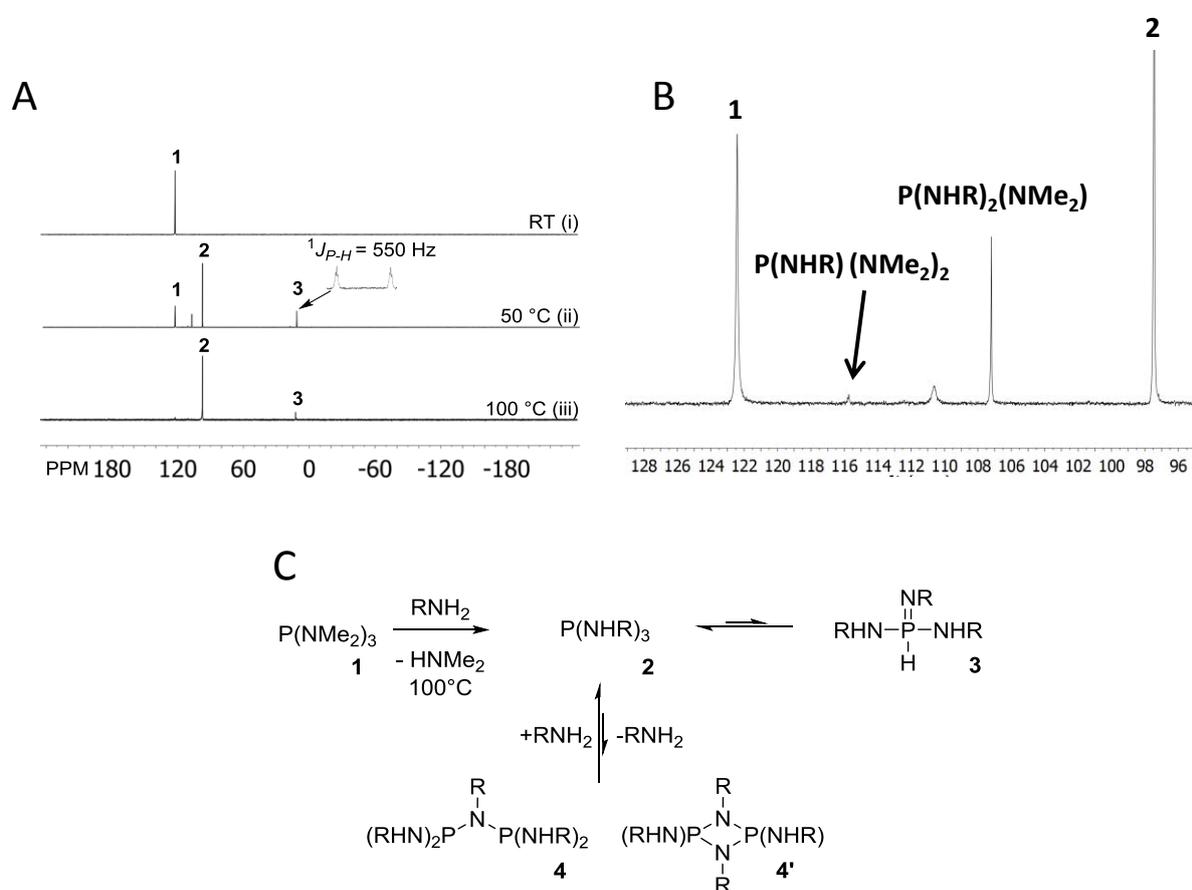


Figure 51. (A) Spectre RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de (i) P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> dans l'OLA à TA, (ii) après chauffage de 12 heures à 50 °C et (iii) après un vide de 30 minutes à température ambiante et un chauffage d'une heure à 100 °C. (B) Spectre RMN <sup>31</sup>P des produits de réaction entre P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> et 35 équivalents d'amine pendant 12 heures à 50 °C. (C) Équation de transamination de P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> avec des amines primaires, ainsi que l'équilibre de tautomérisation et la formation des espèces pontées 4 et 4'.

La formation des espèces **2** et **3** a, par ailleurs, été confirmée par spectroscopie de désorption-ionisation laser assistée par matrice couplant un analyseur à temps de vol (MALDI-TOF) présenté sur la Figure 52. Les analyses MALDI-TOF ont été réalisées dans

l'HDA car dans l'OLA, des fragmentations non voulues et de multiples ionisations ont été obtenues rendant l'analyse des spectres impossible. En effet pour de telles mesures, l'OLA présente trop d'impuretés. Les valeurs de  $m/z$  mesurées pour les espèces **2** et **3** concordent très bien avec les valeurs attendues :  $m/z_{\text{mesuré}} = 752,7 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $m/z_{\text{théorique}} = 752 \text{ g.mol}^{-1}$ .

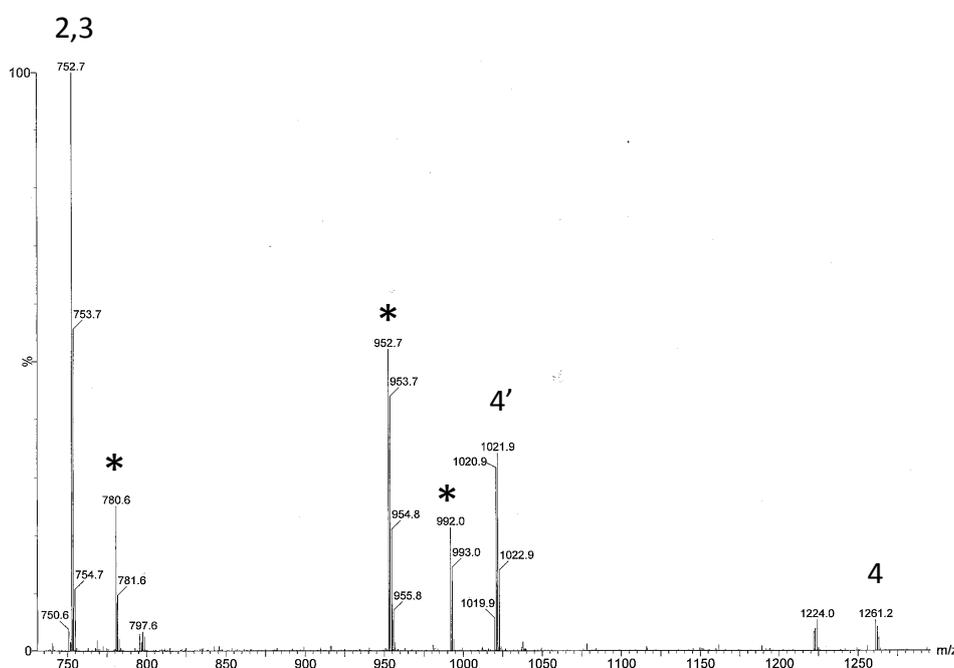


Figure 52. Spectre de MALDI-TOF réalisé dans l'hexadécylamine et présentant les espèces **2**, **3**, **4** et **4'**. Les pics \* correspondent à des fragments.

Lorsque nous faisons varier la quantité d'amine primaire dans le milieu, nous observons l'apparition de nouvelles espèces en RMN <sup>31</sup>P. En effet, si nous réalisons un spectre RMN <sup>31</sup>P avec seulement 6 équivalents d'amine pour un équivalent de P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, alors deux nouvelles espèces, avec des déplacements chimiques à 111 ppm et à 183 ppm, apparaissent. Ces espèces nommées **4** et **4'** sur la Figure 51C et la Figure 53, sont connues dans la littérature<sup>141,142</sup> et correspondent à des produits pontés formés lorsqu'un défaut d'amine primaire est présent dans le milieu réactionnel. De même que les espèces **2** et **3**, ces espèces ont été confirmées par spectroscopie MALDI-TOF (Figure 52) où les valeurs mesurées sont proches des valeurs théoriques soit 1261 g/mol pour **4** (1264 g/mol en théorie) et 1022 g/mol pour **4'** (1022 g/mol en théorie).

<sup>141</sup> Gopalakrishnan, J. *Appl. Organomet. Chem.* **2009**, 23 (8), 291-318.

<sup>142</sup> Tarassoli, A.; Curtis Haltiwanger, R.; Norman, A. D. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1980**, 16 (1), 27-29.

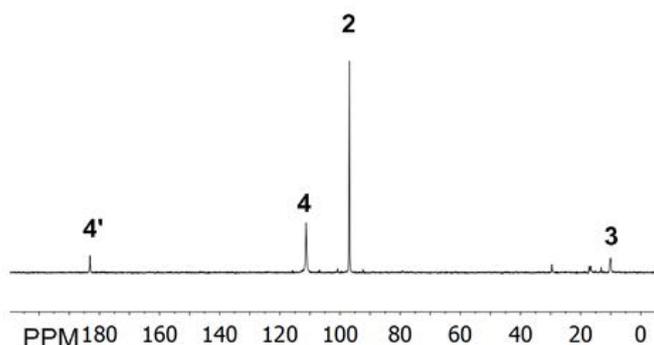


Figure 53. Spectre RMN <sup>31</sup>P d'un mélange des espèces 2, 3, 4, 4' obtenu après réaction de P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> avec 6 équivalents d'OLA.

Ainsi, nous avons prouvé dans cette première partie, que la réaction entre InCl<sub>3</sub> et P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ne peut avoir lieu qu'en présence d'amine primaire. Nous avons également montré que l'OLA apparaissait comme le meilleur solvant grâce à la bonne dispersion des NCx et à sa facilité d'emploi. Song *et al.* ont par ailleurs émis l'hypothèse que P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> s'hydrolyse pour former PH<sub>3</sub> qui réagirait ensuite avec le complexe d'indium pour former des NCx d'InP.<sup>104</sup> Tessier *et al.* ont par la suite réaffirmé que l'amine jouait certainement un rôle important.<sup>108</sup> Cependant dans aucun des deux cas, des analyses ont été réalisées. Grâce aux analyses par spectroscopies RMN et MALDI-TOF, nous avons vu qu'une réaction de transamination plus ou moins totale avait lieu entre le précurseur de phosphore et l'amine et que c'est ce rôle de réactif qui fait de l'amine primaire une nécessité dans la formation des NCx d'InP avec une aminophosphine.

## 2. Influence des ligands

Comme nous l'avons observé sur les images de MET présentées précédemment, les NCx synthétisés présentent des formes de tétraèdres. Nous avons voulu étudier l'influence d'ajout de ligands sur la forme et la taille des NCx synthétisés. En effet, dans le domaine des QDs, il est commun de jouer sur ce paramètre qui permet un bon contrôle via des réactions plus ou moins favorables à la surface des NCx.<sup>23</sup> L'OLA, que nous utilisons dans nos réactions, est un solvant coordinant et joue donc aussi le rôle de ligand. Cependant, nous pouvons supposer que l'OLA n'est pas un bon ligand pour tous les plans cristallins présents à la surface des NCx. Nous allons donc dans un premier temps étudier l'ajout de ligands au début de la synthèse. Les ligands ajoutés en début de synthèse sont placés dans le ballon de réaction en même temps que l'OLA et en faible quantité par rapport à celle-ci. Plusieurs

ligands avec diverses fonctions chimiques ont été testés afin de comprendre leurs effets par interaction avec la surface des NCx d'InP.

#### a. Ajout de ligands en début de synthèse

Les premiers ligands que nous avons testés sont les phosphines. Comme nous l'avons vu précédemment, les phosphines, en tant que solvant, n'ont pas permis l'obtention de NCx d'InP. En effet, l'absence d'amine primaire dans le milieu ne permet pas à la première étape de transamination de s'effectuer et empêche certainement la formation de NCx d'InP.

Cependant, nous avons essayé d'utiliser les phosphines uniquement comme ligands lors de la synthèse. En effet, les phosphines, et notamment la TOP, sont connues pour être de très bons ligands de surface.<sup>23</sup> Dans notre cas, ce caractère devrait être encore plus fort puisque le phosphore, devrait facilement complexer l'indium en surface des NCx d'InP. Lorsque la TOP est ajoutée dans le milieu réactionnel (500 µL de TOP pour 5 mL d'OLA), les NCx d'InP obtenus ne possèdent aucune structure excitonique, contrairement à une réaction effectuée sans TOP, comme le montrent les spectres d'absorbances de la Figure 54. En présence de TOP, la polydispersité des NCx est donc beaucoup plus importante, et la quantité de matière cristalline obtenue est plus faible. En effet, en comparant les deux échantillons de la Figure 54 préparés dans les mêmes conditions et lavés après synthèse, nous pouvons facilement constater que l'absorbance à 350 nm est plus faible pour une synthèse effectuée en présence de TOP. La réaction chimique en jeu est donc moins favorisée.

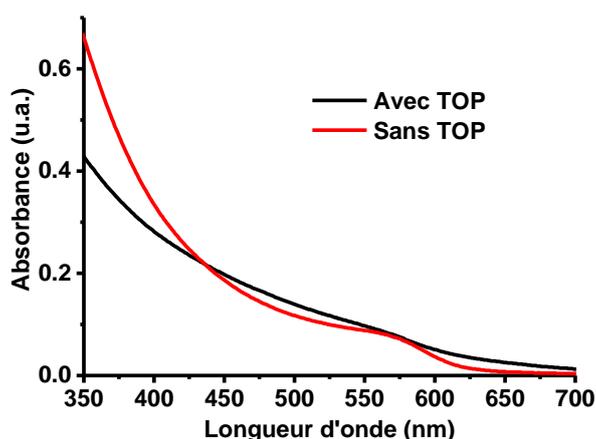


Figure 54. Spectre d'absorbance de NCx d'InP synthétisés en présence de TOP (en noir) ou en absence de TOP (en rouge).

De même que pour la TOP, nous avons synthétisé de l'oxyde de triphénylphosphine afin de s'en servir comme ligand. La synthèse de la triphénylphosphine est reportée en annexe. Tout comme la TOP, le but était d'utiliser un ligand composé de phosphore pour faciliter la passivation de la surface de l'InP. Le résultat obtenu est le même que pour la TOP à savoir que la structure excitonique n'est pas définie. Les NCx présentent là aussi une dispersion en taille très grande.

Trois autres fonctions chimiques ont été testées afin d'améliorer l'affinité des ligands avec la surface, les thiols, les aldéhydes et les alcools. Dans le cas des thiols, les réactions ont été réalisées avec le dodécane-1-thiol (DDT). Lorsque le DDT est ajouté à l'OLA, aucune formation de NCx d'InP n'est observée. En effet, aucun signal d'absorbance n'est observé et la solution reste incolore.

Lorsqu'un aldéhyde est ajouté, par exemple l'aldéhyde laurique, la réaction conduit à des NCx d'InP plus gros et la structure excitonique est bien conservée, comme présenté sur la Figure 55A. Par ajout d'aldéhyde, il n'y a donc pas d'augmentation de la polydispersité de l'échantillon cependant, comme dans le cas des phosphines, la quantité de matière cristalline, obtenue après synthèse et lavage, est moins importante. L'ajout d'aldéhyde semble donc diminuer le rendement en espèces cristallines d'InP.

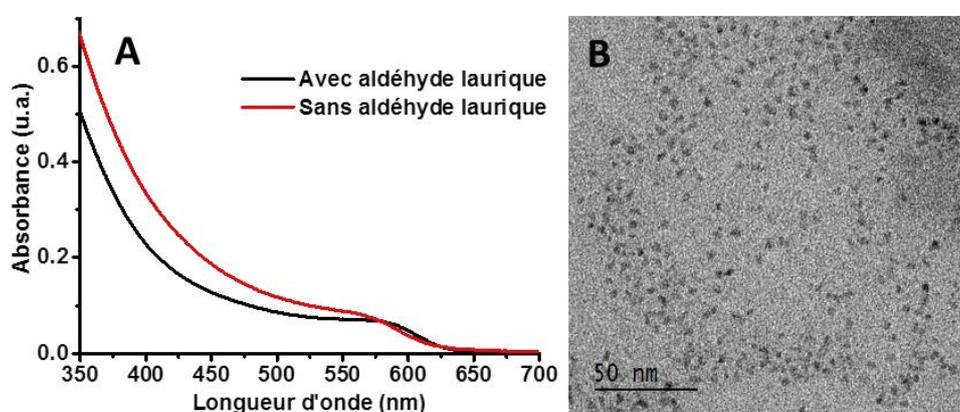


Figure 55. (A) Spectre d'absorbance de NCx d'InP synthétisés en présence d'aldéhyde laurique (en noir) ou en absence d'aldéhyde laurique (en rouge). (B) Images de MET de NCx d'InP synthétisés en présence d'octadécane-1-ol.

Enfin l'ajout d'alcool comme ligand, l'octadécane-1-ol dans notre cas, permet de changer légèrement la forme des nanocristaux. En effet, comme présenté sur la Figure 55B, nous pouvons observer que les NCx sont sous forme pseudo-sphérique mais leur taille étant réduite il est difficile d'apprécier le réel impact de ce ligand sur la morphologie des NCx.

Aucune amélioration notable n'étant apportée avec l'ajout de ces ligands, nous n'avons pas poursuivi plus loin cette étude.

Nous avons par la suite exploré les réactions d'oxydoréduction qui peuvent avoir lieu dans le milieu réactionnel. Pour ce faire, nous avons ajouté un diol, le dodécane-1,2-diol, qui pourrait réduire le précurseur de phosphore ou d'indium afin de former InP. En effet les deux précurseurs, comme nous l'avons déjà vu, sont oxydés au degré d'oxydation (+III) tous les deux. Le dodécane-1,2-diol est ajouté avec le solvant en excès par rapport à InCl<sub>3</sub> et P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. La réaction est fortement accélérée avec l'ajout du diol comme le montre le spectre d'absorbance de la Figure 56. Cependant comme dans le cas de l'ajout de phosphines, les NCx obtenus présentent des propriétés optiques peu satisfaisantes résultant d'une dispersion en taille élevée.

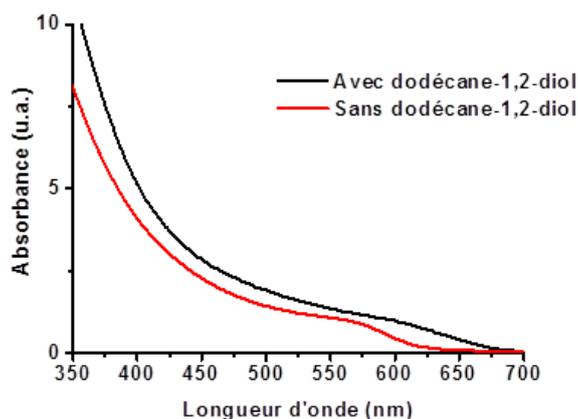


Figure 56. Spectre d'absorbance de NCx d'InP synthétisés en présence de dodécane-1,2-diol (en noir) ou en absence de dodécane-1,2-diol (en rouge)

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de différents groupements chimiques comme ligands. Ceux-ci ont été ajoutés dans le milieu réactionnel directement. Aucune des fonctions chimiques présentées n'a réellement amélioré les caractéristiques des NCx obtenues telles que la forme et la dispersion en tailles, à part peut-être les alcools qui donnent une forme plus sphériques aux NCx. Nous avons souhaité dans un second temps, ajouter des ligands post-synthèse pour améliorer la stabilité des NCx en solution colloïdale dans le temps. En effet, après synthèse les NCx sont stables mais ils ont tendance à être moins stables après quelques mois.

### b. Ajout de ligands post-synthèse

Les étapes de lavages des NCx après synthèse sont indispensables afin d'éliminer les excès de réactifs et les produits secondaires présents. Cependant, ces étapes sont souvent réalisées dans des conditions très agressives. En effet, les solvants utilisés lors de ces étapes peuvent venir arracher et remplacer les ligands à la surface des NCx et ainsi provoquer l'agrégation des NCx. Afin de conserver une bonne stabilité colloïdale des NCx, nous avons essayé d'ajouter du DDT, de l'OCA ou de l'acide oléique (AO) au cours des étapes de lavage.

Lors de l'ajout de DDT (typiquement 1 mL de DDT pour 5 mL de NCx) au cours de plusieurs séquences de lavage par précipitation, aucune évolution n'est observée sur les spectres d'absorbance. De plus, les images de MET de la Figure 57A prouvent bien la bonne conservation de la dispersion colloïdale des NCx en présence de DDT.

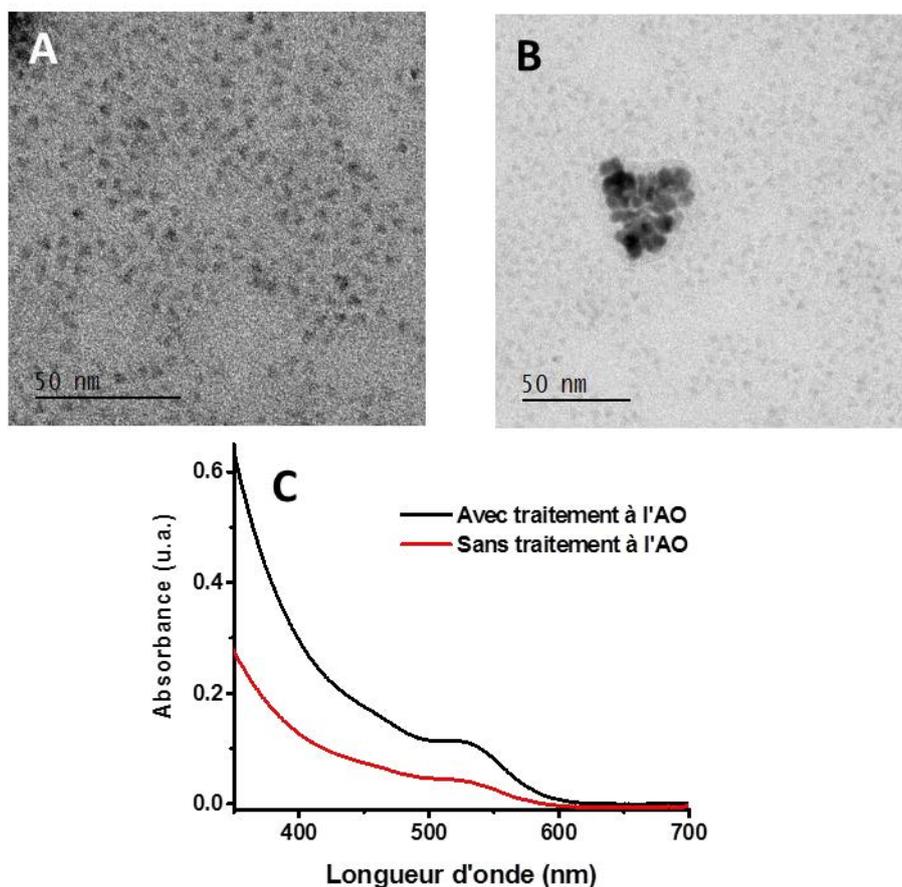


Figure 57. Images de MET de NCx d'InP synthétisés et lavés en présence de (A) de DDT, (B) d'OCA et (C) spectre d'absorbance de NCx d'InP avec (en noir) et sans (en rouge) traitement à l'AO.

Au contraire, dans le cas de l'OCA, les NCx s'agrègent et sont difficilement redispersés dans des solvants tels que l'hexane ou le toluène. L'OCA n'apparaît pas comme

un bon ligand pour les NCx d'InP comme le montrent les images de MET de la Figure 57B. De même que pour le DDT, l'ajout d'AO pendant le lavage permet de bien disperser les NCx en solution. Cependant, de manière surprenante, nous pouvons constater qu'un contact prolongé des NCx avec l'AO entraîne un affinement du pic excitonique en absorbance (Figure 57C). Cet affinement pourrait être dû à une meilleure passivation de la surface pour l'AO que pour le DDT.

En conclusion, nous avons vu dans cette première partie que l'amine primaire joue un rôle primordial dans la synthèse des NCx d'InP avec les aminophosphines puisque sans leur présence aucune formation de NCx d'InP n'est possible. Tout ajout d'agents stabilisants pendant la synthèse n'améliore pas la qualité des nanocristaux obtenus mais un traitement post-synthétique peut permettre de conserver une excellente stabilité colloïdale des NCx même après plusieurs cycles de lavage. Dans la suite de cette étude, nous allons étudier d'autres paramètres réactionnels.

### **3. Méthodes d'injection du précurseur de phosphore**

Tout comme le milieu réactionnel, la méthode d'injection du précurseur de phosphore peut fortement influencer la formation des NCx. En effet, nous avons vu dans le chapitre 2 (paragraphe III.1.b) que la méthode d'injection de P(TMS)<sub>3</sub> avait une forte influence sur la croissance des NCx d'InP lorsque ces derniers se forment. Dans cette partie, nous présentons l'influence de l'injection du précurseur de phosphore, P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Sauf contre-indication clairement mentionnée, les conditions réactionnelles utilisées sont les suivantes : réaction entre InCl<sub>3</sub> et P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> dans l'OLA à 180 °C.

#### **a. Ajout goutte à goutte**

L'injection goutte à goutte peut être utilisée, comme nous l'avons vu au chapitre 2, pour ralentir la réaction lorsque le précurseur de phosphore est trop réactif. Comme la réactivité de P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> est plus faible que celle de P(TMS)<sub>3</sub>, nous avons réalisé un goutte à goutte plus rapide que pour P(TMS)<sub>3</sub> (8 contre 1-2 mL/h). Les NCx obtenus sont agrégés et aucune structure excitonique n'est observée en spectroscopie d'absorbance (Figure 58). La réactivité de P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> est certainement trop faible pour permettre une bonne nucléation puis

une bonne croissance des NCx d'InP. Nous avons donc étudié deux autres méthodes qui ne nécessitent pas une grande réactivité du précurseur.

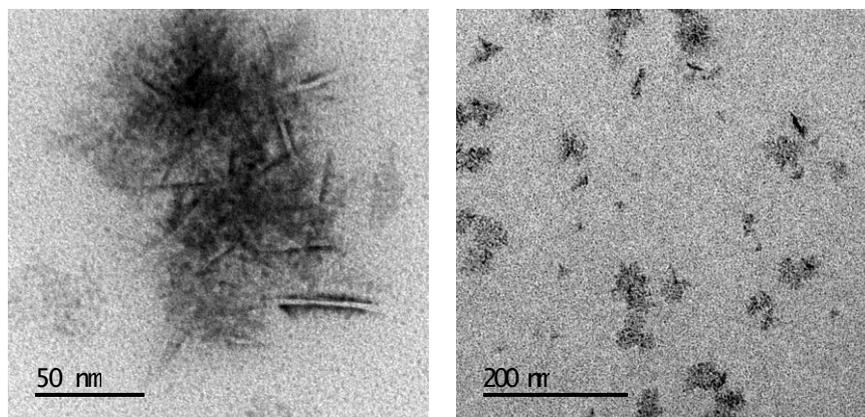


Figure 58. Images de MET de NCx d'InP synthétisés par injection de P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> au goutte à goutte.

### b. Réaction en « one pot »

L'injection au goutte à goutte ne permettant pas l'obtention de NCx bien dispersés et présentant une structure excitonique définie, nous avons exploré la synthèse des NCx d'InP en « one pot ».<sup>143</sup>

Nous avons, pour se faire, placé les précurseurs d'indium et de phosphore à température ambiante dans l'OLA puis nous avons chauffé à la température désirée. Avec une température finale de 270 °C, les NCx obtenus présentent des formes tétraédriques régulières (Figure 59A) avec une bonne cristallinité comme le prouve le diffractogramme de la Figure 59B.

Cependant, en absorbance, aucune structure excitonique n'est observée. Les NCx sont peut-être trop gros et la grande dispersion en taille fait que l'exciton n'est pas visible. En réalisant la même expérience à 180 °C, les NCx formés sont de plus petites tailles, comme le montrent les images de MET de la Figure 59C, mais l'absorbance présente une structure excitonique bien évidente (Figure 59D). Dans les synthèses « one pot », la température a donc une influence très importante sur la qualité et la taille finale des NCx.

<sup>143</sup> Van Embden, J.; Chesman, A. S. R.; Jasieniak, J. J. *Chem. Mater.* **2015**, 27 (7), 2246-2285.

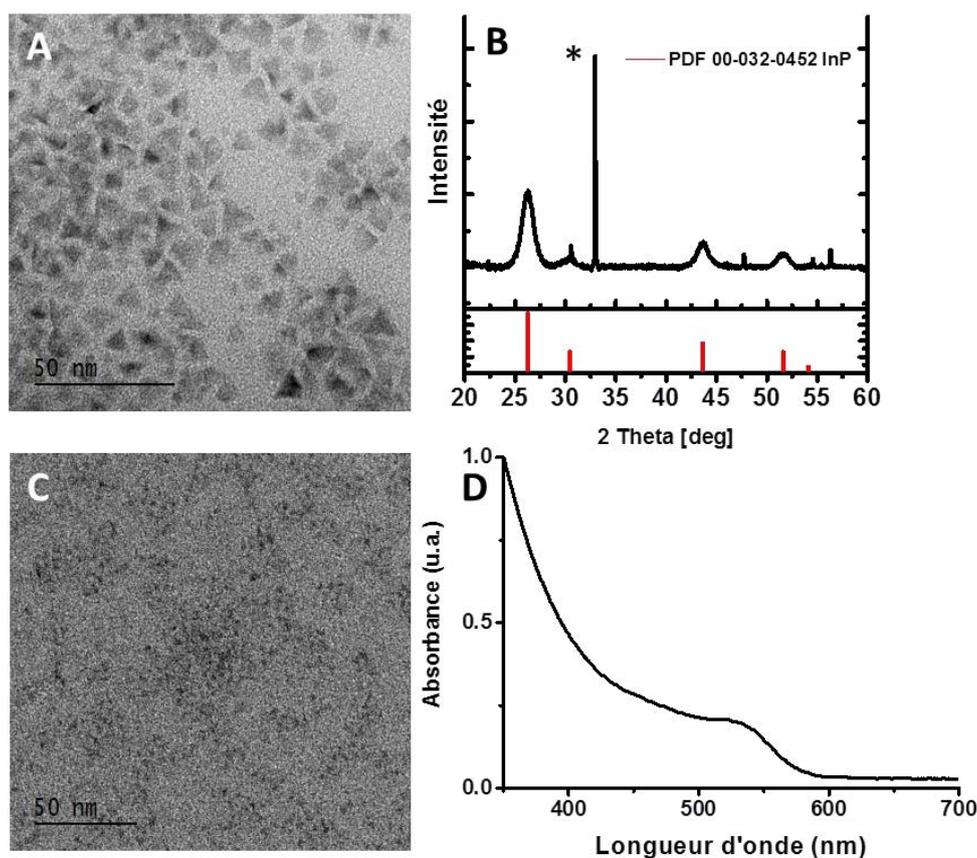


Figure 59. (A) Image de MET, (B) Diffractogramme de rayons X de NCx d'InP synthétisés en « one pot » à 270 °C. (C) Image de MET, (D) Spectre d'absorbance de NCx d'InP synthétisés en « one pot » à 180 °C. Le symbole \* correspond au signal du support en silicium.

### c. Ajout en injection rapide

L'injection rapide à haute température est la technique la plus utilisée pour la synthèse de NCx car il est possible de bien contrôler la formation des NCx et ainsi obtenir un échantillon monodisperse. En effet, cette méthode permet de bien séparer la phase de nucléation avec « l'explosion de nucléation » très rapide et la phase de croissance plus lente.<sup>144</sup>

Lorsque P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> est injecté à haute température sur le mélange InCl<sub>3</sub> et OLA, des NCx sont obtenus et présentent une structure excitonique bien définie. Le pic en absorbance est décalé vers les grandes longueurs d'onde par rapport à la technique « one pot » et permet donc l'obtention de plus grands NCx (Figure 60A). Une image de MET des NCx formés est présentée sur la Figure 60B.

<sup>144</sup> De Mello Donegá, C.; Liljeroth, P.; Vanmaekelbergh, D. *Small* **2005**, *1* (12), 1152-1162.

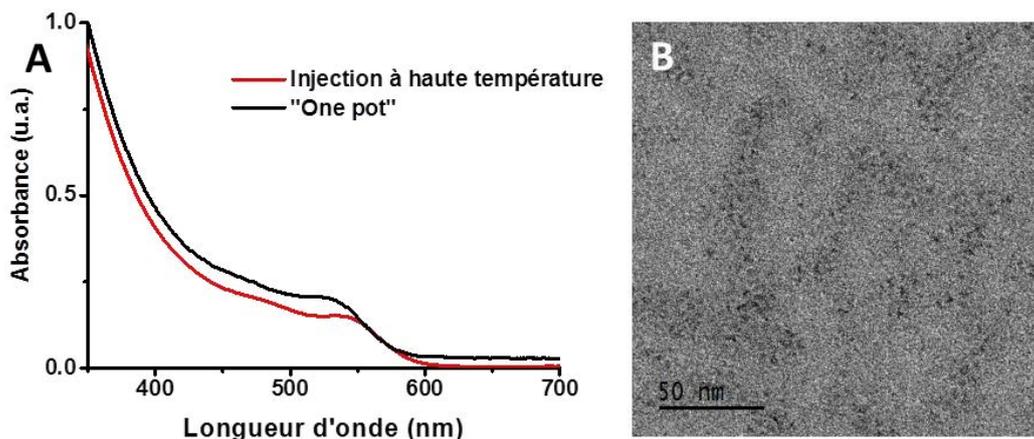


Figure 60. (A) Spectre d'absorbance et (B) Images de MET de NCx d'InP synthétisés via une injection à haute température de P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> à 180 °C (comparé à la méthode « one pot »).

Les synthèses « one pot » et l'injection rapide de précurseurs semblent donner des résultats similaires. Cependant, pour une étude fine des paramètres, nous avons préféré utiliser la seconde méthode qui donne de très bons résultats avec une très bonne reproductibilité. La technique en « one pot » fonctionne cependant très bien et pourrait permettre par la suite des synthèses à grande échelle.

#### 4. Concentration et étude de la reproductibilité

Nous avons réalisé une étude rapide de l'influence de la concentration sur la taille des NCx. Pour cela nous avons réalisé une synthèse concentrée trois fois en précurseurs d'indium et de phosphore. Lorsque nous comparons, sur la Figure 61A, les spectres d'absorbance de cette synthèse concentrée avec la synthèse classique, nous observons que le maximum d'absorbance correspondant au premier exciton est à la même position indiquant des NCx de même taille.

La reproductibilité des synthèses de NCx, et spécialement des QDs, n'est pas aisée étant donné la forte influence des différents paramètres réactionnels tels que la température et le temps de réaction. Ainsi, il est important d'essayer d'augmenter la quantité de solution préparée pour vérifier la bonne reproductibilité de la synthèse développée. Nous avons réalisé une synthèse en multipliant toutes les quantités par 5. Le tracé rouge présent sur la Figure 61B est proche de la synthèse classique dans 5 mL avec un maximum du premier pic excitonique à 540 nm. La synthèse semble donc bien reproductible même en passant de 5 mL à 25 mL. Un élargissement du pic est tout de même observé et correspond à une légère augmentation de la

dispersion en taille. Ce phénomène peut s'expliquer par une température de mélange moins homogène.

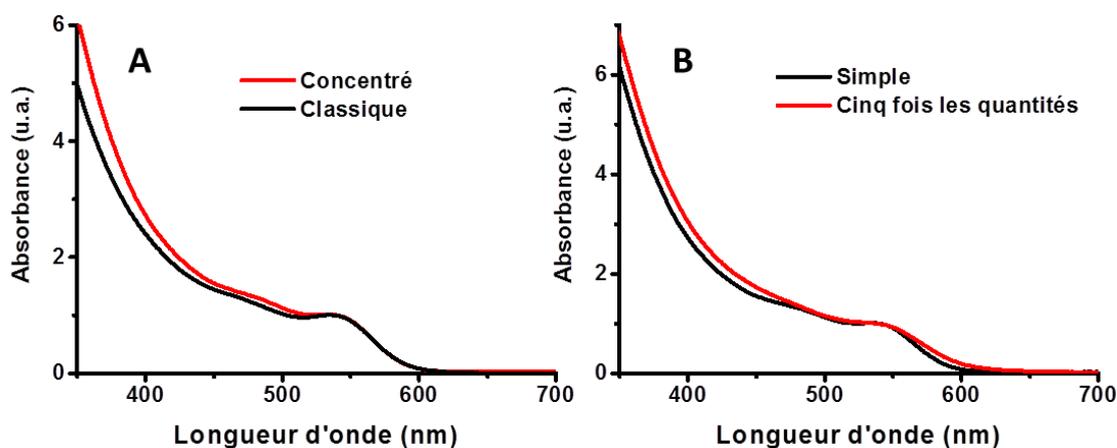


Figure 61. (A) Spectres d'absorbance de NCx d'InP synthétisés dans l'OLA à 180 °C avec une concentration classique de précurseurs (en noir) et trois fois concentré en précurseurs (en rouge). (B) Spectres d'absorbance de NCx d'InP synthétisés dans l'OLA à 180 °C avec une synthèse classique (en noir) et avec une montée en échelle cinq fois (en rouge).

## 5. Ajout de sels de zinc

Dans les synthèses décrites dans la littérature, un sel de zinc est fréquemment ajouté aux synthèses de NCx d'InP. Ces sels de zinc peuvent être des carboxylates ou des halogénures de zinc et permettent l'amélioration des propriétés optiques des NCx formés (ici seul le rôle sur l'absorbance sera discuté). Ce sont les carboxylates de zinc qui ont le plus été utilisés et étudiés. En effet, les carboxylates de zinc étant des acides de Lewis, ils peuvent agir comme ligands de surface de type Z et ainsi compléter la sphère de coordination du phosphore en surface ou passiver les pièges de surface.<sup>54,109</sup> Les carboxylates de zinc peuvent aussi diffuser dans la nanoparticule pour former des alliages InZnP.<sup>145,146</sup> Les croissances de coques par épitaxie peuvent ainsi être facilitées. Ce point sera discuté dans le Chapitre 5.

Le sel de zinc, dans notre cas le chlorure de zinc, est ajouté en même temps qu'InCl<sub>3</sub> avec le même nombre d'équivalents. Nous avons choisi un chlorure plutôt qu'un carboxylate afin d'éviter tout risque d'oxydation de la surface des NCx d'InP. Il a en effet été montré que les carboxylates pouvaient entraîner des conditions oxydantes.<sup>126</sup> De plus, le chlorure de zinc permet de conserver le même anion que celui de l'indium.

<sup>145</sup> Thuy, U. T. D.; Reiss, P.; Liem, N. Q. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97* (19), 133104-193107.

<sup>146</sup> Pietra, F.; De Trizio, L.; Hoekstra, A. W.; Renaud, N.; Prato, M.; Grozema, F. C.; Baesjou, P. J.; Koole, R.; Manna, L.; Houtepen, A. J. *ACS Nano* **2016**, *10* (4), 4754-4762.

### a. Influence sur la structure excitonique

La Figure 62 représente les spectres d'absorbance de synthèse réalisées avec et sans ajout de ZnCl<sub>2</sub>. Nous pouvons voir que la structure excitonique est plus fine avec l'ajout de ZnCl<sub>2</sub>. Étant donné l'amélioration obtenue, nous avons décidé de réaliser, pour la suite de notre étude, toutes nos synthèses en présence de ZnCl<sub>2</sub>.

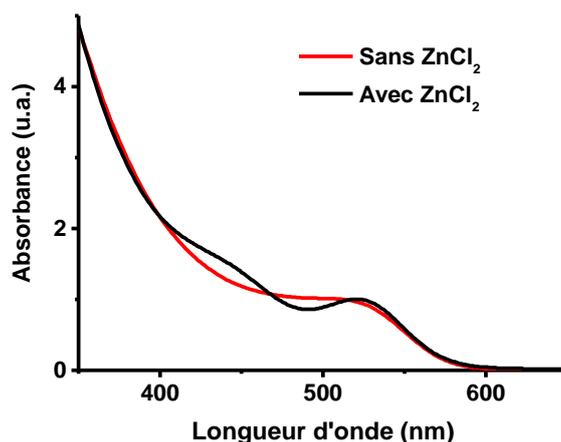
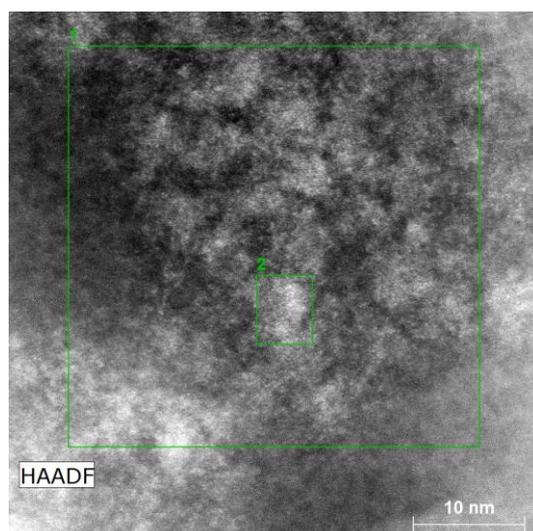


Figure 62. Spectre d'absorbance de NCx d'InP synthétisés en présence de ZnCl<sub>2</sub> (en noir) et en absence de ZnCl<sub>2</sub> (en rouge) dans la solution.

Une hypothèse pour expliquer cet affinement du pic excitonique en absorbance est la passivation des pièges de surface des NCx d'InP par les atomes de zinc. Nous avons réalisé une cartographie chimique élémentaire en énergie dispersive des rayons X (EDX) qui nous a permis de trouver un rapport In:Zn:P de 49:3:48 (% atomique) pour la stœchiométrie des NCx (Figure 63). Malheureusement, nous n'avons pas pu localiser le zinc sur les NCx. Malgré la grande quantité de ZnCl<sub>2</sub> présente au début de la réaction (rapport 1:1 en In:Zn), peu de zinc se trouve sur/dans les NCx. Cette mauvaise substitution peut être en partie expliquée par le degré d'oxydation (+II) du zinc contre (+III) de l'indium. Les atomes de zinc ne peuvent donc pas remplacer complètement les atomes d'indium. Cependant la quantité de zinc incorporée reste très faible et l'hypothèse précédente ne suffit pas à l'expliquer. Pietra *et al.* ont montré en 2016 qu'ils pouvaient former des alliages In<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>P.<sup>146</sup> Il observe notamment en DRX un décalage des pics relatifs à la structure zinc blende de l'InP. Les alliages réalisés sont formés à base de carboxylate d'indium et de zinc et de P(TMS)<sub>3</sub>. Dans notre cas, aucun décalage significatif n'est observé en DRX et nous ne pouvons donc pas conclure sur la formation d'alliages.



### Zone 1

| Element    | AN | Series   | Net | [norm. wt.%] | [norm. at.%] | Error in wt.% (1 sigma) |
|------------|----|----------|-----|--------------|--------------|-------------------------|
| Phosphorus | 15 | K-series | 486 | 22           | 50.7         | 1.2                     |
| Indium     | 49 | L-series | 920 | 76.2         | 47.3         | 8.3                     |
| Zinc       | 30 | K-series | 24  | 1.8          | 2            | 0.4                     |
|            |    |          | Sum | 100          | 100          |                         |

### Zone 2

| Element    | AN | Series   | Net   | [norm. wt.%] | [norm. at.%] | Error in wt.% (1 sigma) |
|------------|----|----------|-------|--------------|--------------|-------------------------|
| Phosphorus | 15 | K-series | 8606  | 19           | 45.8         | 0.6                     |
| Indium     | 49 | L-series | 19193 | 77.6         | 50.4         | 7.8                     |
| Zinc       | 30 | K-series | 914   | 3.4          | 3.8          | 0.2                     |
|            |    |          | Sum   | 100          | 100          |                         |

Figure 63. Cartographie EDX pour le rapport In:Zn:P.

### b. Influence du rapport indium : zinc

Nous avons étudié le rôle du chlorure de zinc dans le milieu et notamment son influence sur la structure excitonique. Nous avons montré qu'une faible quantité de zinc se trouve sur/dans la structure des NCx. Dans un second temps, nous avons donc fait varier la quantité de chlorure de zinc introduit dans la réaction afin d'étudier son influence sur les propriétés optiques des NCx. La Figure 64A présente différents spectres d'absorbance pour des rapports In:Zn variant de 1:1 à 1:7. Nous pouvons voir que la position du pic du premier exciton reste identique quel que soit le rapport In:Zn. Par contre, le pic s'affine légèrement pour de grandes quantités de zinc. Cet affinement du pic peut être dû à une meilleure passivation des défauts dans la structure des NCx d'InP. Les images de MET des Figure 64B et 64C, respectivement pour des synthèses avec des rapports 1:1 et 1:7, confirment bien que la taille des NCx reste bien identique mais la forme semble légèrement évoluer vers une forme

plus sphérique pour une grande quantité de zinc. Malheureusement, les NCx sont trop petits pour être certain de ce changement de morphologie.

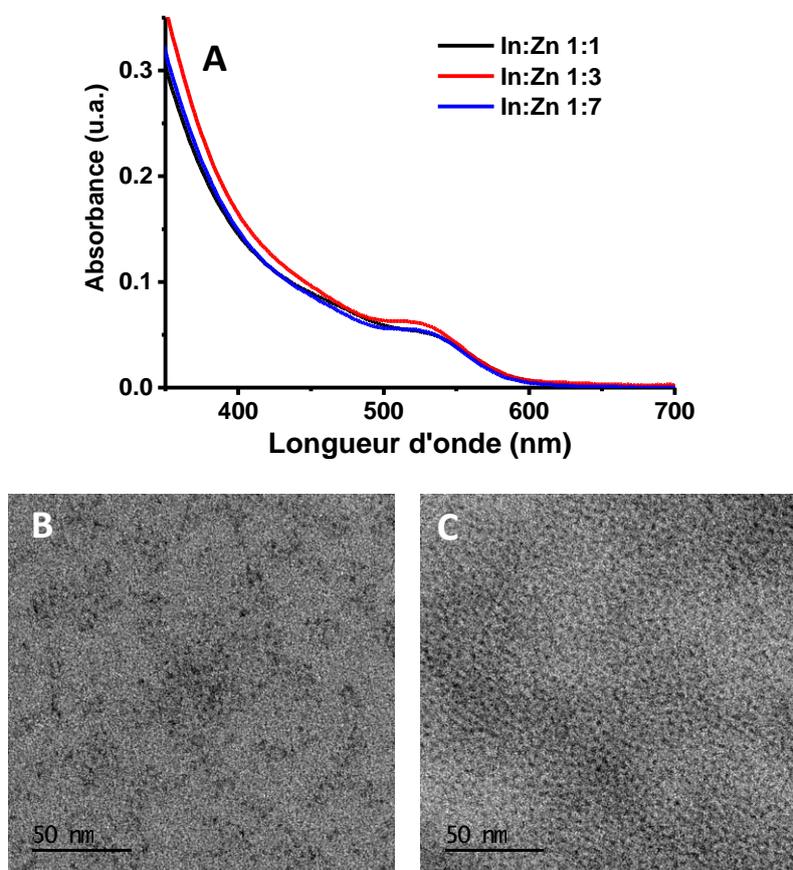


Figure 64. (A) Spectres d'absorbance de NCx d'InP synthétisés avec des rapports In:Zn différents. Images de MET de NCx d'InP synthétisés avec un rapport In:Zn (B) 1:1 et (C) 1:7.

Dans le reste de l'étude, lorsque  $ZnCl_2$  sera employé nous l'ajouterons avec un rapport 1:1 par rapport à l'indium. En effet l'augmentation de la quantité de zinc ne semble pas avoir d'effet sur les propriétés et peu sur la morphologie des NCx. Dans un souci d'économie de précurseurs employés, nous préférons utiliser une quantité minimale de  $ZnCl_2$ .

## II. Surcroissance épitaxiée de phosphore d'indium

### 1. Motivations

En plus du contrôle de la formation des NCx d'InP, un autre des grands challenges dans la synthèse de ces objets est l'obtention de gros NCx au-delà de 7 nm. En effet, à ce jour les synthèses ne permettent pas d'obtenir de gros NCx et donc d'atteindre des longueurs

d'onde en émission dans le domaine du proche IR à cause de la grande réactivité des précurseurs mais aussi de la formation d'oxyde à la surface des NCx d'InP. Une des méthodes envisageables afin de permettre l'obtention de telles dimensions est la réinjection des précurseurs utilisés pour la formation des NCx d'InP. Cette méthode a été déjà testée avec P(TMS)<sub>3</sub> et a permis d'atteindre des longueurs d'onde en émission de 735 nm.<sup>109</sup> Cependant, à cause de sa grande réactivité, ce précurseur ne permet pas une bonne reproductibilité. Par conséquent, l'utilisation de P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, moins réactif, devrait permettre une meilleure maîtrise de la réactivité et donc de la croissance des NCx.

## 2. Synthèse

Suite à la synthèse de NCx d'InP classique, décrite précédemment, une quantité supplémentaire de précurseur (4 fois la quantité initiale) est injectée goutte à goutte, à la même température, à l'aide d'un pousse-seringue avec un débit de 20 mL.h<sup>-1</sup> soit une injection en 1 heure. Les NCx obtenus présentent une structure zinc blende très bien définie comme le montre le diffractogramme de la Figure 65A. Les spectres d'absorbance des NCx d'InP avant et après la surcroissance sont présentés en Figure 65B et nous pouvons observer la disparition du pic excitonique après la réinjection de précurseurs d'InP. Cependant, les NCx obtenus préservent leur forme tétraédrique comme le montre la Figure 65D. À 220 °C, les NCx passent de 5 nm à 10-12 nm après surcroissance d'InP.

La disparition de la structure excitonique observée sur les spectres d'absorbance peut être due à deux phénomènes : le premier est que le rayon de Bohr de l'InP est proche de 11 nm et lorsque la taille des NCx est supérieure à ce rayon, les propriétés de confinement quantique n'existent plus. Une seconde hypothèse est que la dispersion en taille augmente lors de la surcroissance. Dans notre cas et au vu des images de MET de la Figure 65C et D, les deux phénomènes entrent certainement en jeu. Grâce à la technique de surcroissance, nous sommes capables d'atteindre le spectre du proche IR en utilisant une aminophosphine comme précurseur de phosphore. Nous avons par la suite étudié certains paramètres réactionnels afin de mieux comprendre et de mieux maîtriser cette surcroissance des NCx.

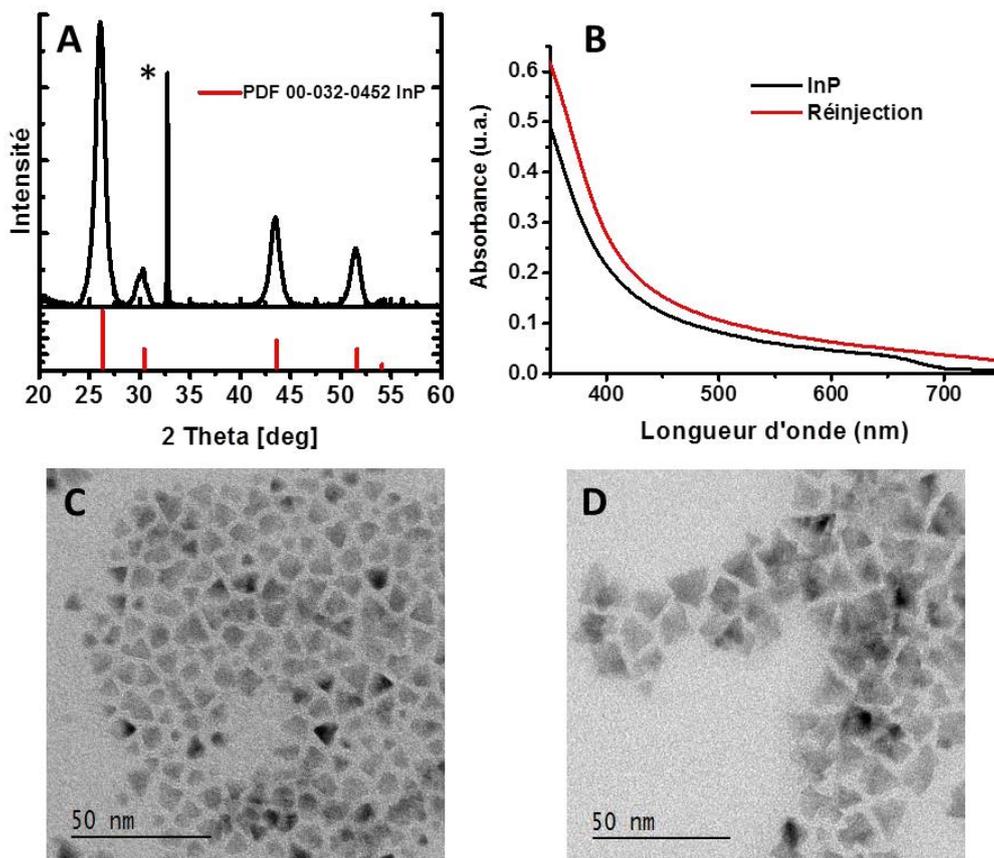


Figure 65. (A) Diffractogramme de rayons X de NCx d'InP après surcroissance d'InP. (B) Spectres d'absorbances de NCx d'InP avant (en noir) et après (en rouge) surcroissance d'InP. Image de MET de NCx d'InP (C) avant surcroissance et (D) après surcroissance d'InP. Le symbole \* correspond au signal du support en silicium.

### 3. Influence de la vitesse d'injection et de la concentration

Certains paramètres peuvent influencer la surcroissance des NCx d'InP. La vitesse d'injection des précurseurs pour la réinjection a une forte influence sur la morphologie. Alors qu'à 20 mL.h<sup>-1</sup>, les NCx gardent leur forme tétraédrique, à 10 mL.h<sup>-1</sup> les NCx présentent une forme moins définis comme le montre les images de MET de la Figure 65D et de la Figure 66A. La taille des nanoparticules est plus importante pour une vitesse d'injection plus lente (13-14 nm contre 11 nm pour les plus gros). Les précurseurs ainsi injectés ont sûrement plus de temps pour réagir et faire croître les NCx d'InP.

La quantité de précurseurs réinjectés a également une influence sur la taille et la forme des NCx obtenus. En effet, si nous comparons une surcroissance avec 2 fois ou 4 fois la quantité de précurseurs utilisée pour la croissance des cœurs (Figure 66C) les NCx d'InP obtenus sont plus petits lorsque la quantité de précurseurs réinjectés est plus faible. De même,

lorsque nous faisons varier le rapport P:In de 1:2 à 1:1, nous observons une diminution de la taille des NCx finaux (Figure 66B).

Cependant, dans toutes les expériences que nous avons effectuées, si nous comparons la taille avant et après surcroissance, par rapport à des calculs de croissance théorique, les dimensions des objets obtenus sont toujours inférieures à celles attendues. Cela peut venir d'une trop faible réactivité des précurseurs mais aussi de la forme non sphériques et de la dispersion en tailles des échantillons.

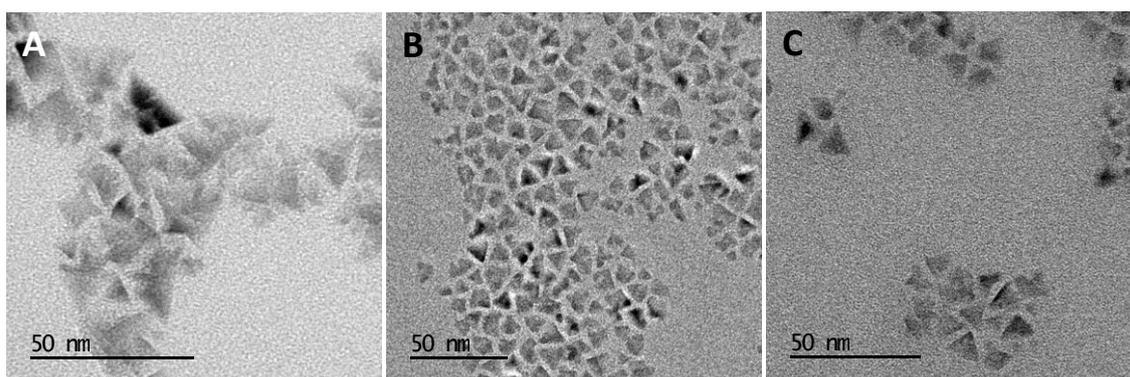


Figure 66. Images de MET de NCx d'InP synthétisés par surcroissance d'InP (A) avec une vitesse d'injection de 10 mL.h<sup>-1</sup>, (B) avec un rapport P:In 1:1 et (C) avec 2 fois les quantités de précurseurs pour former les cœurs d'InP.

#### 4. Influence de la surface

Jusqu'à présent, la surcroissance des NCx était réalisée sur des NCx d'InP non isolés. Cependant, si les NCx d'InP sont lavés par un mélange éthanol/hexane avant l'étape de réinjection, aucune croissance n'est observée. Le lavage étant réalisé à l'air avec des solvants non anhydre, la surface est oxydée comme le montre le spectre de RMN MAS <sup>31</sup>P (Figure 67A). En effet, un pic correspondant à InPO<sub>x</sub> (autour de 0 ppm) est présent et non négligeable par rapport au signal de l'InP (autour de -200 ppm) pour des NCx lavés à l'air par précipitation à l'éthanol. Si les NCx sont lavés grâce à des solvants anhydres tels que acétone-acétonitrile /toluène, le pic à 0 ppm est absent et une surcroissance est observée par réinjection de précurseurs. Ces résultats montrent que dans nos conditions de réaction, les NCx ne sont pas oxydés, même pour des températures supérieures à 200 °C, De plus, le lavage sous atmosphère inerte grâce à des solvants anhydres est une condition clé afin d'éviter l'oxydation de la surface des NCx qui bloque toute future surcroissance des NCx.

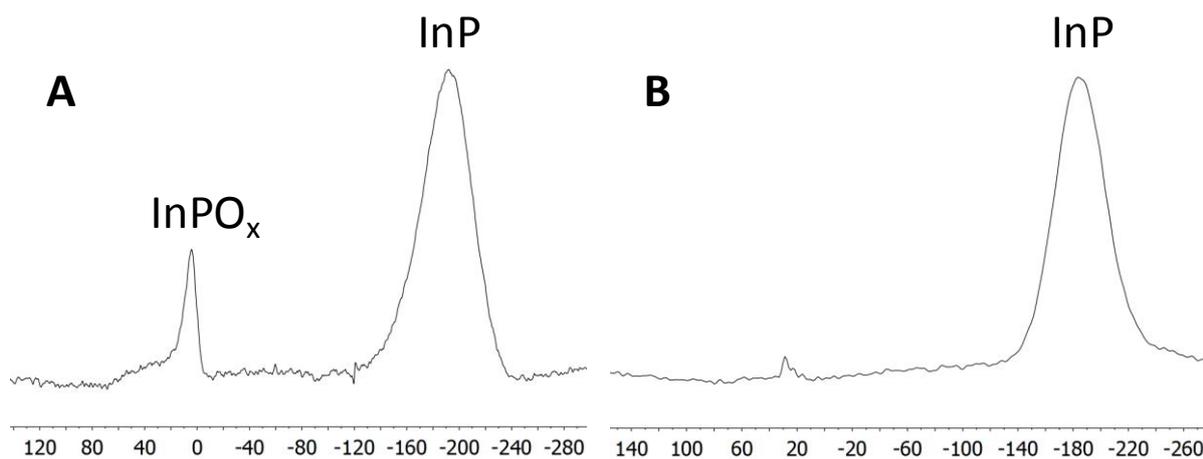


Figure 67. Spectres de RMN MAS <sup>31</sup>P Hahn Echo de NCx d'InP (A) lavés avec de l'éthanol à l'air et (B) lavés avec un mélange acétone-acétonitrile anhydres sous atmosphère inerte.

Afin de confirmer cette oxydation en surface de nos NCx, nous avons réalisé des mesures de microscopie électronique en transmission à balayage en champ sombre (STEM HAADF). Les NCx d'InP, après lavage à l'éthanol, présentent une couche amorphe à leur surface (Figure 68B). L'oxydation des NCx d'InP a déjà été décrite par l'équipe de Chaudret dans le cas du P(TMS)<sub>3</sub> et pour de hautes températures.<sup>126</sup> De plus, dans le domaine des matériaux épitaxiés, il est connu depuis bien longtemps que l'InP est très sensible à son environnement et qu'il s'oxyde facilement.<sup>147</sup> Même si la croissance d'une coque de ZnS sur la couche d'oxyde est possible<sup>127</sup>, dans notre cas, la croissance d'InP est bloquée.

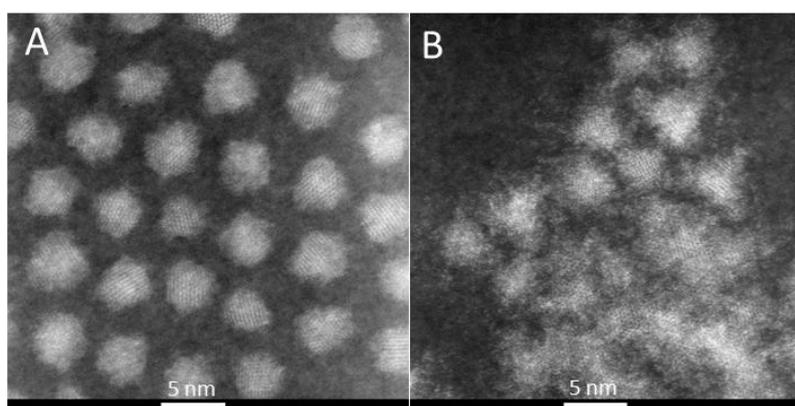


Figure 68. Images de STEM HAADF de NCx (A) de CdSe et (B) d'InP.

Cette oxydation de la surface marque une différence avec les matériaux II-VI. En effet, l'oxydation des matériaux III-V et particulièrement de l'InP par rapport à leurs homologues

<sup>147</sup> Hoflund, G. B.; Corallo, C. F. *Surf. Interface Anal.* **1986**, 9 (5), 319-323.

II-VI semble beaucoup plus rapide et plus importante. Pour nous rendre compte de cela, nous avons comparé les images en champs sombres de NCx d'InP et de NCx de CdSe après lavage à l'éthanol pour des tailles de NCx équivalentes (Figure 68). La couche amorphe d'oxyde présente sur les NCx de CdSe est beaucoup plus fine que celle présente sur les NCx d'InP. Afin d'éviter cette oxydation de surface et permettre une croissance des NCx, un lavage sous atmosphère inerte et en présence de solvants anhydres doit être réalisé.

### III. Conclusion

En conclusion, nous avons montré que l'amine primaire joue un rôle primordial dans la formation des NCx d'InP à partir d'aminophosphine. En effet, dans les premiers instants de la synthèse, elle réagit directement avec l'aminophosphine afin de former de nouvelles espèces réactives par transamination. Sans la présence d'amine primaire, aucun NC d'InP n'est obtenu. Nous avons choisi l'OLA puisqu'elle permet la formation de NCx d'InP avec une bonne stabilité colloïdale, et également, pour sa facilité d'utilisation de par son état liquide à température ambiante et son haut point d'ébullition.

Nous avons montré que l'ajout de ligands, pendant ou après la synthèse, ne conduit pas à un changement ou une amélioration significative de la forme, de la taille ou de la stabilité des NCx. Nous avons aussi étudié différentes méthodes d'injection du précurseur de phosphore et nous avons choisi de poursuivre avec une injection à haute température puisqu'elle permet une adaptation facile de la synthèse ainsi qu'une bonne reproductibilité. Les paramètres tels que la concentration et la reproductibilité ont par ailleurs été étudiés et montre la robustesse de cette synthèse. Nous avons vu également que l'ajout de chlorure de zinc améliorerait la forme excitonique de nos NCx en absorbance. Enfin, nous avons réalisé une surcroissance de NCx d'InP qui nous a permis d'obtenir des NCx d'InP d'environ 11 nm, ce qui ouvre la voie vers la formation de QDs à base d'InP dans le proche IR. Cette surcroissance semble donner des résultats encourageants et reproductibles. Cependant, la synthèse doit être réalisée sous des conditions strictes car la formation d'une couche d'oxyde à la surface des NCx empêche toute surcroissance d'InP.

Cependant, par ces premiers travaux, nous avons pu remarquer que la réaction mise en jeu entre InCl<sub>3</sub> et P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, dans l'OLA, semblait complexe. Dans le chapitre suivant, nous allons donc exploré plus en détail la réaction entre InCl<sub>3</sub> et P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> dans l'OLA d'un point de vue cinétique et moléculaire dans le but de mieux contrôler la formation des NCx d'InP.

## Chapitre 4 : Étude cinétique et mécanistique de la formation de nanocristaux d'InP avec P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>

Nous avons vu dans le chapitre 3 que la synthèse de NCx d'InP à l'aide de P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> était très sensible aux différents paramètres réactionnels tels que la nature du solvant, les ligands mais aussi le mode d'injection. Nous avons montré que l'amine primaire joue un rôle très particulier en réalisant une transamination des groupements diméthylamino sur l'aminophosphine pour conduire à la formation de différentes espèces phosphorées.

Dans le cas des synthèses mettant en jeu P(TMS)<sub>3</sub>, des études mécanistiques ont permis de mettre en lumière un mécanisme réactionnel de croissance par mûrissement et non par réaction directe des monomères. Ce mode de croissance est dû à la consommation totale du précurseur de phosphore pendant l'étape de nucléation.<sup>120,118</sup>

Aucune étude similaire n'a été réalisée, à ce jour, sur la synthèse de NCx d'InP avec P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. La compréhension du mécanisme réactionnel de la formation des NCx d'InP synthétisés via P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> nous permettrait d'optimiser la qualité des NCx. Dans ce chapitre, nous avons donc combiné une étude cinétique et des analyses moléculaires afin de caractériser finement les voies réactionnelles possibles.

Nous allons tout d'abord présenter la méthode de mesure utilisée afin de réaliser les études cinétiques. Dans un second temps, nous présenterons l'influence de la quantité d'amine primaire et de la température sur les NCx obtenus d'un point de vue cinétique. Ensuite, nous décrirons le mécanisme réactionnel permettant l'obtention des NCx d'InP. Une étude sur la stœchiométrie des précurseurs sera présentée ainsi qu'une réaction optimisée. Enfin, nous avons conduit une étude préliminaire de la surface afin de mieux comprendre les interactions entre les NCx et leur environnement.

Toutes les mesures de spectroscopies RMN et MALDI-TOF et les calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) présentés dans ce chapitre ont été réalisés par Sébastien Dreyfuss et Nicolas Mézailles au LHFA à Toulouse.

## I. Méthode utilisée pour l'analyse cinétique

Dans ce chapitre, la synthèse mise en jeu est la suivante : P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> est injecté à 220 °C dans une solution d'InCl<sub>3</sub> et d'OLA. Le rapport P:In est de 4:1 et sera rationalisé plus tard dans le chapitre.

Afin de réaliser une étude systématique de la cinétique de formation des NCx, nous avons analysé par spectroscopie d'absorbance l'évolution en fonction du temps, de la concentration en QDs, de la taille des objets mais aussi du RC de la réaction. Pour cela, des échantillons bruts de solution sont prélevés à différents temps de réaction. Ces échantillons sont ensuite purifiés par deux cycles de précipitation/dispersion, afin d'éviter la présence d'espèces absorbant dans le domaine d'étude. Les échantillons sont ensuite analysés en absorbance et l'intensité ainsi que la position du pic excitonique nous permettent d'obtenir les différents paramètres de l'étude qui sont le diamètre et la concentration de NCx ainsi que le RC de la réaction. Dans la littérature, deux méthodes sont utilisées afin de calculer le RC et la concentration en NCx dans une réaction. La première est basée sur une formule empirique où le coefficient d'extinction molaire est dépendant de la taille des nanoparticules.<sup>148</sup> Dans ce cas le rendement de réaction est calculé via la concentration en NCx. La seconde méthode se base sur le coefficient d'absorption intrinsèque du matériau massif (ici l'InP) pour estimer la concentration en NCx.<sup>108</sup> Dans le reste du chapitre, nous utiliserons la première méthode pour analyser la cinétique de nos réactions car les résultats obtenus sont en accord avec les analyses élémentaire réalisées. Ci-dessous, nous présentons les détails de calculs afin d'obtenir les différents paramètres de l'étude cinétique.

Après avoir lavé et dispersé nos NCx d'InP dans une quantité connue d'hexane, l'absorbance de l'échantillon est mesurée. Le diamètre des NCx d'InP ( $d$ ) en nm est directement relié à la position du pic excitonique en absorbance ( $\lambda$ ) par cette équation :<sup>26</sup>

$$d = (-3,7707 \cdot 10^{-12})\lambda^5 + (1,0262 \cdot 10^{-8})\lambda^4 - (1,0781 \cdot 10^{-5})\lambda^3 + (5,455 \cdot 10^{-3})\lambda^2 - (1,3122)\lambda + 119,9$$

Grâce à l'équation extraite du travail d'Adam *et al.*, il est possible de relier le diamètre des NCx avec la concentration en NCx [QD] et l'absorbance mesurée à 350 nm  $A(350 \text{ nm})$ .<sup>148</sup>

---

<sup>148</sup> Adam, S.; Talapin, D. V.; Borchert, H.; Lobo, A.; McGinley, C.; de Castro, A. R. B.; Haase, M.; Weller, H.; Moller, T. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123* (8), 084706.

$$[QD] = \frac{A(350 \text{ nm})}{(-174920,00465d^3 + (2,4413 \cdot 10^6)d^2 - (9,00637 \cdot 10^6)d + 1,05893 \cdot 10^7)} \times \frac{V_{cuve}}{V_{ech}}$$

Le calcul est réalisé avec le diamètre des NCx  $d$  en nm, les volumes  $V_{cuve}$  et  $V_{ech}$  en mL. Le RC est calculé grâce à la quantité d'InP en solution  $n_{InP}$  comparée à la quantité initiale d'indium  $n_{In}$  qui est l'espèce limitante.  $R$  (en nm) est le rayon moyen des NCx d'InP,  $a$  le paramètre de maille et  $V_{total}$  (en mL) le volume total de la réaction.

$$n_{InP} = \frac{A(350 \text{ nm})}{(-174920,00465d^3 + (2,4413 \cdot 10^6)d^2 - (9,00637 \cdot 10^6)d + 1,05893 \cdot 10^7)} \times \frac{V_{cuve}}{V_{ech}} \times \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{\frac{a^3}{4}} \times V_{tot}$$

$$RC = \frac{n_{InP}}{n_{In}} * 100$$

A titre d'exemple, nous avons calculé le RC pour un échantillon de NCx d'InP synthétisé avec P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> et InCl<sub>3</sub> présentant un diamètre de 4,1 nm. L'absorbance à 350 nm est de 0,645 u.a., le volume de la cuvette est de 3 mL, le volume prélevé est de 14 µL et le volume total de la réaction de 5 mL. La quantité limitante d'indium introduit est de 0,3 mmol. En appliquant le calcul présenté ci-dessus, nous obtenons un RC de 61 %. Nous avons réalisé une analyse par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP-AES) sur ce même échantillon et nous obtenons un RC de 62 % en très bon accord avec notre méthode de calcul. Pour ce même échantillon avec la méthode qui s'appuie sur le coefficient d'absorption intrinsèque du matériau massif, nous obtenons 132 %.

## II. Influence de la quantité d'amine primaire

### 1. Comportement cinétique du système dans l'amine primaire pure

Les amines primaires sont nécessaires dans la synthèse des NCx d'InP réalisée à l'aide d'aminophosphine. Nous avons donc étudié l'influence de la quantité d'amine primaire dans la solution sur les paramètres tels que la taille des nanoparticules, la concentration en NCx et le RC de la réaction.

Dans un premier temps, nous avons analysé les paramètres décrits ci-dessus dans le cadre d'une réaction dans l'amine primaire pure soit 50 équivalents (5 mL, 50 équivalents) d'amine par rapport à l'indium. Nous avons reporté en Figure 69A, le spectre d'absorbance

des NCx synthétisés qui présente un maximum d'absorbance à 645 nm. Sur la Figure 69B, nous observons que le diamètre des NCx augmente au cours de la synthèse jusqu'à un diamètre de 5 nm. La concentration en QDs et le RC (Figure 69C et D) augmentent tous deux pendant les 10 premières minutes puis diminuent. Ce type de comportement est typique d'un mûrissement d'Ostwald où les petits NCx se dissolvent pour se redéposer sur les plus gros.<sup>7</sup> Ainsi le diamètre augmente alors que la concentration en NCx diminue. La légère diminution observée pour le RC (de 80 à 70 %) est certainement due à la dissolution des plus petits NCx dont une partie ne se redépose pas sous forme d'InP.

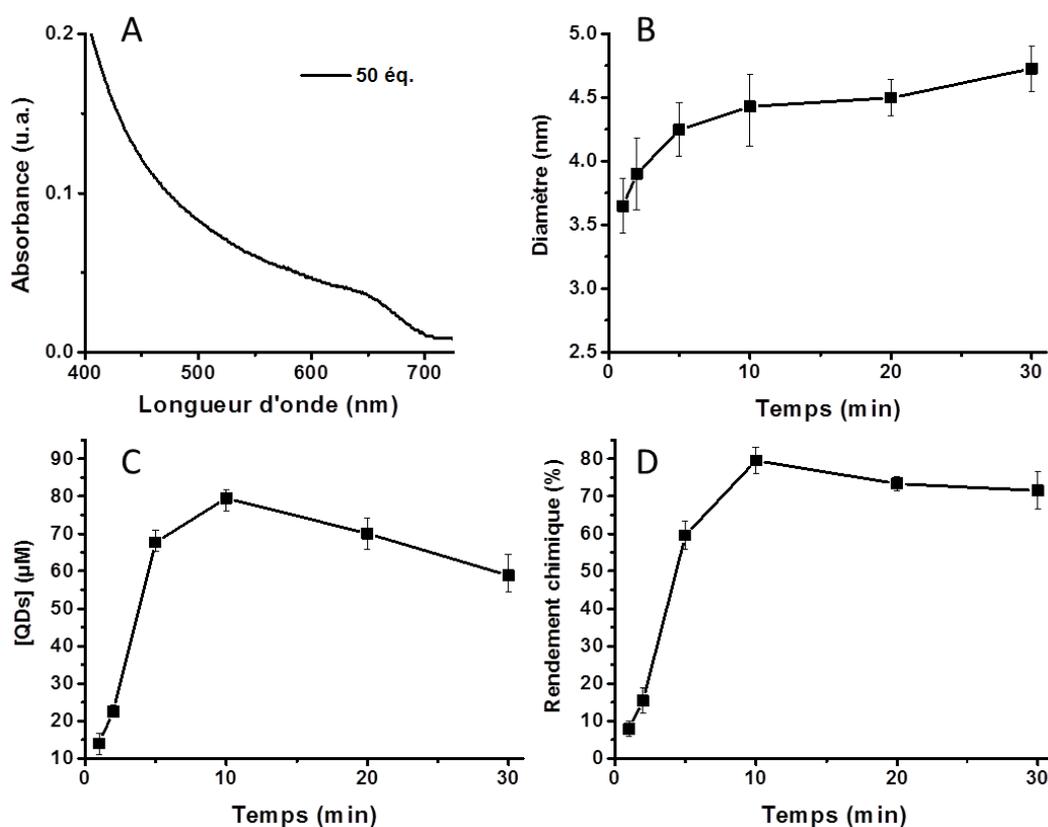


Figure 69. (A) Spectre d'absorbance des NCx d'InP synthétisés dans 5 mL d'OLA à 220 °C. Evolution (B) du diamètre, (C) de la concentration en NCx et (D) du rendement chimique avec le temps de NCx d'InP synthétisés dans 5 mL d'OLA à 220 °C.

Le mûrissement d'Ostwald étant généralement associé au « size defocusing » c'est à dire à une augmentation de la polydispersité lors des synthèses de NCx, nous avons essayé de diminuer la quantité de solvant coordonnant dans le milieu. En diminuant la quantité de solvant coordonnant, le nombre d'interaction entre les nanoparticules et les molécules de solvants seront moins importantes. Pour ce faire, en gardant le volume de solvant total constant, nous

avons remplacé une partie de l'OLA par un solvant moins coordonnant. Nous avons tout d'abord testé l'ODE comme co-solvant non coordonnant.

## 2. Ajout d'un co-solvant

### a. Le cas de l'octadéc-1-ène

Dans un premier temps, nous avons remplacé une partie de l'OLA par de l'ODE. Si la réaction est réalisée dans 5 mL d'ODE, aucun NC n'est obtenu. L'ODE est un solvant non coordonnant et n'interférera pas dans la transamination entre P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> et l'OLA qui semble nécessaire à la formation des NCx comme nous l'avons vu au chapitre 3. Lorsque 4,5 mL d'ODE sont ajoutés à 5 équivalents d'OLA (500 µL), nous observons que les objets obtenus sur l'image de MET de la Figure 70A sont agrégés avec des formes mal définies. Cependant, en regardant le diffractogramme de la Figure 70B, la structure cristalline des objets obtenus correspond bien à des cristaux d'InP en structure zinc blende. Malgré la faible quantité d'OLA, il y a bien formation d'InP mais avec une stabilité colloïdale très faible.

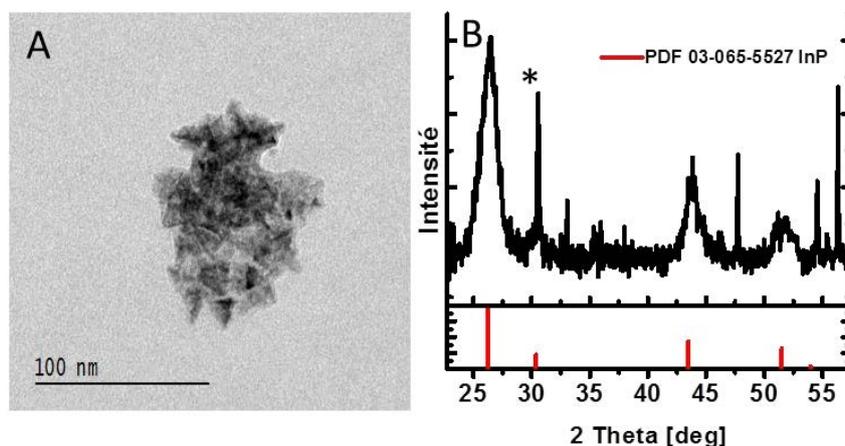


Figure 70. (A) Images de MET et (B) diffractogramme de rayons X de NCx d'InP synthétisés avec 5 équivalents d'OLA dans l'ODE. Le symbole \* correspond au signal du support en silicium.

Afin d'améliorer la forme et la stabilité des NCx, nous avons augmenté la quantité d'OLA et diminué celle d'ODE (10 équivalents d'OLA et 4 mL d'ODE). Les NCx sont mieux dispersés dans la solution mais leur forme reste peu homogène comme le montre l'image de STEM HAADF de la Figure 71A. Sur cette image, nous observons que les NCx sont composés d'un cœur qui semble s'étirer dans trois directions différentes. Malgré cette forme

peu conventionnelle, la DRX montre bien la présence de NCx d'InP mieux définis qu'avec 5 équivalents d'OLA et avec une structure zinc blende (Figure 71B).

Si la quantité d'ODE dans le mélange est plus faible et donc la quantité d'OLA plus importante (par exemple 10 équivalents d'OLA), des NCx avec une meilleure cristallinité et des formes mieux définies sont obtenus. Nous avons voulu vérifier l'évolution de la quantité de NCx pendant la synthèse avec l'ODE. Sur les spectres d'absorbance de la Figure 71C, l'absorbance à 350 nm augmente continuellement avec le temps confirmant ainsi une augmentation de la quantité de matière cristalline tout au long de la réaction contrairement à une synthèse dans l'OLA seule.

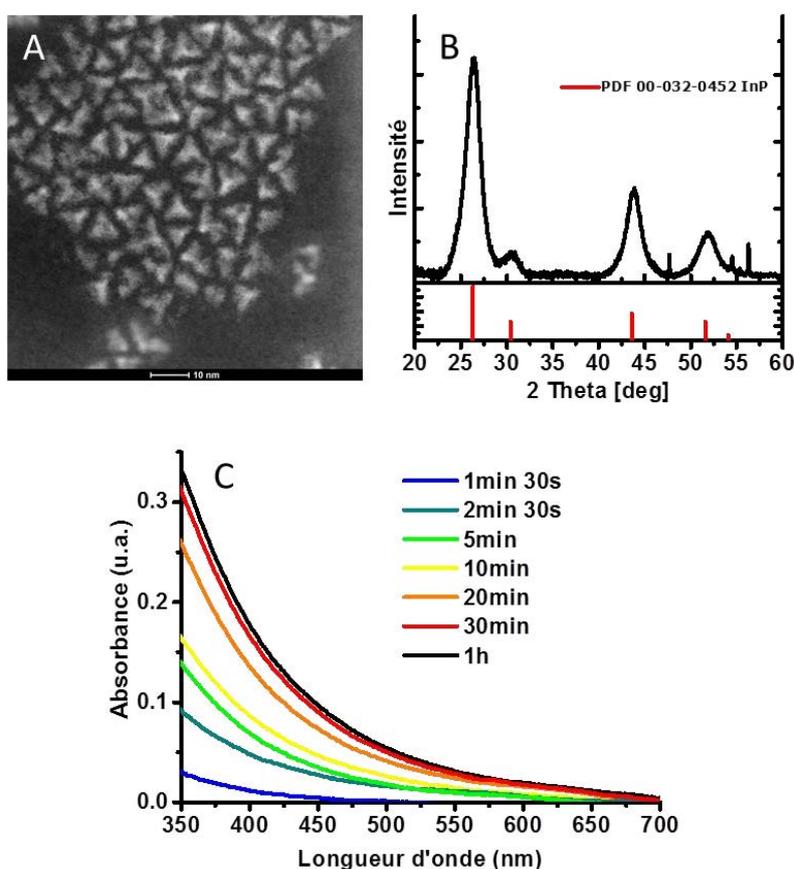
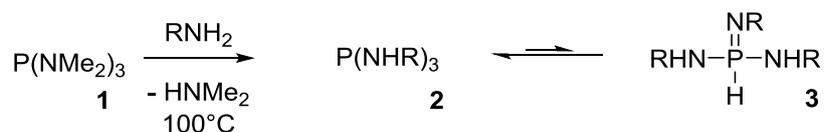


Figure 71. (A) Image de STEM HAADF, (B) diffractogramme des rayons X et (C) spectres d'absorbance d'échantillons à volume constant d'une synthèse de NCx d'InP dans une solution de 10 équivalents d'OLA dans l'ODE.

### b. Le cas des amines primaires aromatiques

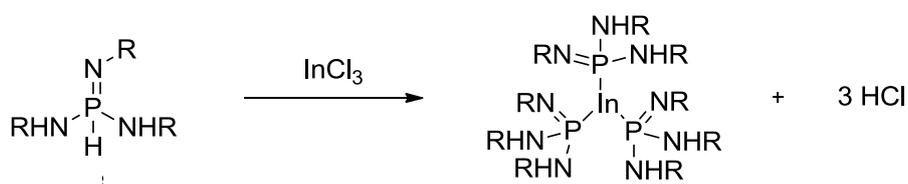
Nous avons étudié l'influence d'autres solvants pour s'assurer que le co-solvant ne pouvait pas, en plus, améliorer la qualité des NCx synthétisés. Si nous revenons au

mécanisme proposé dans le chapitre 3, nous avons vu qu'une étape de transamination permettait de passer de P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> aux espèces **2** et **3** (Schéma 7).



**Schéma 7. Rappel de la formation des espèces 2 et 3 et de l'équilibre tautomérique.**

Après cette étape, nous proposons le passage par l'intermédiaire présenté sur le Schéma 8. L'espèce **3** serait donc l'espèce réactive. L'utilisation d'amine primaire aromatique, suite à la transamination, pourrait favoriser la tautomérisation vers la molécule **3** par délocalisation de la double liaison. Cependant il faut aussi prendre en compte le fait que l'étape de transamination sera moins favorisée avec une amine aromatique qu'avec une amine aliphatique à cause de son caractère moins nucléophile. Nous avons donc étudié l'ajout d'aniline et de 4-vinylaniline, amine primaire aromatique afin de promouvoir l'espèce **3**.



**Schéma 8. Proposition de formation de la première liaison In-P.**

Tout d'abord, l'ajout de 4-vinylaniline (50 % par rapport à l'OLA) n'a pas permis l'obtention de NCx d'InP. Avec l'aniline (50 % par rapport à l'OLA), de petits NCx sont observés mais en concentration très faibles. Plusieurs raisons peuvent expliquer l'absence ou la faible formation de NCx d'InP. Tout d'abord, la tris(anilino)phosphine est un composé peu stable qui peut former un dimère le (RNH)-P-NR-P(HNR) qui pourrait bloquer la suite de la réaction.<sup>142</sup> Ensuite l'espèce **3** n'est peut-être pas l'espèce conduisant à la formation de NCx d'InP. Enfin le caractère moins nucléophile des amines aromatiques par rapport aux amines aliphatiques pourrait aussi expliquer ce faible taux de formation d'InP. Aucun NC n'est obtenu avec la 4-vinylaniline à cause de son caractère encore moins nucléophile que l'aniline. À ce stade-là, nous ne sommes pas capables de discriminer l'une ou l'autre de ces hypothèses. Toujours dans le but de favoriser la formation de NCx d'InP, nous avons remplacé une partie de l'OLA par la TOA.

### c. Le cas de la trioctylamine

Le dégagement d'HCl présenté sur le Schéma 8 pourrait être capté par un excès d'amine comme la TOA<sup>149</sup> et ainsi favoriser la formation de liaisons In-P en déplaçant l'équilibre de la réaction. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons commencé par ajouter une grande quantité de TOA tout en gardant la quantité de solvant constante. Lorsqu'un mélange TOA/OLA (4,4 mL/600 µL, 6 équivalents) est utilisé, les NCx obtenus sont agrégés et présentent une forme non définie comme le montre l'image de MET présentée sur la Figure 72A.

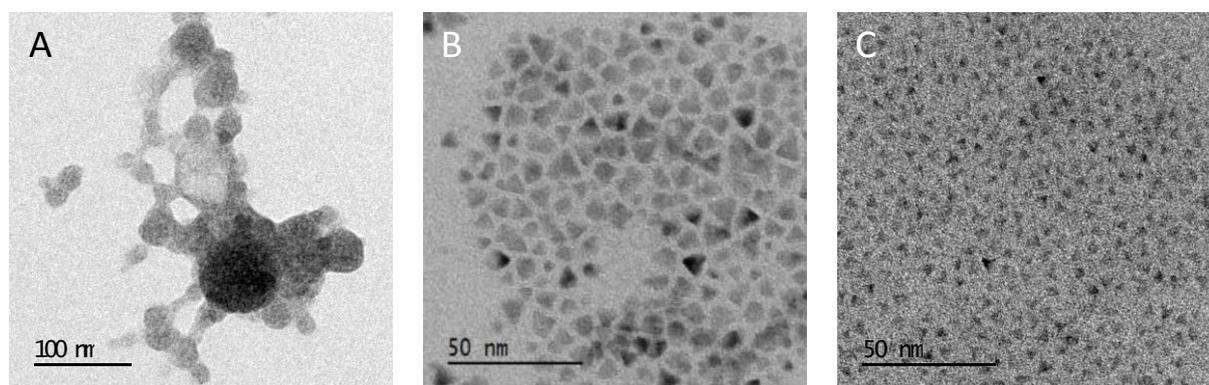


Figure 72. Image de MET de NCx d'InP synthétisés dans un solvant composé de (A) 6 équivalents d'OLA, (B) 50 équivalents d'OLA et (C) 14 équivalents d'OLA.

Lorsque la quantité d'OLA dans le milieu est augmentée à 14 équivalents soit 1,4 mL (respectivement 3,6 mL de TOA), nous observons bien la formation de NCx d'InP dispersés dans le solvant. Les images de MET de la Figure 72B et C présentent des NCx d'InP formés avec 50 équivalents et 14 équivalents d'OLA. Nous observons que les NCx sont plus petits pour 14 équivalents que pour 50 équivalents d'OLA. Cette observation est confirmée par la position du pic excitonique en absorbance sur la Figure 73A. Les spectres d'absorbance montrent de plus que le pic excitonique semble plus étroit pour 14 équivalents d'OLA que pour 50 équivalents. Cet affinement du pic pourrait être expliqué par une meilleure dispersion en taille de l'échantillon même si celle-ci n'est pas directement visible sur les images de MET.

De plus un changement important dans la cinétique de réaction est visible lorsque 14 équivalents d'OLA sont utilisés. Il est à noter que ce comportement cinétique du milieu a été observé jusqu'à 24 équivalents d'OLA soit 2,4 mL. Les différents paramètres cinétiques

<sup>149</sup> Ashrafizadeh, S. N.; Demopoulos, G. P. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1996**, 67 (4), 367-375.

étudiés sont présentés sur les Figure 73B, C et D. Sur la Figure 73B, nous observons que le diamètre des NCx augmente durant la synthèse jusqu'à 3,5 nm après 30 minutes. Le diamètre moyen reste plus faible que pour une synthèse dans l'OLA seule. La concentration en NCx augmente pendant la synthèse pour atteindre un plateau à 90 µM vers 20 minutes de réaction. Le RC augmente pendant toute la réaction pour atteindre 70 % sans former de plateau. Dans ce cas, le mûrissement d'Ostwald des NCx ne semblent pas avoir lieu. Pour le reste de l'étude, la synthèse sera donc réalisée dans un mélange de solvant avec 14 équivalents d'OLA par rapport à l'indium et 3,6 mL de TOA. En effet, ces conditions permettent d'obtenir des NCx d'InP avec un excellent RC et une structure excitonique mieux définie.

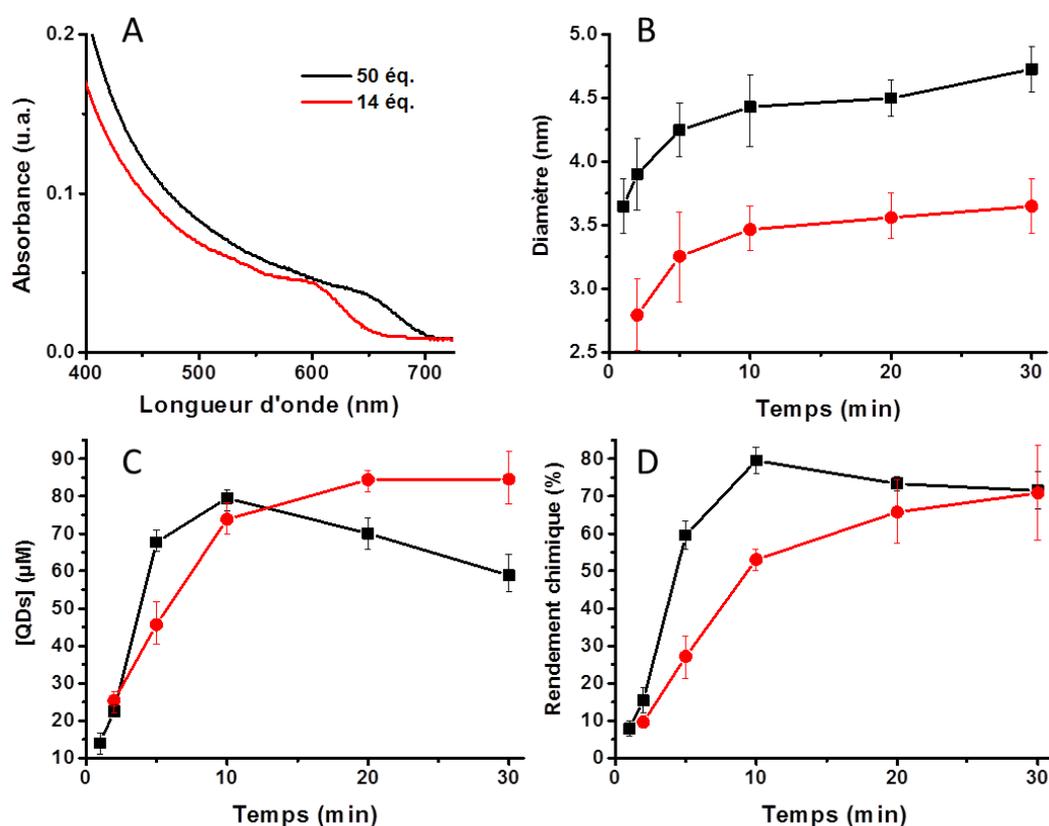


Figure 73. Influence de la quantité d'OLA. (A) Spectre d'absorbance des NCx d'InP synthétisés dans l'OLA seule (en noir, 50 équivalents) et dans la TOA avec 14 équivalents d'OLA (en rouge) à 220 °C. Evolution (B) du diamètre, (C) de la concentration en NCx et (D) du rendement chimique avec le temps pour ces mêmes réactions.

### III. Influence de la température du milieu réactionnel

Dans un second temps, nous avons étudié l'influence de la température sur la formation des NCx. C'est un paramètre clé dans la synthèse de NCx car il influence à la fois la réactivité des précurseurs ainsi que la taille des NCx.<sup>150,117</sup> Nous avons réalisé une étude en faisant varier la température de réaction de 130 °C à 300 °C dans un mélange de solvant OLA/TOA avec 14 équivalents d'OLA par rapport à l'indium (3,6 mL de TOA).

La Figure 74 présente les images de MET et les spectres d'absorbance obtenus pour des synthèses réalisées à différentes températures. Nous pouvons constater que la taille des NCx augmente avec la température pour des temps de réaction identiques. Cependant, la forme excitonique des spectres d'absorbance s'élargit jusqu'à disparaître à 300 °C. Cet élargissement pourrait être attribué à un mauvais confinement des charges dans la nanoparticule. Cependant, la longueur d'onde correspondant à la première transition électronique est trop loin de la bande interdite du matériau massif (925 nm) pour avoir une telle influence. Cette augmentation de la largeur à mi-hauteur du premier pic excitonique pourrait être également attribuée à la large distribution en taille des NCx. Mais au vu des images de MET, les NCx semblent avoir des tailles proches même si les échantillons ne sont pas parfaitement monodisperses.

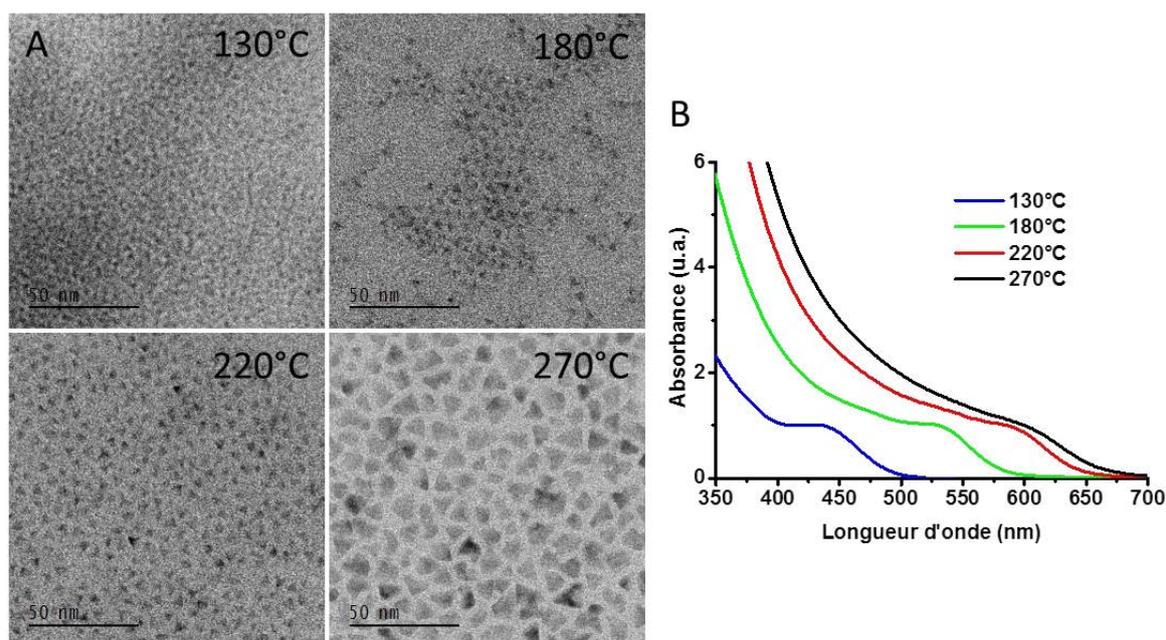


Figure 74. (A) Images de MET et (B) spectres d'absorbance de NCx d'InP synthétisés à différentes températures dans un mélange OLA/TOA avec 14 équivalents d'OLA.

<sup>150</sup> Wang, C.; Jiang, Y.; Chen, L.; Li, S.; Li, G.; Zhang, Z. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *116* (2-3), 388-391.

Nous avons alors réalisé une étude cinétique plus approfondie pour seulement trois températures, 180 °C, 220 °C et 270 °C. Ces températures ont été choisies puisqu'elles nous permettent d'obtenir des NCx facilement observables en MET avec une structure excitonique visible en absorbance. Sur la Figure 75, les spectres d'absorbance et l'évolution des différents paramètres étudiés avec le temps sont présentés pour chaque température.

À 180 °C, le diamètre, la concentration en NCx et le RC augmentent quasi-constamment durant toute la réaction. Ce comportement correspond à une mauvaise séparation des étapes de nucléation et de croissance. Ainsi, nous pouvons supposer qu'il y a croissance de certaines particules alors qu'une nucléation de nouvelles nanoparticules a lieu. Ce phénomène peut engendrer une dispersion en taille importante de l'échantillon.

À 270 °C, la cinétique de formation des NCx d'InP est très différente. Le diamètre des NCx est plus important qu'à 180 °C (5 nm contre 3,1 nm) et augmente pendant les dix premières minutes pour ensuite se stabiliser. La concentration en NCx et le RC augmentent tous deux très rapidement après l'injection de P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> pour ensuite diminuer après cinq minutes de réaction. A cette haute température et malgré l'ajout d'un co-solvant moins coordinant, nous observons une dissolution des NCx. Cette dissolution est différente d'un mûrissement d'Ostwald car le diamètre moyen des NCx n'augmente pas comme dans le cas du mûrissement. Il s'agirait d'une véritable dissolution où les NCx dissouts ne se redéposent pas pour permettre la croissance des plus gros NCx. La diminution du RC semble confirmer cette hypothèse.

À 220 °C, le diamètre des NCx augmente durant toute la synthèse et est légèrement plus élevé que pour des réactions à 180 °C (3,5 nm contre 3,1 nm). La concentration en NCx augmente pendant la synthèse pour atteindre un plateau à 90 µM vers 20 minutes de réaction. Le RC augmente pendant toute la réaction jusqu'à atteindre 70 %. À cette température il n'y a donc pas de dissolution et les étapes de nucléation et de croissance sont mieux séparées qu'à 180 °C. Dans les dix premières minutes, nous observons une augmentation de la concentration en NCx ainsi qu'une croissance des NCx. Dans ce cas les étapes de nucléation et de croissance ne sont pas séparées. Après ces dix premières minutes, la concentration en QDs augmente moins fortement de même que la taille des objets. Nous pouvons attribuer cette phase à une phase de croissance sans nucléation parallèle. Il semble donc qu'à 220 °C, les étapes de nucléation et de croissance soient mieux séparées qu'à 180 °C en évitant la dissolution observée à 270 °C.

Pour le reste de notre étude, nous avons travaillé à 220 °C. Même si les étapes de nucléation et croissance semblent simultanée au début de la réaction, par la suite une meilleure séparation des étapes de nucléation et de croissance permet d'obtenir un bon RC ainsi qu'une bonne dispersion en taille des NCx.

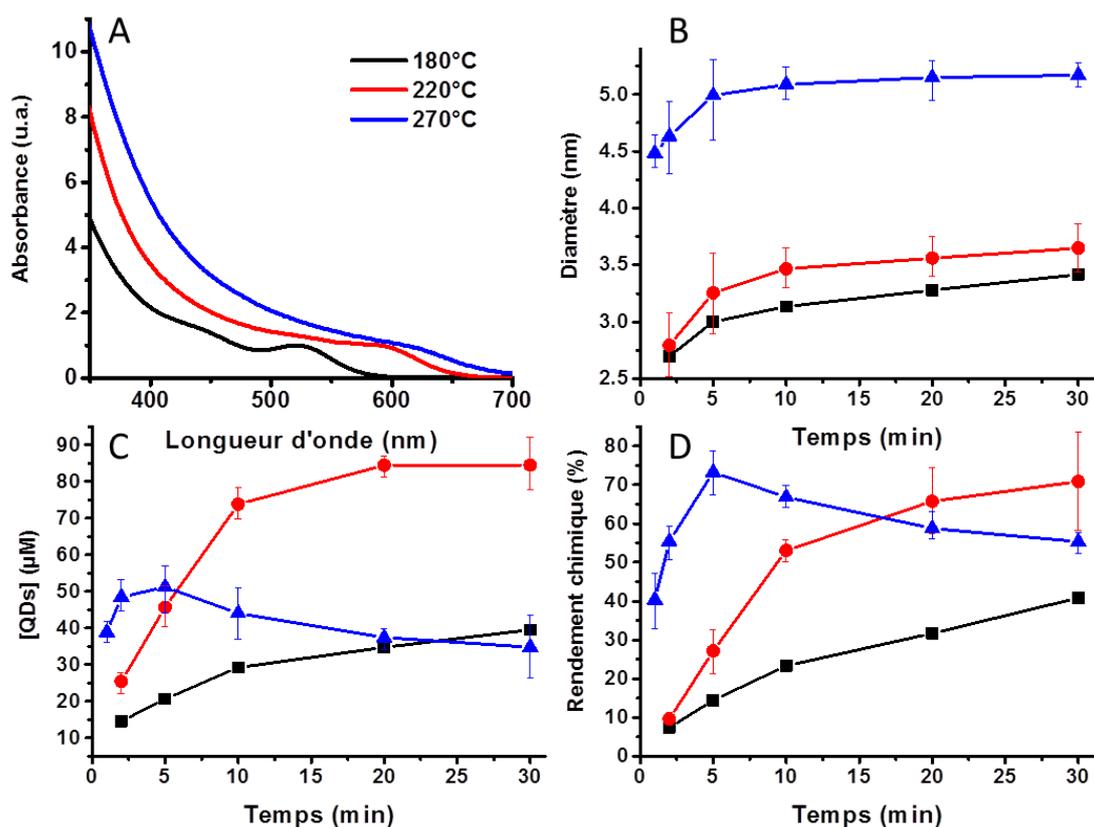


Figure 75. Influence de la température. (A) Spectre d'absorbance des NCx d'InP synthétisés à 180 °C (en noir), à 220 °C (en rouge) et à 270 °C (en bleu). Evolution (B) du diamètre, (C) de la concentration en NCx et (D) du rendement chimique en fonction du temps pour ces mêmes réactions.

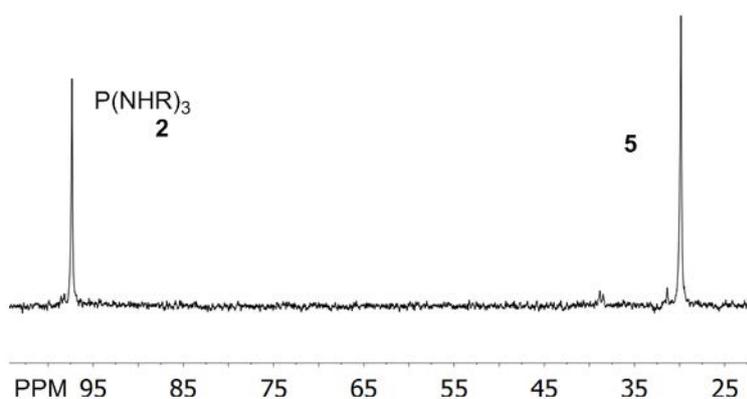
## IV. Vers une compréhension du mécanisme réactionnel

### 1. Caractérisation des espèces en solution

Le mécanisme de formation des NCx d'InP semble complexe et sensible au changement d'environnement au vu des études cinétiques réalisées ci-dessus. Nous avons décidé d'explorer plus finement les mécanismes réactionnels mis en jeu afin de mieux contrôler la réaction et d'obtenir des NCx de meilleure qualité. Dans cette partie, pour simplifier la compréhension des mécanismes, aucun sel de zinc n'a été ajouté (en

comparaison au protocole du chapitre 3 où il est présent) pour simplifier les analyses et leurs interprétations. De même l'OLA seule a été utilisée comme solvant.

Dans le Chapitre 3, nous avons montré que sans la présence de précurseur d'indium, une transamination entre P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> et l'OLA avait lieu (Figure 51C du chapitre 3) formant les espèces **2**, **3**, **4** et **4'**. Nous avons souhaité vérifier que la transamination avait lieu même avec la présence d'InCl<sub>3</sub>. Le mélange en équilibre entre les espèces **2** et **3** est préformé dans un tube RMN sous atmosphère inerte sans air ni oxygène en présence d'InCl<sub>3</sub>. La solution contenant l'aminophosphine et l'OLA est placée à 80 °C pendant 12 heures en présence d'InCl<sub>3</sub> puis placée à 180 °C pour 30 minutes. A 80 °C, les espèces **2** et **3** ne semblent pas réagir et aucun changement n'est observé ni dans le déplacement chimique, ni dans la structure des pics correspondant à ces deux espèces. La solution commence à se colorer à 180 °C indiquant la formation de NCx d'InP. En même temps que la conversion des espèces **2** et **3**, une nouvelle résonance en RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} est observée. Elle présente un déplacement chimique à 30 ppm sous forme d'un singulet en RMN <sup>31</sup>P (couplée <sup>1</sup>H) (Figure 76), signe qu'aucune liaison P-H n'est présente sur cette nouvelle molécule. Cette nouvelle espèce sera notée espèce **5**. Lorsque InCl<sub>3</sub> est ajouté dans le milieu, une transamination entre P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> et l'OLA a bien lieu avant la formation des NCx d'InP et la formation de l'espèce **5**.



**Figure 76. Spectre de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} enregistré lors de la formation de NCx d'InP. 2 :  $\delta = 98$  ppm (s); 5 :  $\delta = 30$  ppm (s).**

Une analyse par MALDI-TOF confirme la formation d'une nouvelle espèce avec un m/z de 1096 g/mol dans l'OLA (Figure 77A). Cette valeur est en bon accord avec une espèce de formule chimique P(NHR)<sub>4</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> avec R = C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>, OLA. De même que pour les espèces **2**, **3**, **4** et **4'** dans le Chapitre 3, la spectroscopie MALDI-TOF a aussi été réalisée dans l'HDA pour éviter les fragmentations et les ionisations non désirées (Figure 77B). Ces données nous

permettent de proposer l'espèce **5** qui est une base phosphazène protonée (ou iminophosphorane protoné). Cette espèce présente une double liaison entre l'atome de phosphore et un atome d'azote avec l'atome phosphore au degré d'oxydation de (+V).<sup>151</sup>

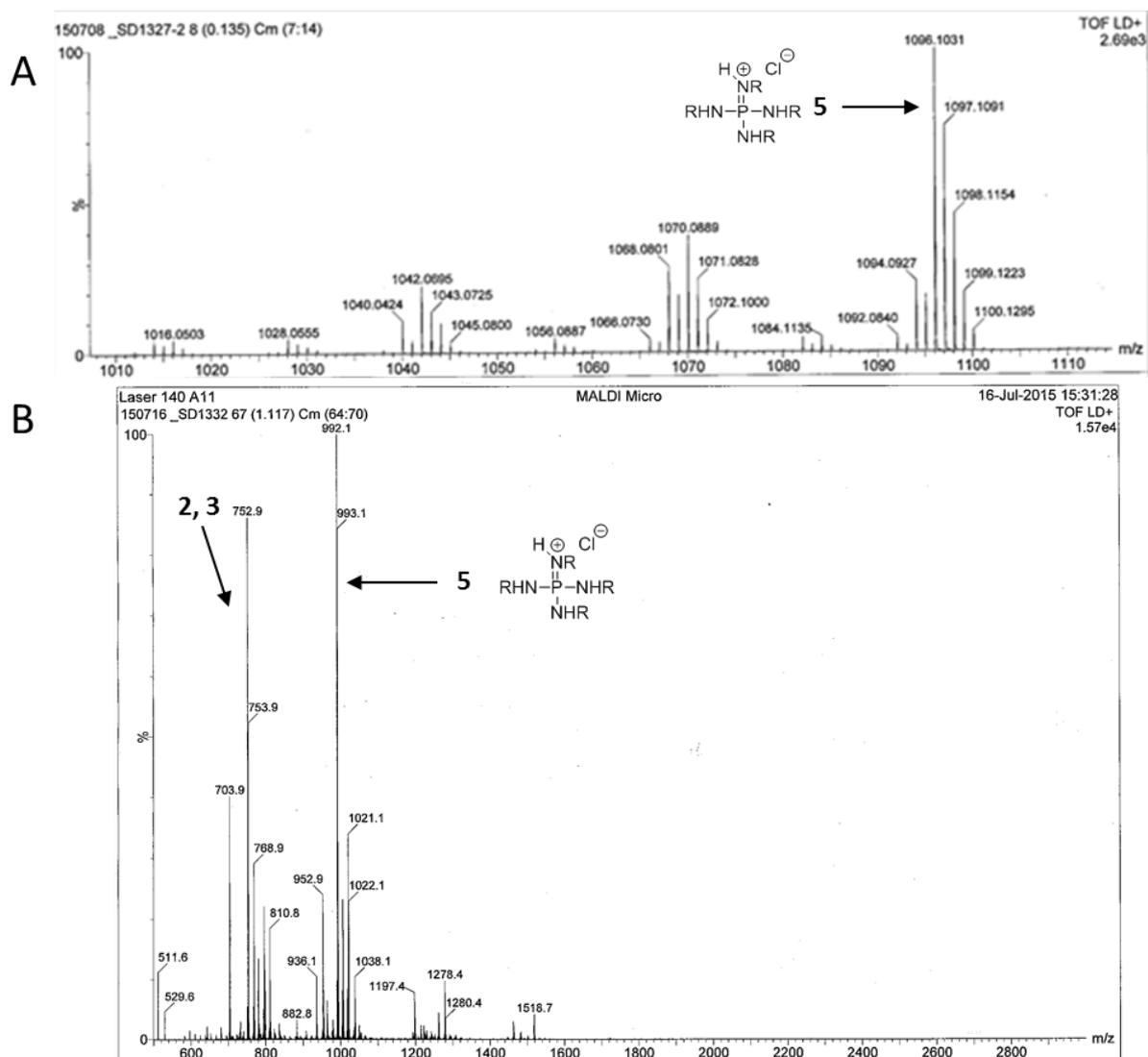


Figure 77. (A) Spectre de MALDI-TOF réalisé dans l'OLA et (B) Spectre de masse MALDI-TOF réalisé dans l'HDA. Les valeurs attendues pour l'espèce **5** sont dans l'OLA de 1097 g/mol et de 993 g/mol dans l'HDA.

Nous avons vu dans le chapitre 2 que P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> pouvait être remplacé par une autre aminophosphine, la tris(pyrrolidino)phosphine. Cependant, l'étape de transamination est moins favorable dans ce cas car la pyrrolidine s'évapore à 87 °C. Nous avons observé un RC

<sup>151</sup> Schwesinger, R.; Willaredt, J.; Schlemper, H.; Keller, M.; Schmitt, D.; Fritz, H. *Chem. Ber.* **1994**, *127* (12), 2435-2454.

et une concentration finale en InP plus faibles qu'avec P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. L'échange entre les groupements pyrrolidine et l'amine étant moins rapide, la réaction est donc ralentie. Le groupement lié au phosphore a donc une importance sur la cinétique de la réaction de formation des NCx d'InP.

## 2. Formation de la première liaison In-P

InCl<sub>3</sub> étant un acide fort de Lewis, il réagira avec la plus forte base de Lewis présente dans le milieu. Les espèces **2** et **3** apparaissent comme de moins bons ligands que l'OLA puisqu'on les observe toujours en solution par RMN lors de la formation des NCx d'InP. Afin de compléter sa sphère de coordination, l'indium peut être penta-coordiné (comme dans InCl<sub>3</sub>(RNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), hexa-coordiné (comme dans InCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>) ou hepta-coordiné (comme dans InCl<sub>3</sub>(R<sub>3</sub>N)<sub>3-4</sub>).<sup>152,153,154,155,156,157</sup>

Des modélisations et calculs de DFT ont été réalisés afin de confirmer nos hypothèses et observations. Les détails de ces calculs sont présentés en annexe. Les longues chaînes alkyles des amines et des phosphines ont été modélisées par le fragment CH<sub>3</sub>, électroniquement équivalent. Tout d'abord, nous avons étudié le degré de coordination de l'indium du complexe InCl<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> afin de déterminer s'il est penta, hexa ou hepta-coordiné. Premièrement, le complexe hexa-coordiné est plus stable que le penta-coordiné (2,5 kcal/mol plus bas). Comme le complexe InCl<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>R)<sub>4</sub> est légèrement plus stable que InCl<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>R)<sub>3</sub> et une molécule d'amine libre (ΔG = -1,5 kcal/mol), la quatrième molécule d'amine est localisée en dehors de la sphère de coordination de l'indium. Il apparaît qu'une liaison hydrogène entre deux molécules d'amines est plus forte que le coût entropique de l'addition d'une autre molécule d'amine sur le complexe.

Dans notre cas, nous proposons que l'indium soit hexa-coordiné en présence d'amine avec trois atomes de chlore (ligands X) et trois molécules d'OLA (ligands L) : InCl<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>R)<sub>3</sub>. Ainsi pour former la première liaison In-P, il y aura nécessairement un déplacement d'une

<sup>152</sup> Whitlow, S. H.; Gabe, E. J. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1975**, 31 (10), 2534-2536.

<sup>153</sup> Jarv, T.; Bulmer, J. T.; Irish, D. E. *J. Phys. Chem.* **1977**, 81 (7), 649-565.

<sup>154</sup> Jeffs, S. E.; Small, R. W. H.; Worrall, I. J. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1984**, 40 (8), 1329-1331.

<sup>155</sup> Abram, S.; Maichle-Mössner, C.; Abram, U. *Polyhedron* **1997**, 16 (13), 2183-2191.

<sup>156</sup> Green, M.; Norager, S.; Moriarty, P.; Motevalli, M.; O'Brien, P. *J. Mater. Chem.* **2000**, 10 (8), 1939-1943.

<sup>157</sup> Butcher, R. J.; George, C.; Muratore, N.; Purdy, A. P. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2003**, 59 (12), 1107-1109.

amine de la sphère de solvation de la molécule de phosphore. Cette géométrie sera conservée pour la suite des calculs.

Lorsqu'une molécule de P(NHR)<sub>3</sub> entre dans la sphère de coordination du complexe d'indium pour remplacer une molécule d'amine, nous avons envisagé quatre voies différentes à partir des espèces **2** et **3** (Schéma 9). La première voie est la coordination du phosphore sur l'indium via l'espèce **2** (composé **A<sub>I</sub>**), la deuxième est la coordination de l'azote sur l'indium via l'espèce **2** (composé **A<sub>II</sub>**) et la troisième est la coordination de l'azote sur l'indium via l'espèce **3** (composés **A<sub>III</sub>** et **A<sub>IV</sub>**). Le plus favorable de ces quatre isomères est le composé **A<sub>I</sub>** suivi du composé **A<sub>II</sub>** (+5,3 kcal/mol), du composé **A<sub>III</sub>** (+7,8 kcal/mol) et du composé **A<sub>IV</sub>** (+15,3 kcal/mol). La coordination du phosphore sur l'indium pour former le complexe **A<sub>I</sub>** est une réaction endergonique à savoir qu'il faut apporter de l'énergie pour que la réaction se réalise ( $\Delta G = +4,8$  kcal/mol par rapport à InCl<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>R)<sub>3</sub>). Cependant InCl<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>R)<sub>3</sub> et le complexe **A<sub>I</sub>** sont assez proches en énergie pour permettre sa formation (la constante d'équilibre est de  $4,8 \cdot 10^{-3}$  à 180 °C) pendant la réaction qui est réalisée entre 180 °C et 270 °C. Par contre, la présence des complexes **A<sub>II</sub>** et **A<sub>III</sub>** est beaucoup plus faible (les constantes d'équilibre sont de  $1,3 \cdot 10^{-5}$  et  $8,3 \cdot 10^{-7}$  respectivement à 180 °C). Ces deux complexes ne participeraient donc pas à la réaction mais seront tout de même présentés dans le schéma réactionnel pour plus de clarté.

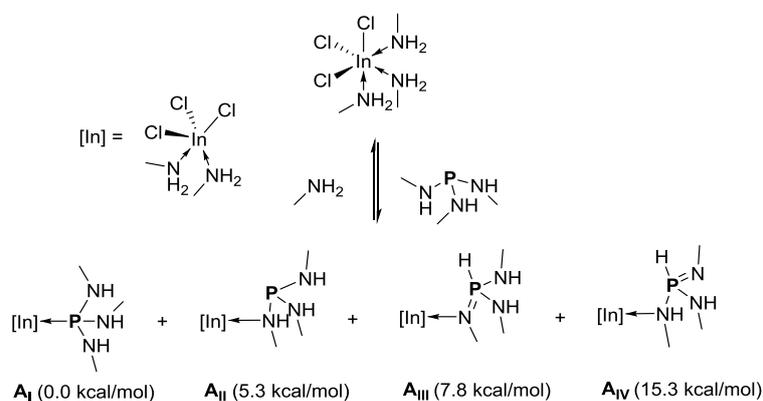


Schéma 9. Structure des espèces intermédiaires envisagées et calculées par DFT pour la formation de la première liaison In-P.

La caractérisation des produits **2**, **3** et **5** ainsi que les calculs DFT nous permettent de proposer une voie de formation de la liaison P-In (Schéma 10). La première étape est la coordination de l'aminophosphine **2** sur le complexe InCl<sub>3</sub>-OLA pour former les intermédiaires **A<sub>1</sub>**, **A<sub>2</sub>** et **A<sub>3</sub>** à l'équilibre. Cette réaction est endergonique et nécessite donc

que le mélange soit chauffé. La deuxième étape est une réaction acido-basique entre le groupement P(NHR) coordonné à A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> ou la fonction PH sur A<sub>3</sub> avec une amine. Cette réaction permet la formation de l'intermédiaire B et du sel d'ammonium RNH<sub>3</sub>Cl. Nous pouvons observer sur le Schéma 10 que les trois intermédiaires A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub> forment la même espèce intermédiaire B avec différentes structures de résonances. La troisième étape implique une réaction d'oxydoréduction qui génère l'espèce D avec un phosphore au degré d'oxydation (+V) ainsi que le fragment C « (RNH)<sub>2</sub>P-InCl<sub>2</sub> ». Le composé D est une base forte connue présentant un pKa ~30 qui peut facilement déprotoner le sel d'ammonium RNH<sub>3</sub>Cl.<sup>151</sup> Cette déprotonation conduit à l'espèce 5 observée en RMN ainsi qu'à une molécule RNH<sub>2</sub>.

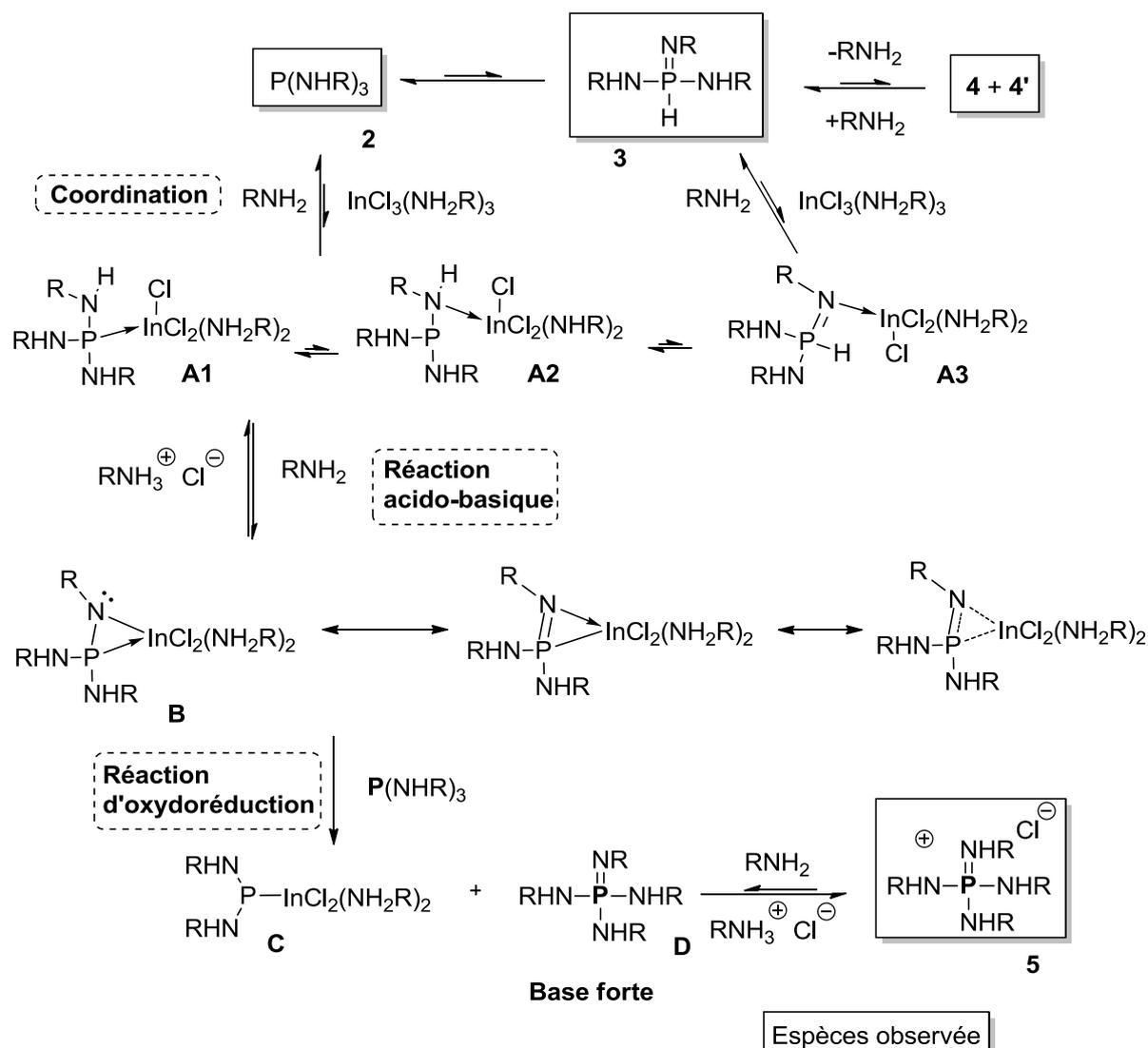


Schéma 10. Chemins réactionnels possibles pour la formation de la première liaison In-P.

### 3. Hypothèses sur la suite du mécanisme

Après avoir formé l'espèce C, les autres liaisons In-P font probablement intervenir les mêmes réactions acido-basiques et d'oxydo-réduction. Deux voies de réaction peuvent être envisagées, l'une régie par des réactions de condensation sur le centre de phosphore pour former le groupement « In<sub>3</sub>P » (Mécanisme 1 sur le Schéma 11). L'autre voie de réaction est régie par des réactions au niveau de l'indium pour former le groupement « InP<sub>3</sub> » (Mécanisme 2 sur le Schéma 11). Comme nous n'observons que les produits de départ et les produits finaux des réactions de condensation, nous pouvons supposer que l'étape déterminante est celle qui conduit à l'intermédiaire C et que les autres étapes nécessitent des énergies d'activation égales ou plus faibles.

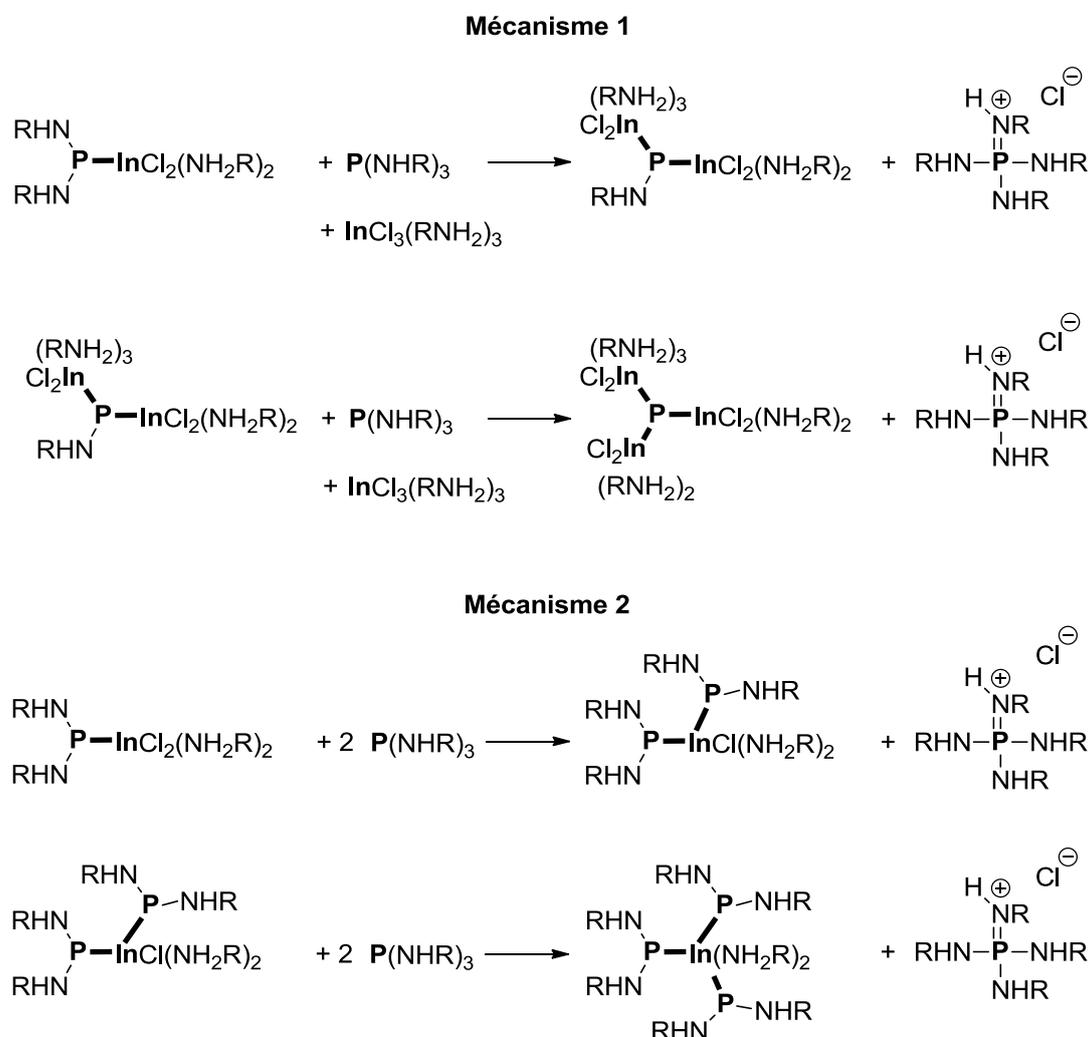


Schéma 11. Mécanismes proposés pour la formation des liaisons In-P.

Pour conclure sur le rôle de l'OLA, dans le mécanisme que nous proposons, elle joue un rôle différent de celui proposé par Song *et al.*<sup>104</sup> L'OLA est à la fois le solvant, le ligand mais permet aussi la conversion de P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> en espèce active **2**. Elle permet aussi la réaction acido-basique et la formation de la première liaison In-P via sa coordination avec InCl<sub>3</sub>. Dans le chapitre 3 (paragraphe I.1.b.), nous avons montré que la réaction dans une amine tertiaire ne permettait pas l'obtention de NCx d'InP. Grâce à une analyse par spectroscopie RMN <sup>31</sup>P d'un mélange composé de TOA, InCl<sub>3</sub> et P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, nous avons confirmé qu'il n'y avait pas de réaction. En effet, le signal correspondant à P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> n'est pas altéré même après 2 heures à 180 °C comme nous pouvons l'observer sur la Figure 78.

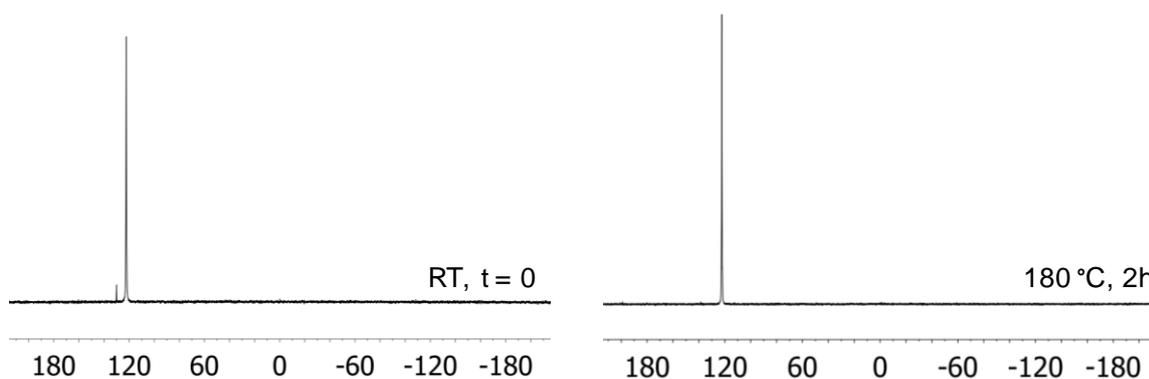


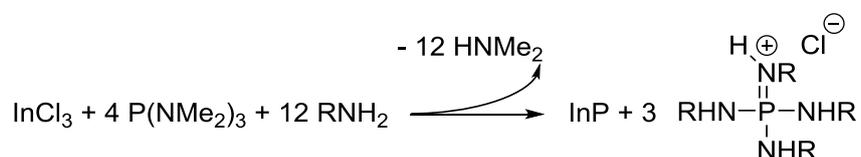
Figure 78. Spectre de RMN <sup>31</sup>P d'un mélange avec InCl<sub>3</sub>, TOA et P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> avant et après chauffage à 180 °C pendant 2h.

Du point de vue mécanistique, l'étude montre bien que la formation des NCx d'InP se comporte d'une manière bien différente de la synthèse plus classique avec P(TMS)<sub>3</sub> et des carboxylates d'indium. En effet, alors que dans le cas de P(TMS)<sub>3</sub> le précurseur se retrouve rapidement en défaut,<sup>120,121,118</sup> avec P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> l'espèce active **2** est présente pendant toute la réaction. La séparation entre les étapes de nucléation et croissance est donc possible ou du moins améliorée suivant les paramètres réactionnels choisis comme nous l'avons montré lors de l'étude cinétique.

Toujours dans une volonté d'optimiser la formation des NCx d'InP, nous avons essayé de préformer l'espèce active **2** afin d'éviter toute réaction secondaire. Pour former directement P(NHR)<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub> est ajouté au goutte à goutte et à -10 °C sur l'OLA en présence de diéthyléther sous atmosphère contrôlée. Une fois le précurseur obtenu, celui-ci est injecté

classiquement sur le mélange InCl<sub>3</sub> et amines primaires. Malgré différentes tentatives en changeant les conditions expérimentales, nous ne sommes pas en mesure d'obtenir des NCx d'InP. Ce résultat peut s'expliquer de plusieurs manières. Premièrement nous n'avons pas pu vérifier l'obtention de P(NHR)<sub>3</sub> car il semble peu stable et difficilement isolable. La réaction est réalisée dans le diéther anhydre qui est une espèce hydrophile qui pourrait capter des traces d'eau qui empêcheraient la formation de P(NHR)<sub>3</sub>. De plus, les équipes de Walsh et Migaud ont montré qu'il était difficile d'obtenir le produit complètement échangé dans les solvants tels que le diéther ou l'hexane.<sup>158,136</sup> En effet un mélange de chloroaminophosphines est le plus souvent obtenu avec des produits plus ou moins substitués suivant le rapport entre PCl<sub>3</sub> et l'amine primaire. Enfin, la présence en grande quantité de sels d'ammonium RNH<sub>3</sub>Cl, produits secondaires de la réaction de PCl<sub>3</sub> avec l'amine, pourraient empêcher la réaction de formation des NCx d'InP en rendant le milieu réactionnel plus acide.

Grâce à la caractérisation des différentes espèces et à la détermination d'un chemin réactionnel, nous sommes donc capables de proposer une équation bilan de la réaction entre InCl<sub>3</sub> et P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> avec une stœchiométrie bien connue. Comme présenté sur le Schéma 12, quatre équivalents d'aminophosphine réagissent avec un équivalent de chlorure d'indium dans douze équivalents minimum d'amine primaire (ici l'OLA) pour former trois équivalents de base phosphazène protonée et un cluster d'InP. Si l'on regarde les degrés d'oxydation du phosphore, en partant d'une espèce au degré d'oxydation (+III), trois équivalents d'espèces au degré d'oxydation (+V) ont été formés pour une espèce au degré d'oxydation (-III). La formation de l'espèce **5** et des NCx d'InP montre que le phosphore jouerait à la fois le rôle de source de phosphore mais aussi de réducteur.



**Schéma 12 .Equation bilan de la réaction entre InCl<sub>3</sub> et P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> dans une amine primaire pour former des NCx d'InP.**

<sup>158</sup> Burford, N.; Cameron, T. S.; Conroy, K. D.; Ellis, B.; Macdonald, C. L.; Ovans, R.; Phillips, A. D.; Ragogna, P. J.; Walsh, D. *Can. J. Chem.* **2002**, *80* (11), 1404-1409.

#### 4. Comparaison de notre mécanisme avec la littérature

En mars 2016, Tessier *et al.* ont proposé une étude du mécanisme réactionnel entre InCl<sub>3</sub> et une aminophosphine.<sup>159</sup> Malgré des réactifs de départ et une stœchiométrie finale similaire, les mécanismes proposés diffèrent fortement. De plus, nous pouvons noter leurs grandes barres d'erreurs sur les calculs des RC ( $\pm 25\%$ ). Cette large barre d'erreur est certainement due à l'absence de purification de leurs échantillons avant la mesure d'absorbance (présence de produits secondaires absorbants) ainsi qu'à la méthode de calcul employée. Si nous nous intéressons au mécanisme, à proprement parler, aucune coordination de l'amine sur InCl<sub>3</sub> n'est jamais envisagée.

De plus lors de l'assignation des déplacements chimiques en RMN, le pic à 111 ppm est proposé comme correspondant à l'espèce **2** et celui à 98 ppm à l'espèce P(NHR)<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>) car ils sont présents pendant toute la réaction. Cette hypothèse est contradictoire avec nos observations qui montrent qu'avec une faible quantité d'amine le produit **4** correspondant au déplacement chimique à 111 ppm est présent en grande quantité. Nous proposons que dans leurs conditions de synthèse, le produit ponté **4** apparaît à cause de la grande quantité de chlorure de zinc. En effet, les sels de zinc sont des acides de Lewis qui peuvent coordonner les molécules d'amines et modifier l'équilibre entre les produits **2**, **3**, **4** et **4'**.

De plus, ils proposent un premier adduit, InCl<sub>3</sub>-P(NHR)<sub>3</sub>, écrit sous la forme d'un composé zwitterionique où le centre phosphore est cationique alors que le centre indium possède une charge négative. A l'étape suivante, l'espèce cationique favorise une attaque nucléophile de l'atome de phosphore d'une seconde phosphine sur l'atome d'azote de la phosphine coordonnée par l'indium. Cependant, ce raisonnement est basé sur une mauvaise représentation de ce qu'est une liaison dative et les structures de résonance. En effet, en chimie de coordination, l'interaction entre un donneur de deux électrons (ligands neutre, base de Lewis) et un centre métallique (acide de Lewis) est communément représentée par une flèche et non une liaison purement covalente ou ionique. Afin d'illustrer ces propos, nous avons réalisé une analyse de population naturelle (APN) sur la phosphine, les ligands amines, InCl<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ainsi que les complexes **A<sub>I</sub>** et **A<sub>II</sub>** (Figure 79). Dans l'APN, les électrons sont répartis sur les orbitales naturelles atomiques (ONA). Suivant l'occupation de ces ONA, nous pouvons obtenir différents types d'occupation des orbitales naturelles de liaisons (ONL) qui

<sup>159</sup> Tessier, M. D.; De Nolf, K.; Dupont, D.; Sinnaeve, D.; De Roo, J.; Hens, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (18), 5923-5929.

représentent la distribution électronique entre les atomes. Elles peuvent être doublement occupées (paires libres sur l'atome), simplement occupées (possibilité d'établir des liaisons covalentes) ou non occupées (orbitales vacantes). Tout d'abord à cause de la grande différence d'électronégativité, les charges sur le phosphore et l'azote dans le ligand phosphine sont importantes (+1,30 et -1,02 respectivement). Lorsque le ligand se coordine à InCl<sub>3</sub>, les charges changent à cause du transfert d'électron mais pas de façon significative. Par exemple la charge du phosphore augmente de 1,30 à 1,39 pour A<sub>I</sub>. Enfin, et à la différence de ce que proposent, Tessier *et al.* dans leurs travaux, les charges de l'indium et du phosphore sont toutes deux positives (+1,52 et +1,39).

|       |       |           |                          |       |       |
|-------|-------|-----------|--------------------------|-------|-------|
| qIn   | +1.65 | +1.52     | +1.62                    |       |       |
| qN    | -0.97 | -0.96     | -0.97                    |       | -0.90 |
| qN(P) |       | -1.03     | -1.07 (N1)<br>-1.02 (N2) | -1.02 |       |
| qP    |       | +1.39     | +1.31                    | +1.30 |       |
| qCl   | -0.65 | -0.65 av. | -0.65 av.                |       |       |

Figure 79. Charges des orbitales naturelles de liaisons.

Nous proposons donc que le mécanisme de formation des NCx d'InP formés à base d'aminophosphine nécessite la présence d'un groupement NH qui permet un transfert de charge et une hyper-valence du phosphore. Ainsi l'oxydation de P(+III) en P(+V) est rendue possible et la présence de ce groupement NH permet le transfert des groupements NR du fragment In-P vers une phosphine P(NHR)<sub>3</sub>. L'utilisation des phosphines comme agent réducteur a été fortement rapporté dans la littérature notamment pour les réactions de désulfurisation.<sup>160,161,162</sup>

Afin de vérifier la stœchiométrie proposée pour le précurseur de phosphore dans nos conditions de synthèse, nous avons étudié l'influence du rapport phosphore/indium sur la cinétique de la formation des NCx d'InP.

<sup>160</sup> Harpp, D. N.; Orwig, B. A. *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 2691-2694.

<sup>161</sup> Harpp, D. N.; Ash, D. K.; Smith, R. A. *J. Org. Chem.* **1980**, *45* (25), 5155-5160.

<sup>162</sup> Gorla, F.; Venanzi, L. M.; Albinati, A. *Organometallics* **1994**, *13* (1), 43-54.

## V. Influence du rapport phosphore : indium

Suite à l'étude mécanistique, nous avons étudié, d'un point de vue cinétique, le rapport entre l'indium et le phosphore afin de vérifier la stœchiométrie proposée. Toutes les réactions dans cette partie ont été réalisées à 220 °C dans un mélange de solvants OLA (14 équivalents, 1,4 mL) et TOA (3,6 mL). Sur la Figure 80 sont représentés les spectres d'absorbance des NCx d'InP synthétisés avec différents rapport P:In. De même l'évolution au cours du temps de réaction du diamètre des NCx, de leur concentration et du RC de la réaction pour des rapports P:In de 2:1, 4:1 et 5:1 sont représentés sur cette même figure. En observant les courbes, nous pouvons remarquer que la quantité de phosphore a une forte influence sur les différents paramètres étudiés et les tendances d'évolution ne semblent pas suivre un ordre simple.

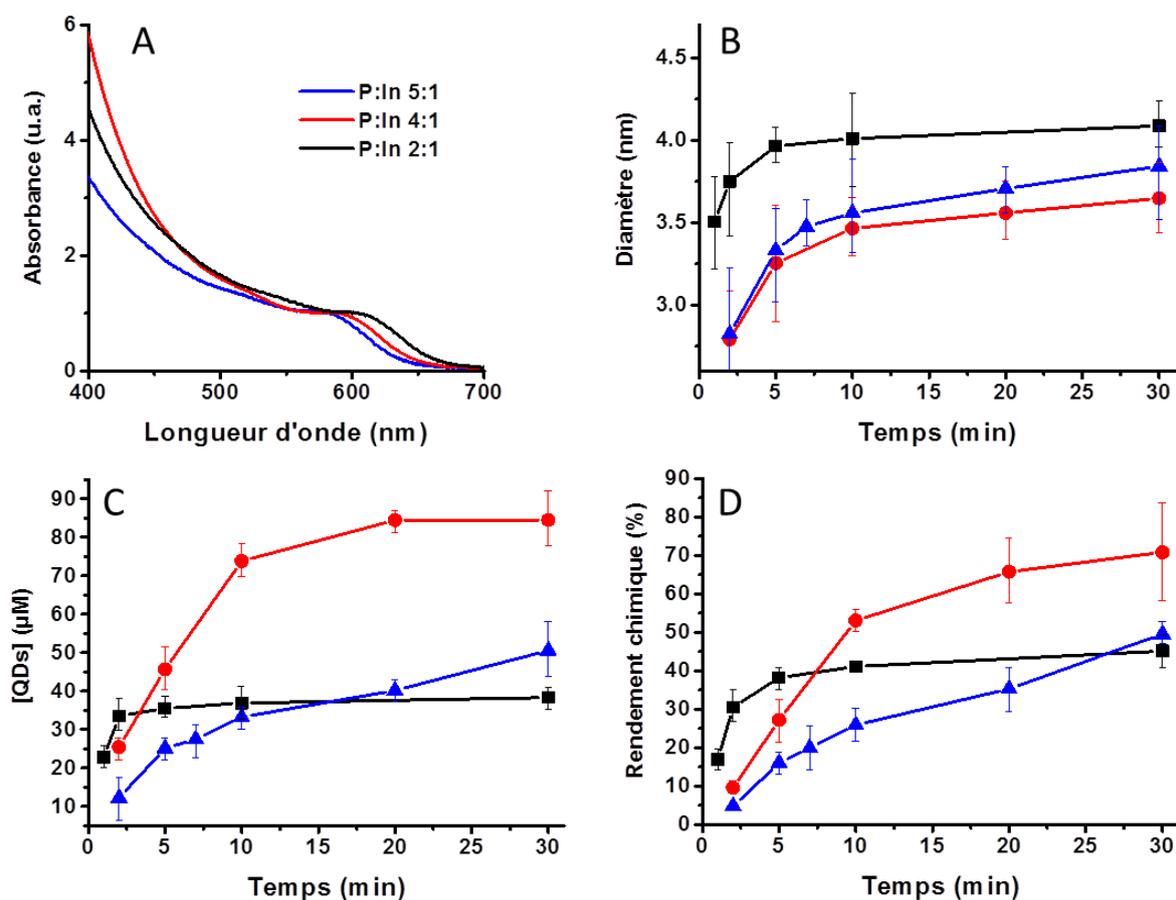


Figure 80. Influence du rapport P:In. (A) Spectre d'absorbance de NCx d'InP synthétisés avec différents rapport P:In à 220 °C. Evolution (B) du diamètre, (C) de la concentration en NCx et (D) du rendement chimique avec le temps de ces mêmes réactions.

Tout d'abord, pour tous les rapports P:In, le diamètre augmente rapidement pendant les 5 premières minutes puis continue à augmenter mais avec une cinétique beaucoup plus lente. Le diamètre le plus important est obtenu pour le rapport 2:1 (autour de 4 nm) et le plus petit pour le rapport 4:1 (autour de 3,5 nm). Sur la Figure 80C, nous remarquons que la concentration en NCx est plus importante pour un rapport 4:1 et qu'elle est à peu près équivalente pour les rapports 2:1 et 5:1. En ce qui concerne l'évolution du RC en fonction du temps pour les différents rapports, le plus haut rendement est obtenu pour le rapport 4:1 avec un RC de 70 %. Pour les deux autres rapports P:In, le RC est de 45 et 49 %. Dans la littérature, Tessier *et al.* proposent une synthèse similaire avec un RC pouvant atteindre 80 %.<sup>108</sup> Selon leur protocole, ils ne purifient pas leurs échantillons avant de mesurer leur absorbance. Lorsque nous suivons ce protocole et leur méthode de calcul, nous obtenons des RC au-delà de 100 %. Cette grande différence observée vient certainement de l'étape de lavage qui est essentielle afin d'éliminer les espèces, notamment phosphorées, absorbant dans le visible.

Si nous regardons de plus près la cinétique initiale des différentes synthèses notamment au niveau de la concentration en NCx et du RC (Figure 80B et C), nous remarquons une grande différence suivant les rapports P:In. En effet dans les premières minutes de la réaction, la cinétique semble beaucoup plus rapide pour le rapport 2:1 que pour les deux autres. Cette cinétique initiale de réaction diminue lorsque le rapport P:In augmente. D'après la Figure 51C du chapitre 3, nous pouvons en déduire que lorsqu'il y a peu de phosphore par rapport à la quantité d'OLA (typiquement le rapport 2:1), l'étape qui permet de passer de l'espèce **1** à l'espèce **2** est très favorable. Par la suite il y a trop peu de phosphore par rapport à l'indium pour arriver à un RC de 100 % et convertir tout l'indium présent en NCx d'InP. Lorsque la quantité de phosphore est importante par rapport à l'OLA (typiquement le rapport 5:1), la formation des espèces pontées **4** et **4'** est favorisée. D'après le mécanisme que nous proposons sur le Schéma 10, ces espèces ne sont pas les espèces réactives. De plus ces espèces peuvent piéger les molécules d'OLA nécessaires à la réaction et par conséquent réduire la cinétique de réaction. Le rapport 4:1 est donc un bon équilibre puisqu'il y a une quantité suffisante de phosphore par rapport à l'indium pour former des NCx d'InP mais aussi un rapport phosphore:amine adéquat pour former l'espèce réactive **2**.

## VI. Conditions optimisées

La combinaison entre les études cinétiques et moléculaires nous permet de proposer une synthèse optimisée de notre système. Cette synthèse permet d'obtenir des objets de bonne qualité avec un mécanisme de croissance des NCx plus proche du mécanisme de type LaMer que les autres synthèses existantes d'InP. L'injection à 220 °C de 4 équivalents de P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> sur 1 équivalent d'InCl<sub>3</sub> dissout dans un mélange d'OLA (14 équivalents, 1,4 mL) et de TOA (3,6 mL) nous permet d'atteindre un RC de 70 %. Comme présenté sur la Figure 81A, la réaction à 220 °C permet de balayer une grande partie du spectre électromagnétique du visible avec un premier pic excitonique qui varie de 490 nm à 610 nm en fonction du temps de réaction. Cette plage de longueurs d'onde est plus importante que celle atteinte auparavant avec ce même type de précurseur.<sup>108,104</sup> La largeur à mi-hauteur, bon indicateur de la dispersion en taille, est comprise entre 64 et 75 nm ce qui montre une légère polydispersité de l'échantillon. Cependant, sur les images de MET de la Figure 81B et C, l'échantillon semble présenter une dispersion en taille correcte et proche de celle obtenue avec des synthèses à base de P(TMS)<sub>3</sub>.<sup>122</sup>

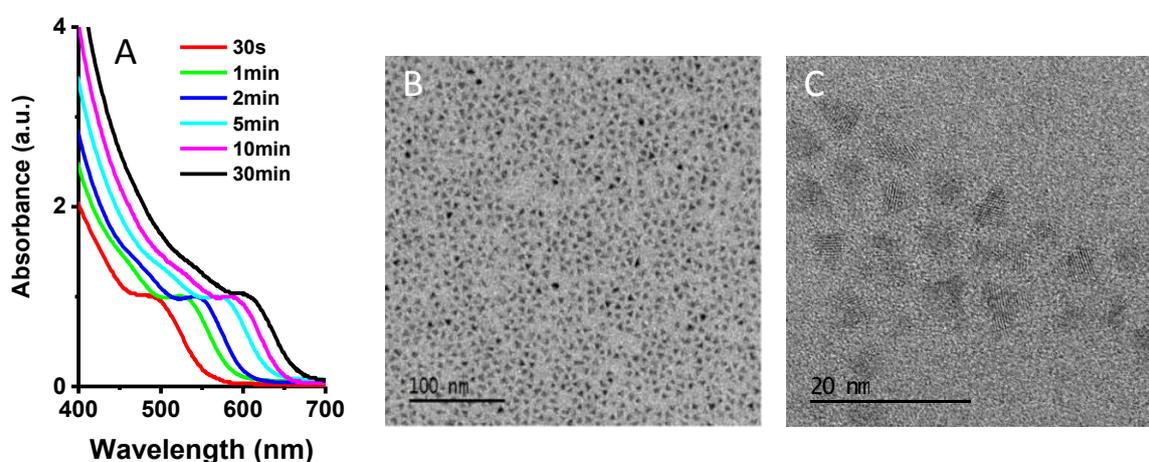


Figure 81. (A) Spectres d'absorbance, (B) et (C) images de MET de NCx d'InP synthétisés avec des conditions optimisées.

Il est à noter que les NCx d'InP synthétisés ne sont pas fluorescents (fluorescence inférieure à 1 %) comme la plupart des NCx d'InP nus, sans traitement de surface ou dépôt de coque.<sup>148,163,164</sup> De plus la surface ne semble pas oxydée comme cela a été montré dans le

<sup>163</sup> Mičić, O. I.; Sprague, J.; Lu, Z.; Nozik, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 3150-3152.

<sup>164</sup> Mičić, O. I.; Nozik, A. J.; Lifshitz, E.; Rajh, T.; Poluektov, O. G.; Thurnauer, M. C. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4390-4395.

chapitre 3 (paragraphe III.4.). Par contre si l'échantillon est exposé à l'air, une couche d'oxyde se forme à la surface et une légère augmentation de la fluorescence est observée (environ 4 %) comme présenté sur la Figure 82. Ce phénomène peut être expliqué par la passivation partielle de la surface par l'oxyde formé. Cependant un large pic est toujours observé au niveau des pièges de surface vers les grandes longueurs d'onde.

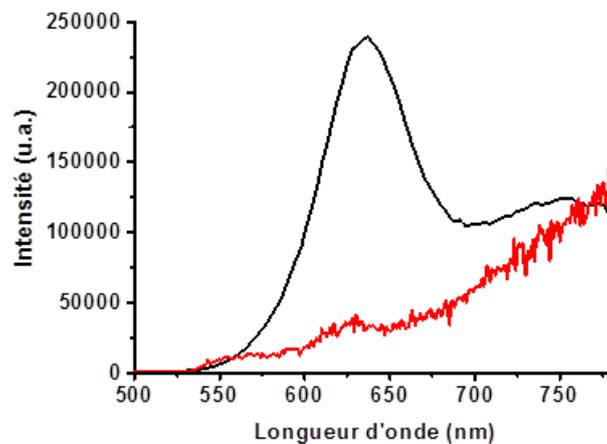


Figure 82. Spectre de fluorescence de NCx d'InP synthétisés à 220 °C non exposés à l'air (en rouge) et stockés 1 heure à l'air (en noir).

La structure cubique zinc blende observée sur les motifs de DRX (Figure 71) a été confirmée par STEM HAADF comme présenté sur la Figure 83A. La transformée de Fourier réalisée sur un NC unique observé en STEM HAADF (Figure 83B) confirme bien le résultat structural obtenu et les facettes (111) du NC sont observées. La structure correspond bien à celle proposée par Kim *et al.* et présente une surface (111) riche en cation (Figure 63 dans le chapitre 3).<sup>111</sup>

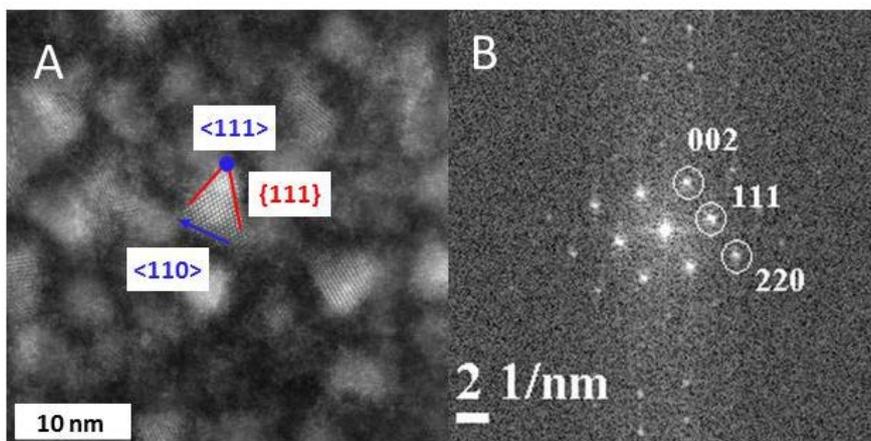


Figure 83. (A) Résolution atomique d'images de STEM HAADF de NCx d'InP synthétisés dans des conditions optimisées et (B) FFT d'un NC unique visualisé sur l'image de STEM HAADF.

## VII. Études préliminaires de la surface

La compréhension du mécanisme a permis de mettre au point une synthèse optimisée du point de vue de la formation des NCx. Une fois les NCx formés, nous avons vu que leur surface était très sensible aux diverses expositions et traitements réalisés. En effet, l'exposition à l'air ou la purification à l'aide de solvants non anhydres engendre une oxydation de la surface visible en RMN et en STEM HAADF (chapitre 3 paragraphe III.4). Afin de confirmer ces résultats, nous avons réalisé des spectres IR de synthèses de NCx d'InP après purification par un mélange hexane/éthanol non anhydre et toluène/acétonitrile anhydre. En comparant la Figure 84 et le spectre IR de l'OLA présent en annexe, nous observons que les pics caractéristiques de l'amine sont bien présents à 2924 cm<sup>-1</sup>, 2853 cm<sup>-1</sup> et 1467 cm<sup>-1</sup>. La purification par l'un ou l'autre de ces couples de solvants ne semble pas altérer les ligands OLA de surface.

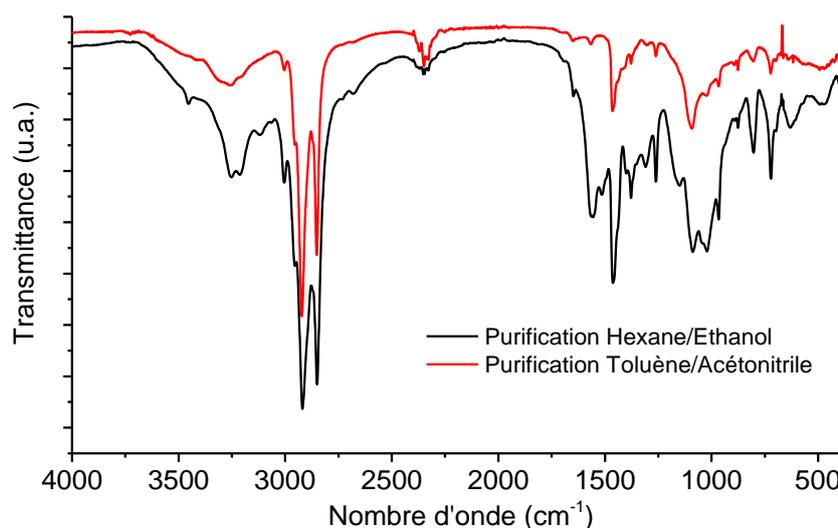


Figure 84. Spectres IR d'échantillons de NCx d'InP purifiés par un mélange toluène/acétonitrile anhydre (en rouge) et par un mélange hexane/éthanol (en noir).

L'OLA est le principal ligand dans la synthèse présentée. Cependant, l'espèce **5** pourrait aussi jouer le rôle de ligand de surface des nanoparticules. Afin de mieux comprendre la surface des NCx d'InP, nous avons étudié l'interaction entre les phosphazènes et les NCx par spectroscopie IR. Tout d'abord, nous avons analysé l'influence d'un échange de ligand avec le tert-butylimino-tri(pyrrolidino)phosphorane (TBPP) afin de vérifier que les phosphazènes pouvaient se lier aux NCx d'InP. Dans un second temps, nous avons comparé le comportement des NCx d'InP passivés par une phosphazène à un mélange d'InCl<sub>3</sub> et de

phosphazène. Nous avons de plus comparé les NCx d'InP passivés par une phosphazène à un mélange d'OLA et de phosphazène. Afin d'étudier ces différents spectres, nous nous appuyerons sur les spectres de l'OLA, du TBPP, de la pyrrolidine et de la tert-butylamine présentés en annexe. La pyrrolidine et la tert-butylamine sont des fragments du TBPP qui simplifient la détermination des pics.

Dans un premier temps, nous avons comparé les spectres IR d'un échantillon de NCx d'InP purifié avec un mélange toluène/acétonitrile, et d'un échantillon de NCx purifiés avec un mélange toluène/acétonitrile puis mis en contact avec le TBPP avant d'être à nouveau purifié dans le mélange toluène/acétonitrile. Dans un souci de clarté, nous allons lister uniquement les pics qui sont présents après l'échange de ligands.

Pour la première partie des spectres IR, nous nous référerons à la Figure 85 qui correspond aux nombres d'ondes entre 4000 et 2500 cm<sup>-1</sup>. Nous observons tout d'abord un épaulement entre 3500 et 3050 cm<sup>-1</sup> comparable à l'épaulement visible pour le spectre IR de la phosphazène seule et correspondant aux liaisons N-H présentes dans les groupements pyrrolidine et tert-butylamine du TBPP. Nous observons ensuite que les pics à 2924 cm<sup>-1</sup> et 2849 cm<sup>-1</sup> présentent des ratios différents par rapport à l'échantillon sans échange. Ces deux pics sont caractéristiques des liaisons C-H présentes dans l'OLA (respectivement 2954 cm<sup>-1</sup> et 2853 cm<sup>-1</sup>). De plus, deux pics correspondant à ceux de la phosphazène sont observés à 2958 cm<sup>-1</sup> et 2870 cm<sup>-1</sup>. Grâce à ces premières analyses, nous pouvons supposer qu'après la mise en contact avec le TBPP, un échange partiel de l'OLA par le TBPP est réalisé à la surface des NCx.

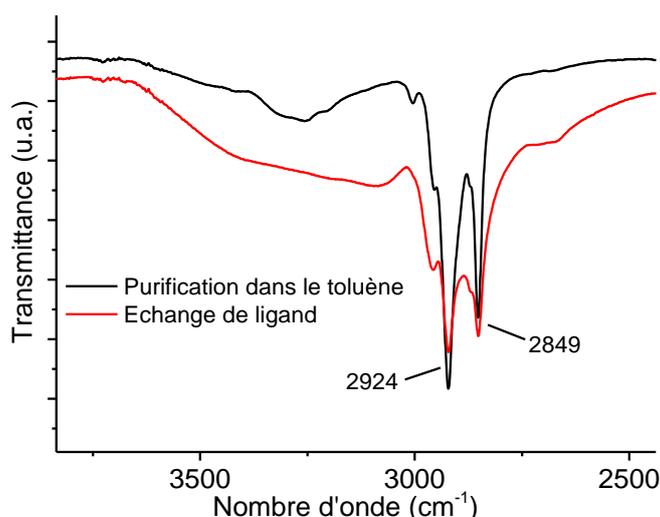


Figure 85. Spectres IR entre 4000 cm<sup>-1</sup> et 2500 cm<sup>-1</sup> d'échantillons de NCx d'InP purifiés par un mélange toluène/acétonitrile avant (en noir) et après échange de ligand avec le TBPP puis à nouveau purifiés par un mélange toluène/acétonitrile (en rouge).

Pour la suite de l'analyse, nous nous intéresserons à la Figure 86. Toujours dans le cas de l'échange de ligand, un pic apparaît sur le spectre IR à 1613 cm<sup>-1</sup>. Il s'agit probablement de liaisons P-N présentes sur le spectre de le TBPP. Par la suite nous observons des pics à 1450 cm<sup>-1</sup>, entre 1393 cm<sup>-1</sup> et 1365 cm<sup>-1</sup>, à 1335 cm<sup>-1</sup>, à 1318 cm<sup>-1</sup>, à 1200 cm<sup>-1</sup> et à 1230 cm<sup>-1</sup>. Ces pics correspondent à des liaisons présentes dans le TBPP et dans les fragments de pyrrolidine et tert-butylamine (liaisons C-H, N-H et C-N). Le pic présent à 1260 cm<sup>-1</sup> n'apparaît pas sur la phosphazène seule mais uniquement sur les NCx échangés et il ne correspond pas à l'OLA. Il s'agit peut-être d'une liaison résultant de la coordination de la phosphazène sur les NCx. Sur ce même échantillon nous observons un épaulement à 1127 cm<sup>-1</sup> et un large pic entre 1086 cm<sup>-1</sup> et 1080 cm<sup>-1</sup>. Ces pics peuvent correspondre aux pics à 1127 cm<sup>-1</sup>, 1080 cm<sup>-1</sup> et 1058 cm<sup>-1</sup> présents pour la phosphazène et correspondant à des vibrations des liaisons C-H de la pyrrolidine et de t-BuNH<sub>2</sub> ainsi qu'à l'étirement des liaisons P-N-CH<sub>3</sub>. Un pic intense de la phosphazène n'est pas présent dans l'échantillon échangé. Il s'agit du pic à 997 cm<sup>-1</sup> qui correspond aux liaisons C-N avec étirement symétrique du fragment pyrrolidine. Cependant nous observons un pic à 1017 cm<sup>-1</sup> qui pourrait correspondre au pic à 997 cm<sup>-1</sup> avec un décalage dû à l'environnement différent entre la phosphazène libre en solution ou coordonnée. Dans la suite du spectre ( $\nu < 1000$  cm<sup>-1</sup>), les pics sont plus difficilement attribuables car beaucoup de liaisons simples raisonnent à ces nombres d'ondes.

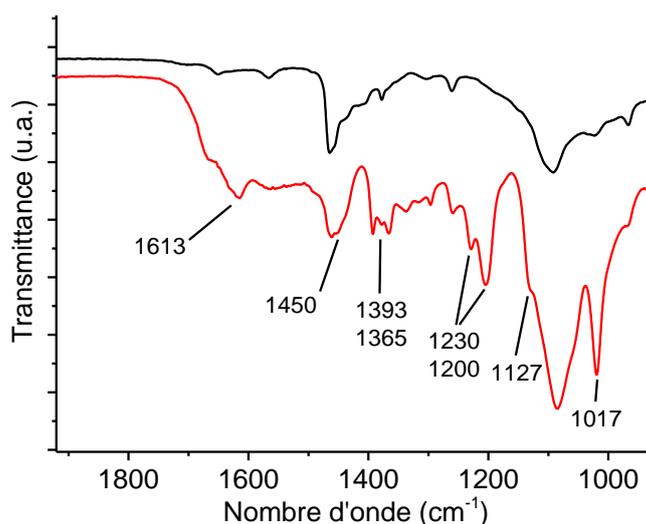


Figure 86. Spectres IR entre 1900 cm<sup>-1</sup> et 900 cm<sup>-1</sup> d'échantillons de NCx d'InP purifiés par un mélange toluène/acétonitrile avant (en noir) et après échange de ligand avec le TBPP puis à nouveau purifiés par un mélange toluène/acétonitrile (en rouge).

Cette première analyse montre bien qu'il y a une interaction entre les phosphazènes et les NCx puisque le spectre d'IR de l'échantillon échangé présente bien les pics caractéristiques des phosphazènes non présents sur l'échantillon n'ayant pas subi d'échange de ligand. Cependant, certains signaux caractéristiques de la phosphazène semblent altérés par leur environnement soit au contact de l'OLA ou des NCx d'InP.

Par conséquent et dans un second temps, nous avons souhaité comprendre l'influence de la présence d'OLA et d'InCl<sub>3</sub> sur les signaux de la phosphazène. Dans une première expérience, nous avons mélangé le TBPP avec l'OLA dans du toluène anhydre. Dans une seconde expérience, nous avons mis en présence le TBPP avec InCl<sub>3</sub> dans du toluène anhydre.

Sur la Figure 87 nous comparons les deux spectres IR pour des nombres d'ondes compris entre 4000 et 2500 cm<sup>-1</sup>. Les larges pics entre 3500 et 3050 cm<sup>-1</sup> ne sont pas présents ce qui semble assez étonnant étant donné que la phosphazène est présente dans ces deux mélanges. Nous observons dans les deux cas le pic à 2958 cm<sup>-1</sup> caractéristique du groupement pyrrolidine et donc de la phosphazène. Dans le cas de l'ajout d'OLA, nous observons bien les pics caractéristiques de l'OLA (2924 cm<sup>-1</sup> et 2851 cm<sup>-1</sup>). Par contre avec l'OLA, nous n'observons pas les pics à 2970 cm<sup>-1</sup> et 2875 cm<sup>-1</sup> observés avec l'ajout d'InCl<sub>3</sub>. Ces mêmes pics sont présents dans l'échantillon d'InP avec un échange de ligands mais légèrement décalés (2958 cm<sup>-1</sup> et 2870 cm<sup>-1</sup>).

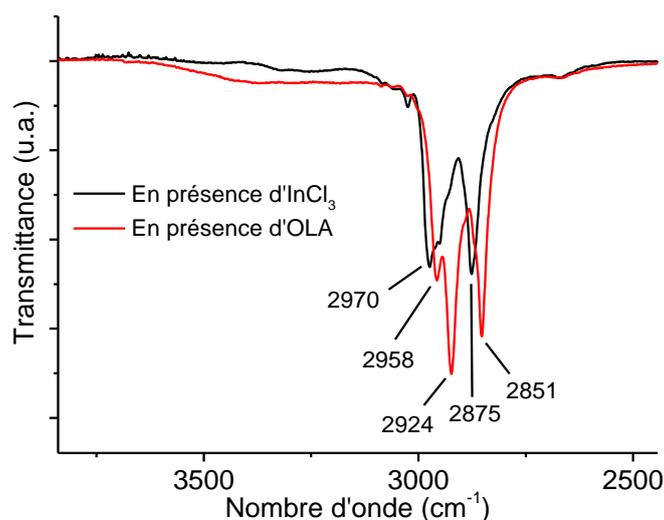


Figure 87. Spectres IR entre 4000 cm<sup>-1</sup> et 2500 cm<sup>-1</sup> d'échantillons d'un mélange de phosphazène et d'InCl<sub>3</sub> dans le toluène (en noir) et d'un mélange de phosphazène et d'OLA dans le toluène (en rouge).

Pour la suite des comparaisons, nous nous reporterons à la Figure 88 qui présente les spectres IR du TBPP en présence d'OLA et d'InCl<sub>3</sub> entre 1800 et 900 cm<sup>-1</sup>. Le pic à 1457 cm<sup>-1</sup> typique de la liaison CH<sub>2</sub> du groupement pyrrolidinol est observé dans les deux cas. Les pics à 1394 cm<sup>-1</sup> et 1365 cm<sup>-1</sup> sont observés pour la TBPP avec InCl<sub>3</sub> mais pas avec l'OLA. Ces pics correspondent aux liaisons C-H du groupement tert-butyl. Les pics à 1335 cm<sup>-1</sup> et 1318 cm<sup>-1</sup> correspondant aux signaux de la phosphazène sont visibles pour les deux échantillons mais faiblement dans le cas d'InCl<sub>3</sub>. Ce phénomène est aussi observé lors de l'échange de ligands sur les NCx avec le TBPP. Le même phénomène est observé pour les pics à 1200 cm<sup>-1</sup> et 1230 cm<sup>-1</sup>. Les pics à 1127 cm<sup>-1</sup>, 1080 cm<sup>-1</sup> et 1058 cm<sup>-1</sup> correspondent à la phosphazène et sont observés sur les deux échantillons mais de façon atténuée pour l'échantillon réalisé en présence d'OLA. Enfin, le pic intense de la phosphazène est observé pour l'échantillon avec l'OLA à 997 cm<sup>-1</sup>. Avec InCl<sub>3</sub> un pic à 1017 cm<sup>-1</sup> est observé comme dans le cas de l'échange de ligands sur les NCx.

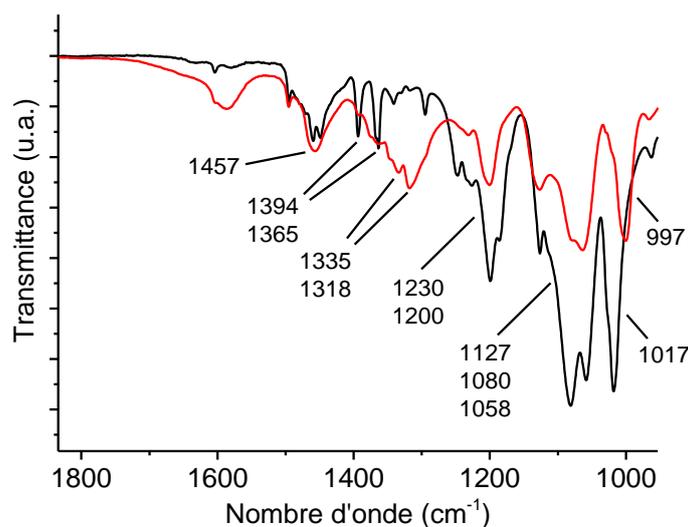


Figure 88. Spectres IR entre 1800 cm<sup>-1</sup> et 900 cm<sup>-1</sup> d'échantillons d'un mélange de phosphazène et d'InCl<sub>3</sub> dans le toluène (en noir) et d'un mélange de phosphazène et d'OLA dans le toluène (en rouge).

Les légères différences observées dans la position des pics en nombres d'ondes entre la phosphazène seule et les échantillons peuvent être attribuées à l'environnement différent de la phosphazène coordonnée ou libre. Il semble logique que les pics correspondant à la phosphazène coordonnée soient moins intenses puisqu'elle est seulement coordonnée à la surface des nanocristaux.

Pour conclure sur cette étude très préliminaire de la surface, l'échange de ligands dans le toluène semble se produire puisque nous observons bien des pics appartenant à la

phosphazène après échange et malgré une purification. Il semble que la phosphazène soit coordonnée à l'indium en surface des NCx car nous observons des signaux similaires pour un mélange InCl<sub>3</sub>/phosphazène et des NCx ayant subi un échange de ligand avec le TBPP.

## VIII. Conclusion

En conclusion nous avons développé une synthèse de NCx d'InP, basée sur l'emploi d'aminophosphines, avec un RC élevé et permettant la formation de NCx avec des propriétés équivalentes à celles des NCx synthétisés avec P(TMS)<sub>3</sub>. L'étude cinétique nous a permis de mettre au point des conditions de synthèse avec une meilleure séparation des étapes de nucléation et croissance afin d'éviter le mûrissement d'Ostwald en choisissant précisément la quantité d'amine primaire et la température de la réaction. Grâce à une analyse moléculaire, nous avons également mis en lumière le rôle primordial de l'amine primaire dans la réaction. De plus, nous avons proposé un mécanisme réactionnel qui conduit à la formation d'InP via une réaction d'oxydoréduction permettant le passage de P(+III) à P(-III) et la formation de produits secondaires tels que les bases phosphazènes protonées. La stœchiométrie proposée pour les différents réactifs dans le mécanisme réactionnel a été confirmée par une analyse cinétique en fonction de la quantité d'aminophosphine injectée. Enfin nous avons exploré, grâce à une étude préliminaire, la surface de ces NCx d'InP. Nous avons montré que la phosphazène présente pouvait interagir avec la surface des NCx et qu'elle était certainement liée à l'indium.

Les NCx d'InP sont des candidats très prometteurs à de nombreuses applications qui mettent en jeu leurs propriétés de fluorescence. Les NCx d'InP présentés jusqu'ici ne possèdent que des RQ limités (inférieurs à 1 %). Dans le chapitre suivant, nous allons voir comment nous pouvons améliorer leurs propriétés optiques via la croissance de différentes hétérostructures.

## Chapitre 5 : Formation d'hétérostructures à base de nanocristaux semi-conducteurs d'InP et de CdSe

Tout comme les NCx que nous avons synthétisés dans les chapitres précédents, les NCx d'InP ne présentent généralement qu'un faible rendement de fluorescence inférieur à 1 %.<sup>163,164</sup> Ce très faible rendement est notamment dû à la présence de pièges de surface (défauts et atomes sous-coordinés) mais aussi à la sensibilité des NCx à leur environnement. Cependant un RQ supérieur à 80 % est nécessaire afin d'envisager les applications telles que décrites dans le chapitre 1 et concurrencer les fluorophores organiques ou les NCx à base de cadmium. Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord les synthèses de cœurs/coques déjà existantes dans la littérature. Nous étudierons ensuite l'influence d'un prétraitement avant la croissance de coque sur la qualité des nanoparticules obtenues. Nous présenterons différentes méthodes de croissance de coque de semi-conducteur de ZnS sur des NCx d'InP afin d'améliorer les propriétés optiques de ces nanoparticules. Enfin, nous verrons qu'il est possible d'améliorer les propriétés optiques des NCx en faisant croître une coque de silice puis d'or autour du NC pour former des hétérostructures hybrides. Cependant les synthèses de NCx cœur/coque à base d'InP ayant été réalisées à la fin de ce travail de thèse et les matériaux n'étant pas encore bien maîtrisés, nous avons étudié la formation d'hétérostructures NCx/silice/or sur des NPLs de CdSe/CdS déjà connues au laboratoire. Ces hétérostructures pourraient plus tard être réalisées avec des NCx d'InP.

### I. Synthèses de coque de semi-conducteurs à base de zinc sur des nanocristaux d'InP

Plusieurs solutions existent pour pallier aux faibles propriétés optiques et aux dégradations des NCx de semi-conducteurs et notamment l'InP. La première est le décapage à l'acide fluorhydrique qui permet la passivation des pièges de surfaces mais pas la protection par rapport au milieu extérieur.<sup>163,70,165</sup> Cette méthode ne sera pas détaillée dans ce manuscrit. La seconde méthode est la formation d'une coque d'un autre semi-conducteur à plus grande

---

<sup>165</sup> Talapin, D. V.; Gaponik, N.; Borchert, H.; Rogach, A. L.; Haase, M.; Weller, H. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (49), 12659-12663.

bande interdite sur les premiers nanocristaux par croissance épitaxiale. Cette croissance permet à la fois d'améliorer le RQ et de protéger les nanocristaux de l'environnement. L'alignement des bandes interdites, les paramètres de maille et les structures des matériaux constituant le cœur et la coque de l'hétérostructure sont à considérer lors de la croissance. Premièrement, afin d'améliorer le RQ significativement, le NC cœur/coque doit être de type I afin de confiner les charges dans le cœur et d'augmenter la fluorescence. Deuxièmement les paramètres de maille et les structures cristallines des matériaux constituant le cœur et la coque doivent être les plus proches possibles afin de faciliter la croissance épitaxiale.

## 1. Différentes méthodes de croissance

Afin de faire croître par épitaxie un matériau sur un autre, différentes méthodes de croissance ont été mises au point. Ces méthodes ont d'abord été optimisées sur des nanocristaux de CdSe. L'injection se fait généralement dans une solution diluée pour éviter la nucléation secondaire.<sup>26</sup>

La première méthode est l'injection goutte à goutte des précurseurs de coque.<sup>30</sup> La température et la vitesse d'injection sont alors les paramètres clés de la croissance de la coque. Cette méthode est basée sur un contrôle fin de la vitesse et de la température d'ajout ainsi que de la concentration en précurseurs de coque.

La seconde a été développée par Peng *et al.* en 2003 sur un système CdSe/CdS.<sup>166</sup> Il s'agit d'une croissance basée sur la méthode de « Successive Ion Layer Adsorption and Reaction » (SILAR). Le matériau de la coque est déposé monocouche atomique par monocouche atomique. Ainsi les précurseurs de cations et d'anions sont injectés successivement et le système est laissé à réagir entre chaque injection. La quantité de solution à injecter est calculée en fonction de la taille moyenne et de la concentration en NCx constituant le cœur. Les échantillons de NCx obtenus présentent une très bonne monodispersité avec peu de nucléation secondaire mais le temps de réaction est assez long.

Enfin des méthodes dites « one pot » ont été développées. La synthèse de la coque peut se faire de deux manières. Soit en ajoutant les précurseurs de coque après la synthèse des cœurs sans étape de purification. Soit en ajoutant les précurseurs de la coque au précurseur du cœur dès le début de la synthèse et en chauffant tout ensemble. Cette dernière méthode

---

<sup>166</sup> Li, J. J.; Wang, Y. A.; Guo, W.; Keay, J. C.; Mishima, T. D.; Johnson, M. B.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (41), 12567-12575.

nécessite des réactivités différentes entre les précurseurs de cœur et de coque pour former les cœurs en premiers puis les coques.<sup>54</sup>

## 2. Description du système et avantages

La coque la plus étudiée pour enrober les NCx d'InP est la coque de ZnS. En effet ce matériau présente des caractéristiques adaptées puisqu'il possède une bande interdite plus importante que l'InP à l'état massif (3,7 eV contre 1,35 eV, voir la Figure 89) et permet de bien protéger le cœur du milieu extérieur et de passiver sa surface (cœur/coque de type I). De plus les éléments constitutifs du ZnS ne sont pas toxiques et permettent d'envisager des applications dans le domaine biomédical. Cependant la différence de paramètres de maille entre les NCx d'InP et de ZnS est grande (5,9 Å contre 3,6 Å soit 62,5 % de différence de paramètres de maille en structure zinc blende) et conduit à de fortes pressions au niveau de la structure cristalline de l'hétérostructure. Ces pressions peuvent engendrer des défauts supplémentaires jusqu'à un craquage de la structure.

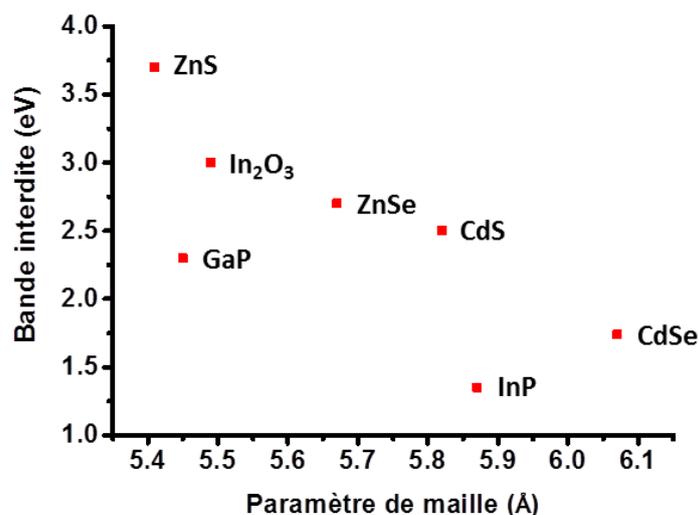


Figure 89. Paramètres de maille et bandes interdites des principaux semi-conducteurs présentés dans ce chapitre.

Un autre matériau à base de zinc a été étudié pour la synthèse de coque sur des NCx d'InP, il s'agit du ZnSe. La présence de sélénium pose des questions de toxicité mais il a été montré que les NCx InP/ZnSe étaient moins cytotoxiques que les NCx de CdSe/ZnS.<sup>167</sup> Outre la question de toxicité, le ZnSe présente de nombreuses caractéristiques avantageuses pour la

<sup>167</sup> Kiplagat, A.; Sibuyi, N. R. S.; Onani, M. O.; Meyer, M.; Madiehe, A. M. *J. Nanoparticle Res.* **2016**, *18* (6), 147-158.

formation de coque. En effet grâce à sa large bande interdite (2,7 eV, voir Figure 89), les NCx cœur/coque correspondant seront de type I comme pour le ZnS. De plus les paramètres de mailles entre l'InP et le ZnSe sont plus proches qu'avec ZnS (5,7 Å contre 5,4 Å soit 3,3% de différence de paramètres de maille) et permettent une croissance épitaxiale plus aisée jusqu'à de grands diamètres de nanoparticules.

### 3. Rôle du zinc

Nous avons vu au chapitre 3, que l'ajout de zinc lors de la formation des NCx d'InP permet un affinement de la structure excitonique en absorbance. L'ajout de carboxylates de zinc a été reporté de nombreuses fois pour l'amélioration des propriétés optiques, notamment le RQ. Les ligands carboxylates étant de bons ligands du zinc, ils permettent une bonne passivation de surface comme montré par Li *et al* en 2009.<sup>88</sup> Dans leur cas, ils utilisent l'éthylxanthate de zinc comme précurseur de soufre et de zinc. Comme ce précurseur présente deux équivalents de soufre pour un équivalent de zinc, ils ajoutent un carboxylate de zinc pour équilibrer la stœchiométrie entre le zinc et le soufre. L'équipe de Nann en 2008 confirme ce rôle des carboxylates de zinc par la passivation de la surface des NCx d'InP par l'undécylénate de zinc et l'HDA qui augmente la fluorescence des objets de 1 à 30 %.<sup>109</sup> Le mécanisme de passivation est présenté sur la Figure 90 et montre que l'HDA et l'undécylénate de zinc restent à la surface des NCx et confinent les charges dans le cristal.

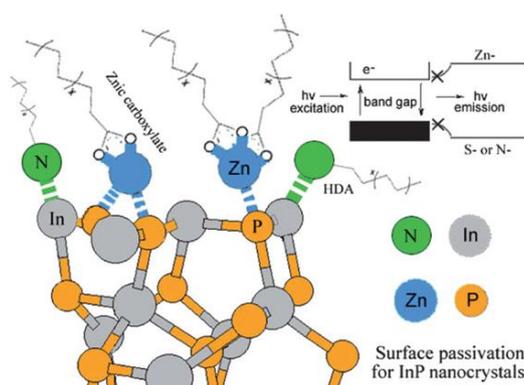


Figure 90. Mécanisme de surface supposé pour la passivation des NCx d'InP par les carboxylates de zinc et l'HDA. (issu de la référence 109)

En 2009, Ryu *et al.* décrivent le rôle de l'acétate de zinc dans la formation des NCx d'InP.<sup>168</sup> Ils confirment les résultats sur la passivation de surface des NCx d'InP. De plus ils proposent que la formation *in situ* d'acide acétique permette de décaper la surface des NCx et d'augmenter ainsi le RQ. Cette hypothèse a été remise en cause par l'équipe de Chaudret qui propose que l'acétate de zinc favorise l'oxydation de surface des NCx d'InP. La couche d'oxyde amorphe à l'interface entre l'InP et le ZnS pourrait faciliter la croissance de la coque de ZnS.<sup>126,127</sup>

Les carboxylates de zinc peuvent servir de réservoir de ligands carboxylates mais aussi de source de zinc pour faire croître plus facilement des coques de ZnS ou ZnSe sur les NCx d'InP. L'équipe de Nann, en 2008 et 2009, montrent que l'ajout d'undécylénate de zinc dans les cœurs facilite la croissance de coque de ZnS.<sup>109,169</sup> Ils réfutent l'idée que le zinc vienne s'incorporer dans le cœur d'InP en s'appuyant sur les conditions de réaction difficile pour former des NCx de Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>. Certaines équipes ont tout de même décrit le rôle du zinc dans la formation d'alliage InZnP permettant d'obtenir des paramètres de maille proches pour le cœur et la coque de l'hétérostructure.

Par exemple, Thuy *et al.* étudient en 2010, via différentes techniques de spectroscopies, l'ajout de stéarate de zinc (Zn(st)<sub>2</sub>) dans la formation d'alliages de NCx d'InZnP.<sup>145</sup> De plus ils montrent que la formation d'alliages engendre une diminution du déplacement de Stokes dû à une augmentation du confinement des charges. En 2015, l'équipe de Doroféev proposent l'incorporation de carboxylates de zinc dans des NCx d'InP synthétisés via la réaction entre In(myr)<sub>3</sub> et PH<sub>3</sub>.<sup>92</sup> Ils montrent que le zinc se situe à deux endroits : dans le NC d'InP mais aussi sous forme de coque de zinc à sa surface. La première hypothèse est vérifiée par le décapage avec l'acide fluorhydrique de la nanoparticule et permet la formation d'un niveau accepteur du zinc dans la bande interdite de l'InP. La présence de zinc à la surface des NCx permet une augmentation de la fluorescence grâce à la passivation de la surface et permet de faciliter la croissance de la coque de ZnS ou ZnSe.

En 2016, Pietra *et al.* étudient la formation d'alliage In<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>P afin de faire varier le paramètre de maille du NC en fonction de la coque envisagée (Figure 91).<sup>146</sup> Les analyses réalisées sont très complètes avec de la spectroscopie UV-visible, de masse, de la DRX et de la DFT. Le paramètre de maille peut ainsi varier entre 5,9 et 5,4 Å en changeant la quantité de Zn<sup>2+</sup> ajoutée au mélange qui permet une contraction de la structure cristalline. Le paramètre

---

<sup>168</sup> Ryu, E.; Kim, S.; Jang, E.; Jun, S.; Jang, H.; Kim, B.; Kim, S. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (4), 573-575.

<sup>169</sup> Xu, S.; Klama, F.; Ueckermann, H.; Hoogewerff, J.; Clayden, N.; Nann, T. *Sci. Adv. Mater.* **2009**, *1* (2), 125-137.

de maille peut alors parfaitement s'adapter au paramètre de maille de la coque à faire croître comme représenté sur la Figure 91. Dans le même travail, ils montrent que le RQ augmente avec la diminution de la différence de paramètres de maille du cœur et de la coque jusqu'à atteindre 60 %.

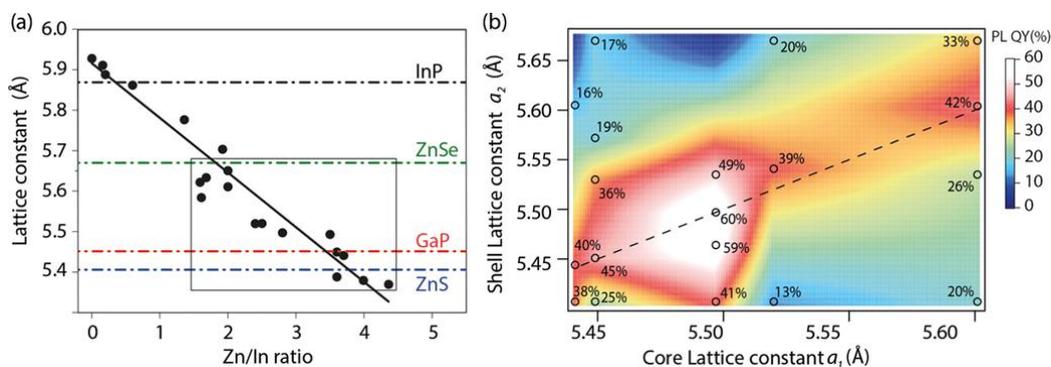


Figure 91. (a) Représentation de l'évolution du paramètre de maille en fonction du rapport Zn/In et (b) représentation du RQ en fonction des paramètres de maille d'un cœur d' $\text{In}_x\text{Zn}_y\text{P}$  et d'une coque de  $\text{ZnSe}_z\text{S}_{1-z}$  (issu de la référence 146)

Le zinc et plus particulièrement les carboxylates de zinc semblent jouer un rôle important dans la croissance de coque à base de zinc. Ils permettent tout d'abord la passivation de la surface *via* les ligands carboxylates. Ensuite le zinc peut faciliter la croissance d'une coque à base de zinc en étant déposé préalablement à la surface des NCx. Lorsque le zinc forme des alliages InZnP, il permet d'ajuster le paramètre de maille du cœur avec celui de la coque.

#### 4. Croissance de coque de ZnS

L'enrobage des NCx d'InP par une coque à base de zinc a été réalisé dans des solvants coordinants et dans des solvants non-coordinants. Nous nous intéresserons dans cette première partie à la formation des coques de ZnS sur des NCx d'InP.

En solvant coordinant, la première coque de ZnS a été réalisée en 2001 par la réaction à 260 °C entre  $\text{Et}_2\text{Zn}$  et  $(\text{TMS})_2\text{S}$  dans la TOP sur des NCx synthétisés dans la TOP avec  $\text{InCl}_3$  et  $\text{P}(\text{TMS})_3$ .<sup>170</sup> Le RQ est augmenté jusqu'à 25 % et permet un déplacement de 70 nm vers les grandes longueurs d'onde en émission. Le dépôt est équivalent à 0,5 nm soit 1-2 monocouches de ZnS. Langof *et al.* réalisent la même synthèse en 2004 mais dans la pyridine

<sup>170</sup> Haubold, S.; Haase, M.; Komowski, A.; Weller, H. *ChemPhysChem* **2001**, 2 (5), 331-334.

à 100 °C.<sup>171</sup> Cependant l'étude montre une croissance non homogène de la coque de ZnS et aucune valeur de RQ n'est donnée. Il est important de noter que la faible croissance de coque de ZnS sur l'InP n'est certainement pas seulement due à la différence de paramètre de maille des deux matériaux. En effet les NCx de CdSe présentent une différence de paramètre de maille importante avec le ZnS et pourtant des croissances de coques plus épaisses ont été réalisées (jusqu'à 4 monocouches).<sup>172</sup>

Nous avons vu que la synthèse de NCx d'InP pouvait être réalisée avec une aminophosphine à la place de P(TMS)<sub>3</sub>. En 2011, Byun *et al.* proposent deux études sur la croissance de coque de ZnS sur des NCx d'InP synthétisés avec P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.<sup>173,174</sup> Les coques sont synthétisées avec du perchlorate de zinc hydraté et de l'acide thioglycolique solubilisés dans de l'eau déionisée et du NaOH. Les NCx d'InP sont agités 20 minutes à 50 °C dans cette solution puis irradiés pendant 8 heures, ils obtiennent alors des RQ entre 13 et 39 % pour des longueurs d'ondes d'émission entre 530 et 628 nm. Cependant, contrairement, aux croissances de coque présentées précédemment, les précurseurs utilisés sont des espèces plus stables et plus facile à utiliser.

En 2013, l'équipe de Yang propose une synthèse d'InP/ZnS dans l'OLA.<sup>104</sup> La croissance de coque est réalisée en deux étapes. La première étape suit directement la croissance des NCx d'InP en présence de ZnCl<sub>2</sub> et consiste à un recuit dans le DDT pendant 7h. La seconde étape permet d'améliorer plus encore le RQ et comprend un recuit avec du Zn(st)<sub>2</sub> pendant 4h. Suite à ces deux étapes, les NCx présentent des RQ jusqu'à 55 % avec des largeurs à mi-hauteurs de 64 nm comme présenté sur la Figure 92. Malgré ces bons résultats, la synthèse est longue. De plus, il semble que la totalité des précurseurs ne réagissent pas pour former la coque étant donné les faibles diamètres observés au MET (2,75 nm pour les cœurs et 3,1 nm pour les cœur/coques).

Kim *et al.* proposent en 2016 une croissance de coque de ZnS dérivée de celle de l'équipe de Yang.<sup>111</sup> ZnCl<sub>2</sub> n'est pas ajouté lors de la formation des cœurs mais seulement après pour la formation de la coque avec une solution de DDT injectée en goutte à goutte rapide (1 mL/min). La solution est laissée à réagir 1 heure à plus de 250 °C. Malheureusement, lorsque la coque atteint des épaisseurs supérieures à 2 nm, les NCx s'agrègent.

---

<sup>171</sup> Langof, L.; Fradkin, L.; Ehrenfreund, E.; Lifshitz, E.; Micic, O. I.; Nozik, A. J. *Chem. Phys.* **2004**, *297* (1-3), 93-98.

<sup>172</sup> Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. *Nano Lett.* **2001**, *1* (4), 207-211.

<sup>173</sup> Byun, H.-J.; Lee, J. C.; Yang, H. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *355* (1), 35-41.

<sup>174</sup> Byun, H.-J.; Song, W.-S.; Yang, H. *Nanotechnology* **2011**, *22* (23), 235605-235610.

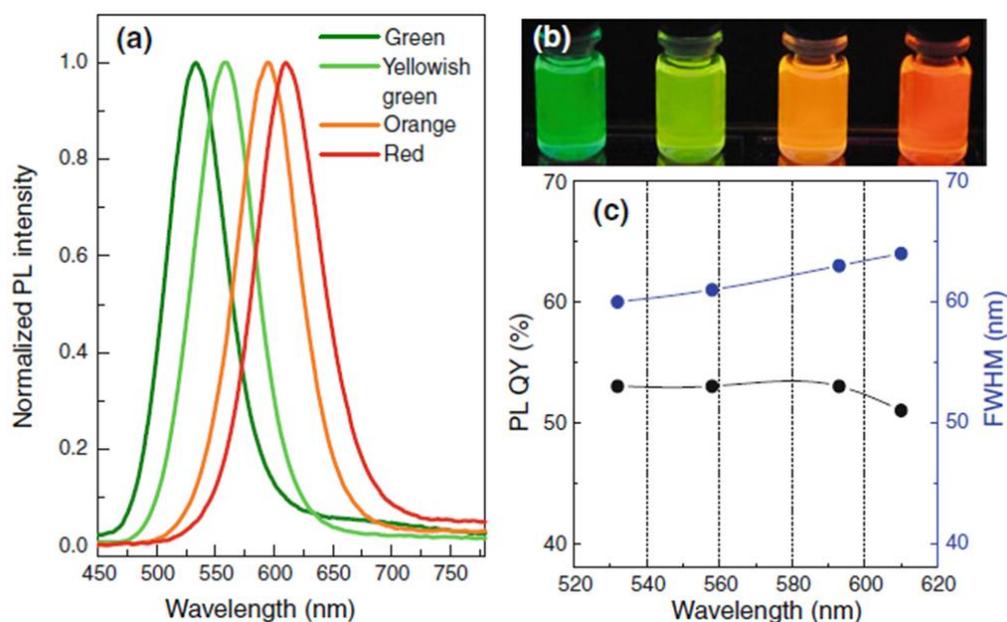


Figure 92. (a) Spectres de fluorescence, (b) photographies et (c) variations du RQ et de la largeur à mi-hauteur de cinq échantillons d'InP/ZnS émettant à différentes longueurs d'ondes. (issu de la référence 104)

Les derniers résultats sur les croissances de coques de ZnS sur les NCx d'InP dans des solvants coordinants sont encourageants mais des croissances dans des solvants non-coordinants ont aussi été réalisées. Les NCx d'InP sont synthétisés via la réaction entre des carboxylates d'indium et  $P(TMS)_3$  dans l'ODE sauf indications contraires.

Les premières synthèses de coques de ZnS sur les NCx d'InP en solvants non-coordinants ont été réalisées par l'équipe de Prasad en 2005.<sup>175</sup> De l'acétate de zinc et du soufre élémentaire sont mélangés à une solution d'InP dans l'ODE à 140 °C pendant 1h30 pour former une coque de ZnS. Le RQ obtenu après la croissance de la coque est de 15 %. Comme nous l'avons vu précédemment, l'équipe de Nann proposent en 2008 une synthèse de NCx InP/ZnS avec l'ajout préalable d'undécylénate de zinc.<sup>109</sup> La coque de ZnS est ensuite formée par un précurseur à la fois source de zinc et de soufre, le diéthylthiocarbamate de zinc ( $Zn(DDTC)_2$ ). Ce type de précurseur est facile à utiliser et la formation de la coque est réalisée à 230 °C et permet d'atteindre des RQ jusqu'à 60 %. De la même manière, Ryu *et al.* étudient l'influence de l'ajout, préalable, d'acétate de zinc sur la croissance d'une coque de ZnS formée avec du DDT.<sup>168</sup> En fin de synthèse, le RQ est de 38 %. En 2014, Xie *et al.* rationalisent le rôle des substituants des groupements dithiocarbamates pour l'obtention de

<sup>175</sup> Bharali, D. J.; Lucey, D. W.; Jayakumar, H.; Pudavar, H. E.; Prasad, P. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (32), 11364-11371.

NCx d'InP/ZnS avec des RQ jusqu'à 55 %.<sup>176</sup> Ils montrent que les NCx d'In(Zn)P en présence du précurseur de coque et chauffés, sont décapés ce qui réduit leur taille mais supprime aussi la couche d'oxyde présente en surface. Par la suite, la décomposition du précurseur de soufre et de zinc permet le dépôt d'une couche de ZnS (Figure 93). Dans une étude plus récente, cette même équipe propose d'étudier les interactions entre le cœur et la coque de ces NCx. Ils décrivent par une étude combinée par spectroscopie d'excitation et par spectroscopie d'absorbance des rayons X, que les ions  $S^{2-}$  s'incorporent dans la structure du cœur et pas les ions  $Zn^{2+}$ . Cet échange de cation serait à l'origine de l'augmentation de la fluorescence entre les cœurs et le système cœur/coque.<sup>177</sup>

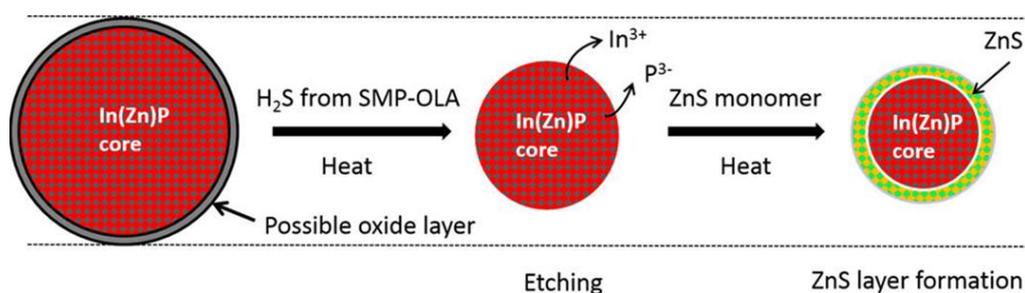


Figure 93. Schéma de la formation de NCx d'InZnP/ZnS avec un précurseur à la fois source de zinc et de soufre. (issu de la référence 176)

Différents groupes se sont ensuite intéressés à l'utilisation de carboxylates de zinc avec du soufre élémentaire, notamment Xie *et al.* en 2007.<sup>71</sup> Ils injectent successivement du  $Zn(st)_2$  et du soufre élémentaire dissouts dans l'ODE à 150 °C sur les cœurs et font un recuit à 220 °C pour 30 minutes. Le RQ, après synthèse, atteint 40 % et les NCx semblent avoir grossit au vue des images de MET. Cependant, malgré la grande stabilité des systèmes cœur/coque à l'air et à l'échange de ligands avec des thiols, aucune preuve concrète de la croissance de ZnS n'est établie. En 2012, Lim *et al.* étudient la formation de NCx d'InP émettant aux basses longueurs d'ondes autour de 475 nm.<sup>178</sup> La coque est réalisée en chauffant une solution de  $Zn(st)_2$  et de soufre élémentaire avec les NCx d'InP à 150 °C pendant 1 heure. Les NCx sont ensuite caractérisés par XPS et montrent une oxydation à l'interface entre l'InP et le ZnS.

Les synthèses de coques ont principalement été réalisées dans un solvant coordiant pour des NCx d'InP formés avec  $P(NMe_2)_3$ . En 2015, Tessier *et al.* explorent, en s'appuyant

<sup>176</sup> Xi, L.; Cho, D.-Y.; Duchamp, M.; Boothroyd, C. B.; Lek, J. Y.; Besmehn, A.; Waser, R.; Lam, Y. M.; Kardynal, B. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (20), 18233-18242.

<sup>177</sup> Cho, D.; Xi, L.; Boothroyd, C.; Kardynal, B.; Lam, Y. M. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 22818-22825.

<sup>178</sup> Lim, K.; Jang, H. S.; Woo, K. *Nanotechnology* **2012**, *23* (48), 485609.

sur les travaux de Song *et al*<sup>104</sup>, la croissance de coque de ZnS dans l'ODE.<sup>108</sup> La réaction consiste à injecter du Zn(st)<sub>2</sub> et de la TOPS en couche par couche avec un recuit et une montée en température entre chaque monocouche. Les NCx InP/ZnS obtenus présentent des RQ jusqu'à 80 % mais avec des largeurs à mi-hauteur de 70 nm. Malgré des propriétés intéressantes, la croissance de coque de ZnS obtenue semble limitée par rapport à la grande quantité de précurseurs injectée si l'on fait un calcul théorique du dépôt attendu par rapport à la quantité de précurseur injecté, de la taille et de la concentration des NCx.

En 2008, un nouveau type de synthèse pour la croissance des hétérostructures à base d'InP est développé par l'équipe de Reiss.<sup>54</sup> Cette méthode, appelée « one pot », consiste à mélanger tous les précurseurs de cœur et de coque dès le début de la réaction. Dans ce cas, il s'agit d'un mélange contenant In(myr)<sub>3</sub>, P(TMS)<sub>3</sub>, DDT et Zn(st)<sub>2</sub> dans l'ODE chauffée à 300 °C pendant 2 heures. Les NCx obtenus font environ 3,6 nm et présentent un RQ entre 50 et 70 % avec une bonne photostabilité. Le mécanisme proposé est basé sur les différences de réactivité des précurseurs et la formation d'un gradient de ZnS est avancée. Ce gradient permettrait de diminuer les contraintes dues au désaccord de paramètres de maille de l'InP et du ZnS. Cette étude est ensuite complétée par la même équipe en 2010 dans laquelle ils caractérisent leurs NCx par XPS en les comparant à des NCx obtenus par une croissance en deux étapes via le Zn(st)<sub>2</sub> et l'éthylxanthate de zinc.<sup>179</sup> Cette seconde méthode permet d'obtenir des NCx plus gros (5,1 nm) et une structure InP/SInP/ZnS. Ils confirment bien la formation de NCx en alliage InZnP avec une coque fine de ZnS autour.

## **5. Croissance de coque de ZnSe**

InP et ZnSe présentent des paramètres de mailles plus proches que ZnS mais malgré cet avantage, peu d'études ont été réalisées sur la croissance de coque de ZnSe.

En 2010, Kim *et al.* réalisent une coque de ZnSe dans la TOPO avec du diéthylzinc et de la TOPSe.<sup>180</sup> Les NCx obtenus émettent jusqu'à 760 nm avec une augmentation du RQ de 6,8 fois par rapport aux NCx d'InP.

Mushonga *et al.* étudient la formation d'InP/ZnSe avec l'undécylénate de zinc et un mélange sélénium, ODE et TOP.<sup>181</sup> La formation de la coque est réalisée en deux étapes, un premier recuit avec le précurseur de zinc pendant 4 heures à 230 °C puis 1 heure avec le sélénium à la même température. Cependant, les NCx obtenus sont peu fluorescents (6 %).

---

<sup>179</sup> Huang, K.; Demadrille, R.; Silly, M. G.; Sirotti, F.; Reiss, P.; Renault, O. *ACS Nano* **2010**, *4* (8), 4799-4805.

<sup>180</sup> Kim, M. R.; Chung, J. H.; Lee, M.; Lee, S.; Jang, D.-J. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *350* (1), 5-9.

<sup>181</sup> Mushonga, P.; Onani, M. O.; Madiehe, A. M.; Meyer, M. *Mater. Lett.* **2013**, *95*, 37-39.

Enfin, Tessier *et al.* complètent leur étude sur la formation de NCx d'InP/ZnX luminescents par la croissance d'une coque de ZnSe.<sup>108</sup> Celle-ci semble plus épaisse que la coque de ZnS proposée et les NCx présentent une largeur à mi-hauteur de 48 nm pour un RQ de 50 %.

## 6. Croissance de coque en alliage

Afin d'améliorer la croissance de ZnS sur les NCx d'InP, une méthode par gradient avec ZnSe est envisagée. En effet ZnSe et InP possèdent des paramètres de mailles plus proches que ZnS et InP. ZnSe peut alors jouer le rôle de tampon entre les deux matériaux. Le plus souvent ce type d'hétérostructure est proposé comme un alliage entre ZnSe et ZnS. Lim *et al.* étudient en 2011 le dépôt d'une fine couche de ZnSe sur des NCx d'InP (0,6 monocouches) recouverte de 4,5 monocouches de ZnS.<sup>182</sup> Les NCx ainsi obtenus présentent un RQ d'environ 45 % avec une bonne photostabilité. Cependant, la formation de deux coques ou la formation d'un gradient de ZnSeS n'est pas clairement explicitée.

En 2013, la même équipe présente une synthèse d'InP/ZnSeS avec un RQ pouvant atteindre 80 %. Ils proposent de plus la fabrication de DEL grâce à leur NCx avec une bonne efficacité jusqu'à 3,46 % d'efficacité quantique (Figure 94).<sup>183</sup> D'autres équipes se sont intéressées à la synthèse de NCx d'InP/ZnSe/ZnS. Kim *et al.* montrent que la formation de ces multicoques par méthode SILAR permet une augmentation de la photo- et chimie-stabilité.<sup>184</sup> Ils mettent en évidence l'importance de l'interface cœur/coque.

La même année, Ippen *et al.* étudient la formation d'une coque ZnSe/ZnS avec une première injection à 280 °C de TOPSe et de Zn(st)<sub>2</sub>.<sup>185</sup> Après 20 minutes, du cyclohexylisothiocyanate et du Zn(st)<sub>2</sub> sont ajoutés pour former la coque de ZnSe. Ils montrent qu'une multicoque de ZnSe/ZnS permet d'atteindre des rendements quantiques supérieurs (entre 50 et 70 %) à une coque de ZnSe ou de ZnS seule.

---

<sup>182</sup> Lim, J.; Bae, W. K.; Lee, D.; Nam, M. K.; Jung, J.; Lee, C.; Char, K.; Lee, S. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (20), 4459-4463.

<sup>183</sup> Lim, J.; Park, M.; Bae, W. K.; Lee, D.; Lee, S.; Lee, C.; Char, K. *ACS Nano* **2013**, *7* (10), 9019-9026.

<sup>184</sup> Kim, K.; Lee, H.; Ahn, J.; Jeong, S. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101* (7), 73107-73110.

<sup>185</sup> Ippen, C.; Greco, T.; Wedel, A. *J. Inf. Disp.* **2012**, *13* (2), 91-95.

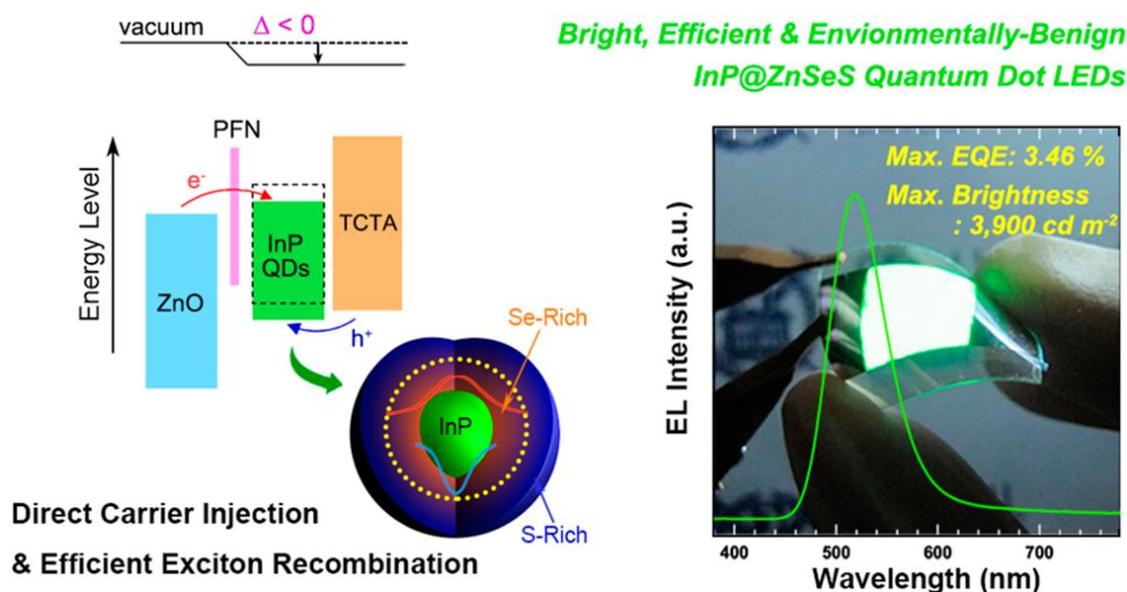


Figure 94. Représentation et photographie du système QD-DEL mis au point avec des NCx InP/ZnSeS (issu de la référence 183)

## 7. Exemples d'autres types de coques

Les hétérostructures InP/ZnS et InP/ZnSe sont les plus étudiées mais d'autres hétérostructures ont été explorées. Quelques exemples seront présentés dans cette partie. Le premier matériau à avoir été déposé sur les NCx d'InP est ZnCdSe<sub>2</sub> qui présente un très bon accord de maille avec les NCx d'InP (quasiment 5,9 Å pour les deux) et une bande interdite de 2,2 eV.<sup>186</sup> Le précurseur de ZnCdSe<sub>2</sub> est préparé dans la TBP en mélangeant du diméthylzinc, du diméthylcadmium et de la TBPSe. La solution est ensuite injectée dans la solution de NCx d'InP dispersés dans la pyridine. Les NCx InP/ZnCdSe<sub>2</sub> présentent un RQ d'environ 10 % et la taille des NCx augmente fortement (3 nm pour l'InP contre 7 nm pour le cœur/coque) avec une distribution en taille importante de ±30 %. La croissance de la coque ne semble donc pas homogène. D'autres matériaux à base de cadmium ont également été déposés sur l'InP comme le CdS et le CdSe.

L'hétérostructure InP/CdSe est un type II qui permet une bonne variation de la longueur d'onde d'émission et de la photostabilité grâce à la délocalisation d'un des porteurs de charges. En 2010, le groupe de Kim propose une synthèse où de l'acétylacétonate de cadmium et de la TBPSe sont ajoutés lentement à 200 °C sur les NCx d'InP dans l'ODE en

<sup>186</sup> Micić, O. I.; Smith, B. B.; Nozik, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (51), 12149-12156.

présence d'AO.<sup>187</sup> Ils observent un décalage vers les grandes longueurs d'ondes en absorbance et en émission et une augmentation du RQ jusqu'à 10 % en fonction de l'épaisseur de la coque. Les NCx passent de 2,7 nm de diamètre pour l'InP à 4 nm pour le système cœur/coque.

La même équipe propose la même année une synthèse d'InP/CdS qui est un système quasi type II.<sup>188</sup> Les deux matériaux présentent une différence de paramètres de maille de 1 %. La synthèse est d'ailleurs très similaire à celle du système InP/CdSe en remplaçant la TOPSe par le DDT. De même, l'épaisseur de la coque reste faible (de 2,7 nm en diamètre à 4,2 nm) et la largeur à mi-hauteur large mais un décalage vers les grandes longueurs d'ondes et une augmentation du RQ sont observés (130 nm et 23 %). Par la suite, l'équipe d'Hollingsworth développe la formation de coque épaisse de CdS (11 monocouches) sur les NCx d'InP avec des longueurs d'onde d'émission pouvant atteindre le proche IR.<sup>189</sup> La coque de CdS épaisse et la délocalisation des charges leurs permet de plus de supprimer le clignotement.

En 2007, Protière *et al.* décrivent la formation d'une coque d'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur des NCx d'InP.<sup>190</sup> Après avoir synthétisé des NCx d'InP dans l'ODE avec un excès d'indium, ils ajoutent de l'OLA afin de former une couche d'oxyde à la surface des NCx d'InP caractérisée par DRX. Ils posent l'hypothèse que la couche d'oxyde serait formée grâce à la réaction entre l'OLA et l'AM en solution ce qui conduirait à la formation d'amides et d'eau. Le précurseur d'indium en excès serait alors hydrolysé en In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les NCx synthétisés possèdent un diamètre de 7,2 nm (les cœurs d'InP sont à 3,1 nm) et un RQ autour de 7 %. D'autres groupes ont depuis présenté des synthèses de coques d'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme l'équipe de Bujak en 2014 qui propose une étude sur le passage dans l'eau et la fonctionnalisation de tels objets.<sup>191</sup>

Un dernier exemple de synthèse de coque sur les NCx d'InP est la formation d'hétérostructure de type I, InP/GaP/ZnS. GaP présente une différence de paramètre de maille de 6,8 % avec l'InP, quasiment autant que ZnS mais permet un meilleur confinement des porteurs de charges dans le cœur. En 2012, Kim *et al.* développent une synthèse en plusieurs étapes pour cette hétérostructure.<sup>192</sup> La première étape consiste en un échange de cations

---

<sup>187</sup> Kim, S.; Park, J.; Kim, S.; Jung, W.; Sung, J.; Kim, S.-W. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *346* (2), 347-351.

<sup>188</sup> Park, J.; Kim, S.; Kim, S.; Yu, S. T.; Lee, B.; Kim, S.-W. *J. Lumin.* **2010**, *130* (10), 1825-1828.

<sup>189</sup> Dennis, A. M.; Mangum, B. D.; Piryatinski, A.; Park, Y.-S.; Hannah, D. C.; Casson, J. L.; Williams, D. J.; Schaller, R. D.; Htoon, H.; Hollingsworth, J. a. *Nano Lett.* **2012**, *12* (11), 5545-5551.

<sup>190</sup> Protière, M.; Reiss, P. *Chem. Commun.* **2007**, *23*, 2417-2419.

<sup>191</sup> Gabka, G.; Leniarska, K.; Ostrowski, A.; Malinowska, K.; Skorka, L.; Donten, M.; Bujak, P. *Synth. Met.* **2014**, *187*, 94-101.

<sup>192</sup> Kim, S.; Kim, T.; Kang, M.; Kwak, S. K.; Yoo, T. W.; Park, L. S.; Yang, I.; Hwang, S.; Lee, J. E.; Kim, S. K.; Kim, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3804-3809.

d'environ 15 % des atomes de surface d'indium avec le galium. Ensuite, une fine couche de ZnS de 0,7 nm est déposée sur l'InP/GaP et permet d'atteindre le plus haut RQ décrit jusqu'à présent, 85 %. Les spectres d'absorbance et de fluorescence ainsi que des images de MET de cette hétérostructure sont présentés sur la Figure 95.

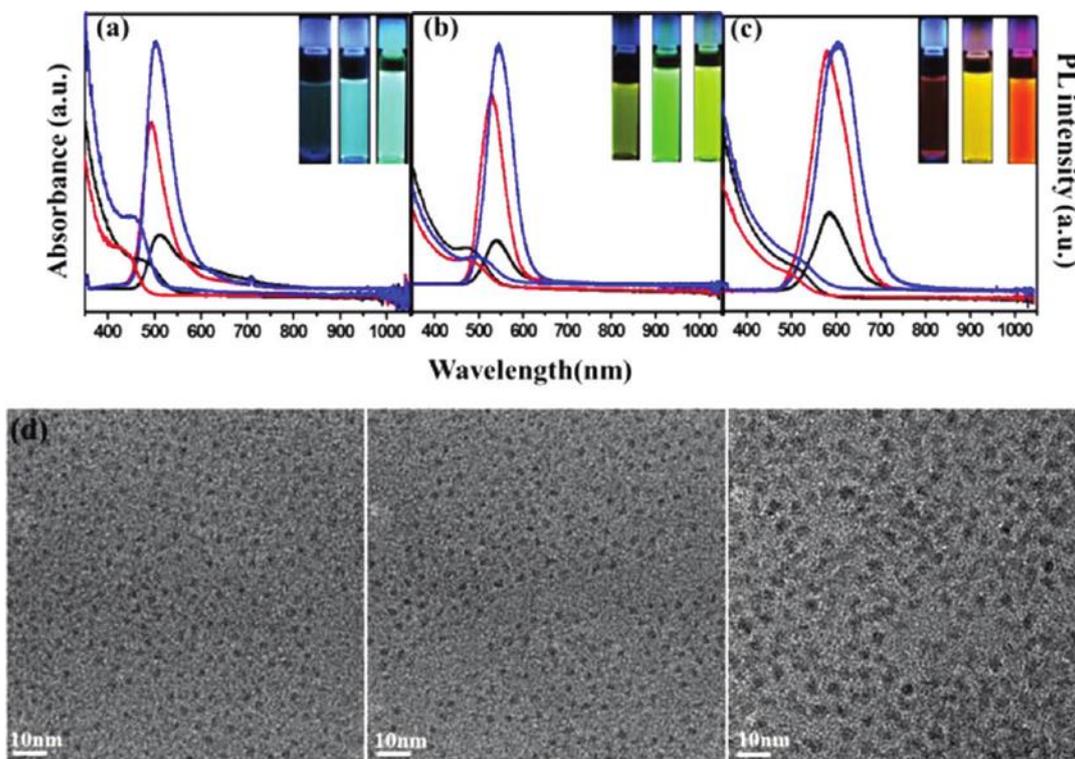


Figure 95. Spectres d'absorbance et de fluorescence et images de MET de nanocristaux d'InP, InP/GaP et InP/GaP/ZnS (de gauche à droite). (issu de la référence 192)

## 8. Motivation

Les NCx d'InP présentent un très faible RQ de l'ordre de 1 %. Nous avons observé qu'après exposition à l'air, les NCx d'InP présentent un RQ d'environ 4 % comme présenté au chapitre 4 Figure 82. Cette fluorescence est certainement due à une oxydation de la surface qui passive les pièges de surface. Cette observation nous a poussé à envisager la croissance d'une coque de matériau semi-conducteur sur les NCx d'InP afin d'augmenter leur RQ. Des applications telles qu'exposées dans le chapitre 1 pourront alors être envisageables pour ce nouveau type de NCx d'InP. D'autres phénomènes doivent être pris en compte comme la difficulté de faire croître une coque épaisse de ZnS. Nous avons donc exploré la synthèse de coque sur les NCx d'InP dont la synthèse a été optimisée au chapitre 4 en nous appuyant sur

l'expertise du laboratoire et la littérature en croissance de coque. L'exploration des méthodes de croissance nous permettrait de trouver une synthèse optimale d'hétérostructure InP/coque.

## **II. Études de l'influence d'un prétraitement**

La synthèse des NCx d'InP développée aux chapitres 3 et 4 s'appuie sur les travaux de l'équipe de Yang.<sup>104</sup> Cette équipe propose la croissance d'une coque de ZnS après un recuit de 7 heures dans le DDT. Ce groupe avance que le recuit dans le DDT permet la formation d'une première coque de ZnS, avec une augmentation du diamètre de 2,75 nm à 3,1 nm, ce qui augmente le RQ. Ils observent cependant un décalage vers les basses longueurs d'onde du pic excitonique en absorbance qu'ils attribuent à la dissolution partielle des NCx d'InP. Nous avons étudié l'influence du recuit avec des espèces à base de soufre afin de mettre en évidence cette augmentation du RQ et d'en comprendre les causes. Nous avons dans un premier temps exploré le recuit en présence de thiols qui peuvent, par la suite, servir de précurseurs de soufre.

### **1. Le recuit dans les thiols**

Après la synthèse des NCx d'InP, environ 2 mL de DDT (8 mmol) sont ajoutés et un recuit à la température de croissance est réalisé. Nous observons tout d'abord que pour des tailles de nanocristaux faibles, et donc respectivement pour des températures basses, les NCx sont dissouts rapidement en présence de DDT. Ainsi, pour des NCx synthétisés à 130 °C, à 160 °C, à 180 °C et à 230 °C (moins de 20 minutes de réaction pour les NCx d'InP), une dissolution totale est observée après 15 minutes. Pour des NCx de tailles plus importantes (diamètre > 3.5 nm), nous observons, comme l'équipe de Yang, un décalage vers les basses longueurs d'ondes du pic excitonique en absorbance. Ce décalage est dû à la dissolution partielle des NCx comme le montrent les spectres d'absorbance de la Figure 96A. En effet, suite au recuit en présence de DTT, l'absorbance à 350 nm diminue montrant une diminution de la quantité de matériau cristallisé.

De plus, sur la Figure 96B, nous présentons des spectres d'excitation à différentes longueurs d'onde ainsi que le spectre d'absorbance de NCx d'InP après un recuit de 30 minutes dans le DDT. En comparant les spectres d'excitation et d'absorbance, nous pouvons en déduire que différentes populations de NCx d'InP sont présentes. En effet, en fonction de la longueur d'onde sélectionnée, le spectre d'excitation varie ce qui prouve que l'échantillon

est polydisperse. De plus, malgré une augmentation du RQ jusqu'à 21 %, la largeur à mi-hauteur du pic excitonique est d'environ 90 nm en fluorescence, ce qui est très large comparé aux synthèses classiques de NCx d'InP (entre 45 et 60 nm). Cette valeur est certainement due aux différentes populations de NCx présentes dans le mélange. Ce mélange de populations peut être intrinsèque aux conditions de formation des cœurs d'InP ou bien provoqué par l'étape de recuit en présence de DTT. En effet, cette étape engendrant une dissolution partielle des NCx, elle peut provoquer une augmentation de la dispersion en taille des NCx. Des résultats similaires sont obtenus avec l'octane-1-thiol et le butane-1-thiol.

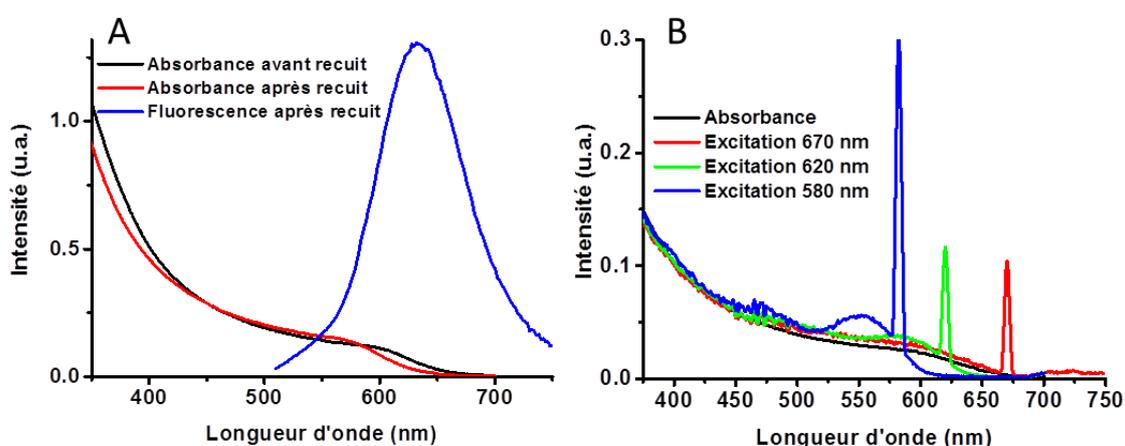


Figure 96. (A) Spectres d'absorbance de NCx d'InP avant (en noir) et après recuit (en rouge) à 230 °C et spectre de fluorescence (en bleu) de NCx d'InP recuit dans le DDT pendant 30 minutes à 230 °C. (B) Spectres d'absorbance et d'excitation de fluorescence de NCx d'InP recuit dans le DDT pendant 30 minutes à 230 °C.

Ainsi le recuit dans le DDT, même s'il augmente le RQ, engendre une grande polydispersité dans l'échantillon et dissout une partie du matériau. Le rôle du DDT n'est pas très bien compris mais une possibilité est la coordination du soufre à la surface de la nanoparticule qui passiverait en partie les pièges de surface. Cependant, comme nous venons de le voir, le DDT provoque une dissolution totale ou bien partielle des NCx en fonction de leur taille. Il convient donc d'explorer d'autres conditions de recuit et nous avons étudié le recuit dans les sulfures de phosphines. Tout comme les thiols, les sulfures de phosphines peuvent servir, par la suite, de précurseur de soufre pour la croissance de coques de ZnS.

## 2. Le recuit dans les sulfures de phosphines

Afin d'éviter le phénomène de dissolution des NCx, nous avons remplacé le DTT par un sulfure de phosphine : la TBPS ou la TOPS. Le mode opératoire est le même que pour le DDT. Dans le cas de la TBPS, aucun changement n'est observé après recuit. Le RQ n'augmente pas et aucun décalage vers les basses longueurs d'onde n'est observé en absorbance. Pour la TOPS, nous n'observons pas de dissolution des NCx sauf dans le cas d'un recuit pendant plus de 12 heures à 200 °C. Lorsque les NCx d'InP sont synthétisés à 200 °C (avec la présence de  $ZnCl_2$ ) puis recuit 40 minutes avec la TOPS, nous obtenons les particules présentées sur la Figure 97. Tout d'abord, nous observons un affinement du pic excitonique en absorbance ainsi qu'une augmentation de la fluorescence. La largeur à mi-hauteur du pic en fluorescence est de 57 nm à 630 nm. Cette valeur est proche des valeurs obtenues classiquement pour des NCx d'InP.

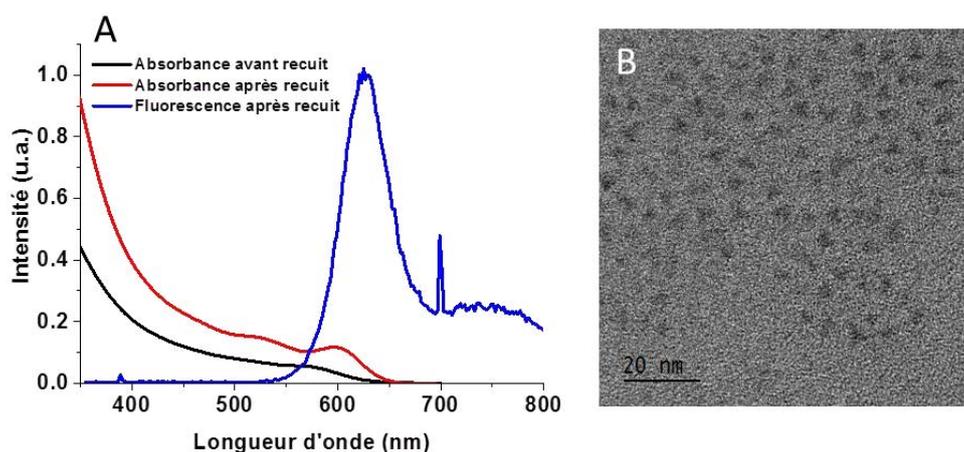


Figure 97. (A) Spectre d'absorbance avant recuit (en noir) et après recuit (en rouge) et de fluorescence (en bleu) et (B) image de MET de NCx d'InP recuit pendant 40 minutes dans la TOPS à 200 °C.

Cependant, sur le spectre de fluorescence (Figure 97A), nous observons un large pic pour des longueurs d'onde supérieures à 700 nm en fluorescence qui correspondent à des pièges de surface. La passivation par la TOPS n'est donc pas totale et certains pièges subsistent. La formation d'une coque permettrait de mieux passiver la surface et le recuit pourrait être une première étape dans la croissance de matériaux à base de soufre comme le ZnS par exemple. Nous allons explorer différentes voies de synthèses de coque. Nous nous intéresserons particulièrement aux coques à base de ZnS et de ZnSe qui sont des matériaux de coques qui permettent la formation d'hétérostructures de type I.

### III. Études des différentes voies de synthèses pour les coques de ZnS sur InP

#### 1. Systèmes cœur/coque de la littérature

Comme nous l'avons vu dans la partie II, de nombreuses voies de synthèses ont été développées dans les dernières années pour déposer une coque de semi-conducteur sur les NCx d'InP. Nous avons donc souhaité reproduire dans un premier temps certaines synthèses de coques de ZnS. Nous avons commencé par étudier les synthèses de coque sur des NCx d'InP formés à partir de  $P(TMS)_3$ , étant donné la plus grande maturité de ces synthèses.

Nous avons tout d'abord essayé de reproduire la synthèse de Xie *et al.*<sup>71</sup> La synthèse de la coque consiste à injecter successivement du  $Zn(st)_2$  à 0,1 M dans l'ODE et du S-ODE à 0,1 M dans l'ODE à 150 °C. Entre chaque cycle, la température est montée à 220°C pendant 30 minutes. En suivant ce procédé, nous avons obtenu des NCx présentant un RQ de 31 % avec une longueur d'onde d'émission de 540 nm et une largeur à mi-hauteur de 62 nm (Figure 98). Cependant, Les NCx obtenus présentent des propriétés optiques en deçà des objets décrits dans les travaux de Xie *et al.*

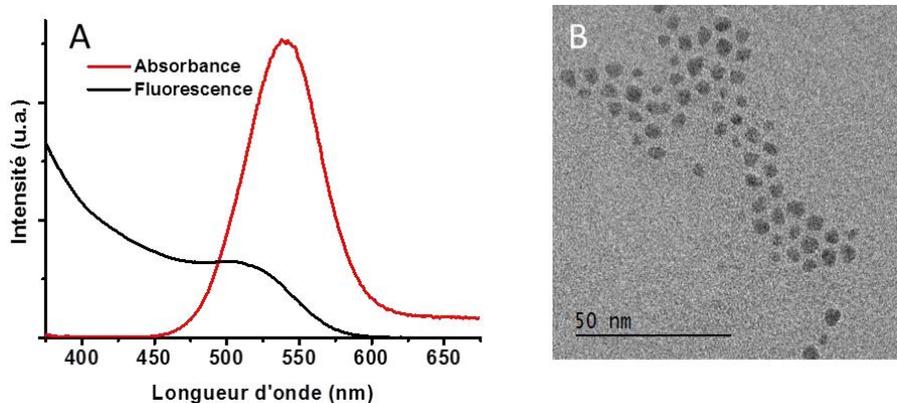


Figure 98. (A) Spectre d'absorbance et de fluorescence et (B) image de MET de NCx d'InP synthétisés selon le protocole de Xie *et al.*

Dans un second temps, nous avons reproduit la synthèse de Li *et al.*<sup>54</sup> Les précurseurs de cœurs d'InP et de coque de ZnS ( $Zn(st)_2$  et DDT) sont placés dans le ballon à TA. Le mélange est ensuite chauffé à 2 °C/s jusqu'à 230 °C puis laissé 1h30 à réagir. Un changement de couleur est bien observé durant la montée en température. Les NCx présentent une longueur d'onde d'émission à 500 nm avec une largeur à mi-hauteur de 53 nm. La dispersion en taille est donc relativement étroite comparée à la synthèse proposée par Xie *et al.* mais le

RQ n'est que de 19 %. Cette valeur est faible par rapport à la valeur présentée dans la littérature mais peut s'expliquer par différents facteurs. Les synthèses « one pot » sont très sensibles à la quantité relative de chaque composé, et également à la vitesse de montée en température. Cette dernière a pu être légèrement différente de celle réalisée dans les travaux décrits dans la littérature, notamment à cause de la différence de matériel.

Enfin, nous avons reproduit une synthèse de coque de ZnS réalisée sur des NCx d'InP formés à partir d'aminophosphine. Il s'agit de la synthèse mise au point en 2013 par Song *et al.*<sup>104</sup> Elle consiste à réaliser un recuit à 200 °C au DDT pendant 7 heures avant d'ajouter une dispersion de Zn(st)<sub>2</sub> dans l'ODE et de laisser réagir 4 heures à 180°C. En fin de synthèse, les NCx présentent une longueur d'onde d'émission à 700 nm avec une largeur à mi-hauteur de 90 nm. La dispersion en taille des NCx est donc très importante, cependant le RQ atteint 43 %. Malheureusement, ces valeurs restent plus faibles que celles présentées dans la littérature (RQ de 53 % et largeur à mi-hauteur de 60 nm).

Ces premières études montrent que la reproductibilité des synthèses est dépendante des variations d'impuretés existant dans les réactifs et les solvants employés mais aussi dans les différences d'équipements de chauffage entre les laboratoires.

## 2. Synthèse à basse température

Nous avons étudié la synthèse de coque de ZnS dans des conditions plus facilement reproductibles, c'est-à-dire à plus basse température afin d'éviter les différences dans les cinétiques de conversions des précurseurs. Cette croissance de coque s'appuie sur des travaux qui permettent la croissance de NCx de ZnS à basse température.<sup>193,135</sup> Après la synthèse des NCx d'InP, la dispersion est placée à TA. Une solution de thioacétamide et de ZnCl<sub>2</sub> dans un mélange OLA/OCA est ajoutée. Ensuite, le mélange est laissé à réagir à 60 °C pendant 3 heures. La formation de ZnS passe par la formation d'H<sub>2</sub>S *via* la réaction entre la thioacétamide et une amine primaire. En fin de réaction, et après centrifugation, nous observons un surnageant jaune certainement dû à des polysulfures. Le précipité est orangé mais aucune fluorescence n'est observée. Sur la Figure 99, sont présentés le spectre d'absorbance des NCx (qui n'a pas évolué lors de la réaction) et les images de MET du surnageant et du précipité. Le précipité ne contient que des NCx d'InP légèrement dégradés et le surnageant contient des bâtonnets et quelques NCx. Les bâtonnets correspondent à la nucléation secondaire de ZnS et les NCx correspondent certainement à des NCx d'InP. Nous

---

<sup>193</sup> Daniels, S.; Christian, P.; O'brien, P. *J. Exp. Nanosci.* **2006**, *1* (1), 97-102.

avons par la suite fait varier la température (jusqu'à 120 °C) et le temps de réaction (entre 30 minutes et 6 heures) mais aucune amélioration n'a été observée.

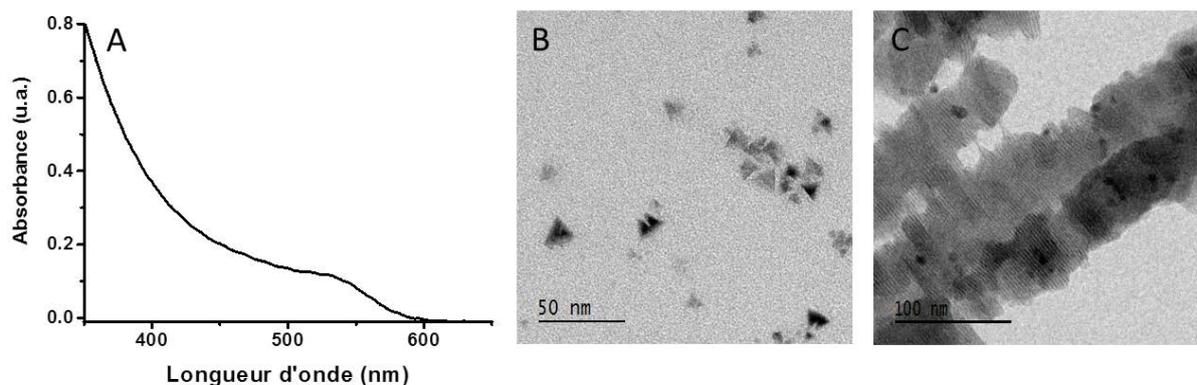


Figure 99. (A) Spectre d'absorbance, (B) image de MET du précipité et (C) image de MET du surnageant de la réaction entre les NCx d'InP, la thioacétamide et le  $ZnCl_2$  à 60 °C pendant 3 heures.

La croissance de coque de ZnS par la méthode présentée n'a donc pas permis le dépôt d'une couche de ZnS mais seulement une nucléation secondaire de bâtonnets de ZnS à côtés des NCx d'InP préalablement formés. Cette absence de croissance, sur les NCx d'InP, peut s'expliquer par la différence de structure cristalline des deux matériaux. En effet, nous avons vu précédemment que les NCx d'InP possèdent une structure cubique zinc blende. Dans ce type de synthèse, les NCx de ZnS sont obtenus via un mécanisme lamellaire qui forme des NCx avec une structure wurtzite. Ainsi, le ZnS ne peut pas croître facilement par épitaxie sur les NCx d'InP à cause des tensions engendrées par la différence de structures cristallines.

Par la suite, nous avons étudié des synthèses plus classiques de croissance de coque de ZnS sur les NCx d'InP synthétisés au chapitre 4. Les synthèses présentées sont adaptées de croissance de coques développées dans la littérature.

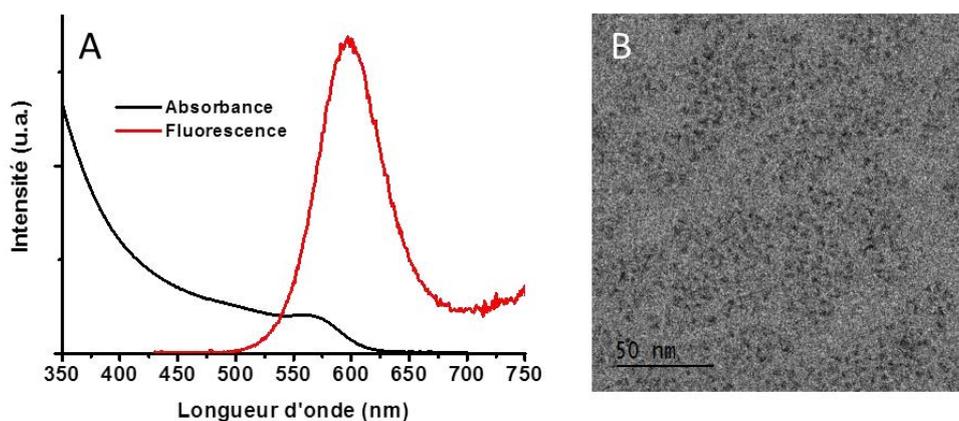
### 3. Synthèse par des méthodes « one pot » et assimilées

Nous avons tout d'abord étudié les synthèses de coque en « one pot » et l'influence de différents précurseurs de soufre sur la croissance de la coque de ZnS. Pour cela, nous avons développé des synthèses en « one pot » avec le DDT, la TOPS et le S-ODE. Après synthèse des NCx d'InP à 180 °C, 1 mL d'oléate de zinc ( $Zn(OA)_2$ ) à 0,1 M dans l'ODE et 1 mL de DDT sont ajoutés à TA. La synthèse en « one pot » est délicate avec les synthèses d'InP développées aux chapitres 3 et 4, c'est pourquoi les précurseurs sont ajoutés après obtention des NCx d'InP. En effet, nous avons vu que la formation de NCx d'InP s'accompagne de la

formation d'autres espèces qui peuvent interagir avec les précurseurs pour la croissance de la coque. Le mélange est ensuite chauffé à 250 °C pendant 30 minutes. Le spectre d'absorbance ne se décale pas. En fluorescence, nous pouvons observer un pic de fluorescence à 560 nm avec une largeur à mi-hauteur de 80 nm et un RQ de 7 %. De plus, le spectre de fluorescence montre encore la présence de défauts de surface avec une augmentation d'intensité vers les grandes longueurs d'onde.

Nous avons ensuite remplacé le DDT par la TOPS, un autre précurseur de soufre très utilisé en synthèse de coque de NCx. La dispersion de NCx d'InP est placée à TA sous atmosphère inerte et 1 mL de TOPS à 0,1 M est ajouté à la solution. Celle-ci est ensuite placée à 200 °C et après quelques minutes, 1 mL de Zn(OA)<sub>2</sub> à 0,1 M dans l'ODE est ajouté puis le mélange est placé à 260 °C. Le spectre d'absorbance s'affine et une légère augmentation de la fluorescence est observée (RQ < 5 %). Les résultats obtenus semblent être les mêmes que lors d'un recuit dans la TOPS seule et aucune coque de ZnS n'est observée.

Enfin, nous avons étudié un précurseur de soufre plus réactif, le S-ODE. La synthèse est la même que décrite précédemment en employant du S-ODE à 0,1 M à la place de la TOPS. Les résultats en spectroscopie d'absorbance, de fluorescence et de MET sont présentés sur la Figure 100. Les images MET ne permettent pas de conclure sur une croissance ou sur un réarrangement des NCx. Cependant, une augmentation de la fluorescence est observée au cours de la synthèse avec un RQ de 13 % en fin de réaction. Le pic de fluorescence est situé à 600 nm avec une largeur à mi-hauteur de 60 nm. Ensuite, nous avons inversé l'ordre d'ajout des précurseurs de zinc et de soufre afin d'étudier l'impact sur le dépôt de la coque. Mais malheureusement, le RQ obtenu est plus faible (5 %) même si les autres propriétés d'absorbance et de taille restent inchangées.



**Figure 100. (A) Spectres d'absorbance et de fluorescence et (B) image de MET de NCx d'InP avec ajout rapide de S-ODE et Zn(OA)<sub>2</sub>.**

Malgré une largeur à mi-hauteur acceptable par rapport aux synthèses de NCx d'InP/ZnS existants, les RQ obtenus sont trop faibles avec ce type de synthèse pour envisager une application à partir de cette méthode.

Pour le reste du manuscrit, nous ne représenterons pas les spectres d'absorbance avant l'ajout des précurseurs de zinc et de soufre lorsqu'aucun changement n'a été observé suite à ce dernier.

#### **4. Synthèse par cycle de chauffage**

Nous avons par la suite exploré les synthèses de coque de ZnS par cycle de chauffage en adaptant la synthèse proposée par Xie *et al.*<sup>71</sup> Pour cette méthode de croissance de coque, nous utiliserons du Zn(OA)<sub>2</sub> à 0,1 M et du S-ODE à 0,1 M. Après la synthèse des NCx d'InP, la consigne de température est abaissée à 50 °C et un mélange des deux précurseurs de soufre et de zinc est ajouté à la solution (0,83 mL de chaque solution). Le mélange est placé à 180 °C pendant 20 minutes puis la température est abaissée à 120 °C afin d'effectuer un ajout supplémentaire des précurseurs de coque puis la température est augmentée à nouveau à 180 °C. Ce cycle est ainsi répété quatre fois en tout en augmentant la quantité de précurseurs. Cette méthode permet d'éviter la formation d'une nucléation secondaire de ZnS. A la fin, Les NCx présentent une longueur d'onde d'émission à 630 nm avec une largeur à mi-hauteur de 83 nm et un RQ de 5 %. Aucun changement n'est observé au MET par rapport aux NCx d'InP, ni en taille, ni en morphologie. Une hypothèse pour l'absence de croissance est la trop faible température de réaction.

Par la suite la même réaction est réalisée mais à 200 °C et 260 °C (à la place de 120 °C et 180 °C). Le mélange est alors chauffé à 260 °C pendant 20 minutes puis le mélange est refroidit à 200 °C. Les précurseurs de soufre et de zinc sont alors ajoutés successivement en réchauffant la solution entre chaque injection de précurseur. Ce cycle est répété quatre fois. Les NCx obtenus présentent une longueur d'onde de fluorescence à 600 nm avec une largeur à mi-hauteur de 55 nm et un RQ de 12 % (Figure 101A). Sur l'image de MET de la Figure 101B, les NCx présentent une forme plus sphérique que les NCx d'InP mais toujours sans croissance apparente. Comme dans le cas des croissances « one pot », nous observons plutôt un réarrangement qu'une véritable croissance de coque de ZnS.

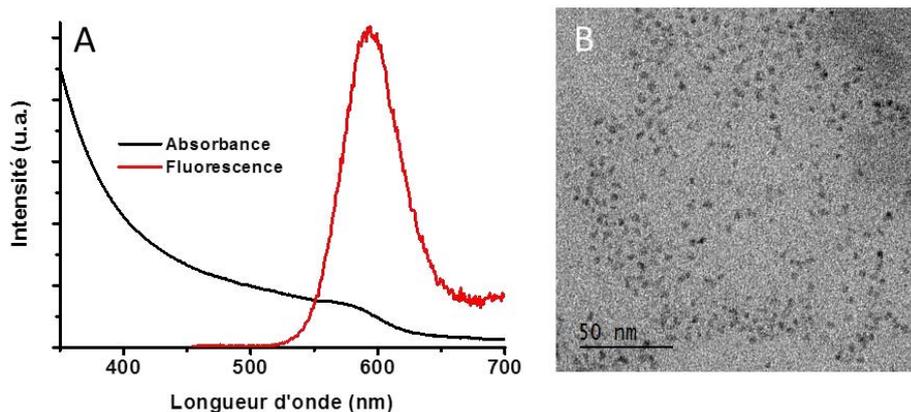


Figure 101. (A) Spectre d'absorbance et de fluorescence et (B) image de MET de NCx d'InP traités avec des cycles de chauffage avec  $Zn(OA)_2$  et S-ODE.

La synthèse par cycle de chauffage permet d'obtenir des NCx d'InP avec une fluorescence légèrement améliorée. La largeur à mi-hauteur démontre une distribution en taille réduite confirmée par les images de MET. Cependant, le dépôt d'une coque de ZnS n'est pas réellement visible et un réarrangement de la structure est plutôt envisagé. Nous avons donc étudié la méthode de dépôt par SILAR qui est une méthode qui permet de contrôler, très précisément, le dépôt de monocouches de coque.

## 5. Synthèse via la méthode SILAR

Afin d'ajouter les précurseurs de soufre et de zinc monocouche par monocouche, la concentration et la taille des NCx d'InP doivent être connues. Pour ce faire, nous utilisons le calcul détaillé en annexe qui est dérivé des mesures d'absorbance réalisées en fin de synthèse sur les NCx d'InP. Après la formation des NCx d'InP, le mélange est refroidi à TA et une quantité de  $Zn(OA)_2$  et de S-ODE (tous deux à 0,1 M) correspondant à une couche de ZnS sont ajoutées. Le mélange est alors chauffé à 180 °C pendant 20 minutes (la température est choisie en adaptant les travaux de Xie *et al.*<sup>71</sup>). Ce premier ajout est fait à TA afin d'éviter la formation de nucléation secondaire de NCx de ZnS. Par la suite, les précurseurs anioniques et cationiques sont ajoutés l'un après l'autre, en conservant la réaction à haute température et en laissant le mélange réagir environ 10 minutes entre chaque injection. La solution obtenue après quatre couches de ZnS ne présente aucune fluorescence mais une nucléation de NCx de ZnS est observée par une augmentation de l'absorbance à 350 nm.

Cette absence de réactivité est certainement due à une température de réaction trop faible. Nous avons donc augmenté la température jusqu'à 260 °C. Le premier ajout de

précurseurs se fait toujours à TA puis la consigne est mise à 260 °C. Comme présenté sur la Figure 102, les NCx présentent une longueur d'onde d'émission à 618 nm avec une largeur à mi-hauteur de 72 nm. Le RC est de 26 % après quatre couches de ZnS. Cependant les images de MET ne montrent aucune croissance de coque de ZnS et encore une fois l'hypothèse d'un réarrangement des NCx est avancée plutôt qu'un réel dépôt.

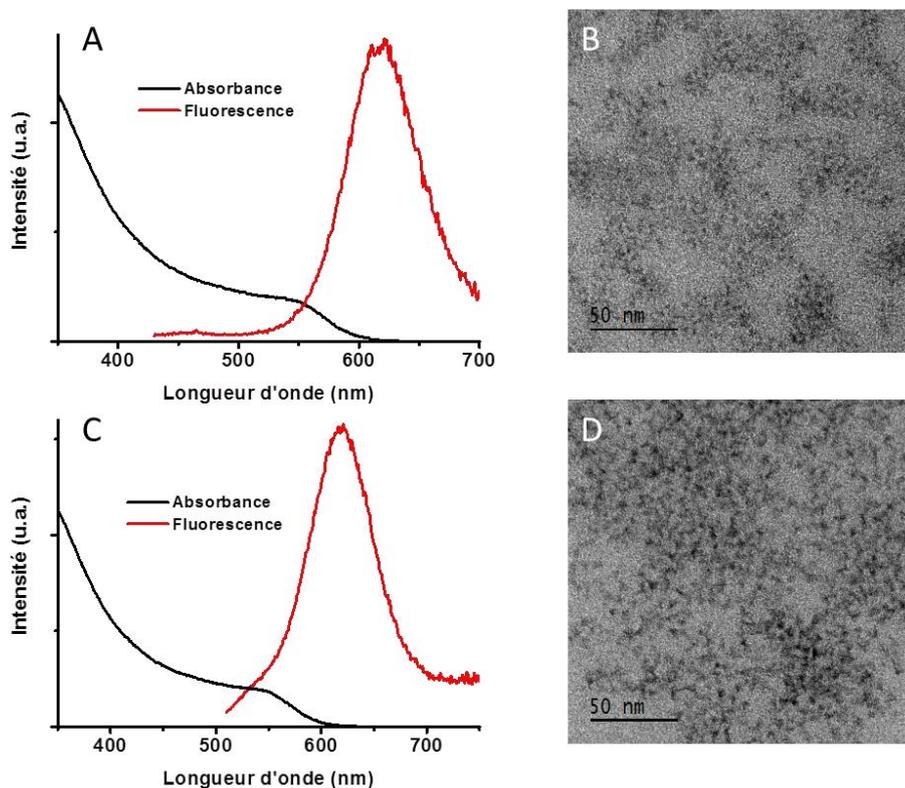


Figure 102. (A) Spectre d'absorbance et de fluorescence et (B) image de MET de NCx d'InP après une SILAR sans dilution préalable. (C) Spectre d'absorbance et de fluorescence et (D) image de MET de NCx d'InP après une SILAR avec une dilution préalable.

Afin d'améliorer le dépôt de coque de ZnS sur les NCx d'InP, 5 mL d'OLA sont ajoutés avant la première injection de précurseurs de soufre et de zinc. Cet ajout permet de diminuer la concentration en NCx d'InP et d'améliorer l'homogénéité du mélange. Le RQ des NCx est plus élevé que sans dilution (32 %) mais la largeur à mi-hauteur du pic en émission est plus grande (78 nm). Ce dernier résultat ne va pas dans le sens de l'amélioration de polydispersité du mélange.

En résumé, nous observons qu'une croissance de coque de ZnS discernable en MET est difficile à réaliser avec les précurseurs employés. Nous avons donc exploré une synthèse différentes à base de  $Zn(DDTC)_2$ , un composé à la fois précurseur de zinc et précurseur de soufre.

## 6. Synthèse avec le diéthylthiocarbamate de zinc

La synthèse étudiée est adaptée de croissance de coque de ZnS sur des NCx de CuInS<sub>2</sub>.<sup>194,195,196</sup> Parmi les avantages de cette méthode, nous pouvons noter qu'elle est facile à mettre en œuvre mais aussi que la morphologie entre les NCx d'InP et les NCx de CuInS<sub>2</sub> est très proche, en tétraèdre, avec tous deux des structures cubiques. Cette similitude pourrait permettre une croissance plus facile du ZnS sur les NCx d'InP. Le Zn(DDTC)<sub>2</sub> est un précurseur à la fois source de zinc et de soufre. Cependant, un excès de soufre par rapport au zinc est apporté par ce composé. Afin de garder une stœchiométrie Zn:S 1:1, du Zn(OA)<sub>2</sub> est ajouté à ce premier précurseur. Après la croissance des NCx d'InP à 180 °C, nous procédons à l'injection goutte à goutte à 7 mL/h et à 190 °C d'un mélange contenant du Zn(DDTC)<sub>2</sub>, du Zn(OA)<sub>2</sub> dans l'ODE et l'OLA. Une image de MET et le spectre d'absorbance de cette réaction sont présentés sur la Figure 103. Les NCx semblent agrégés, aucune variation en absorbance et aucune fluorescence ne sont observées.

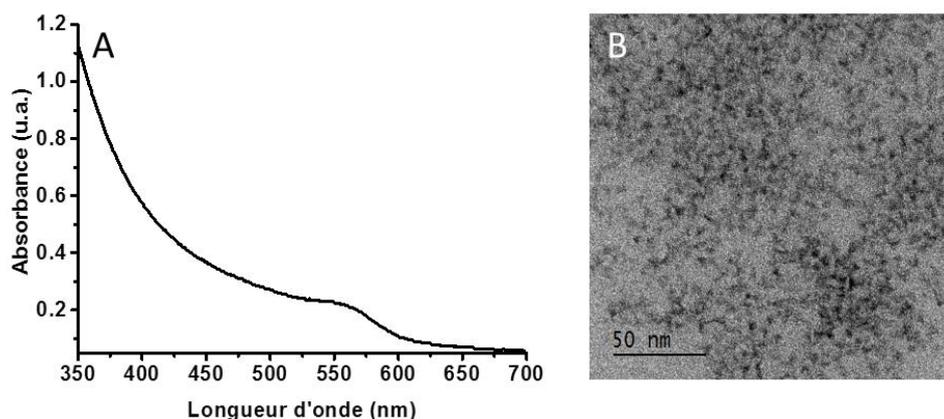


Figure 103. (A) Spectre d'absorbance et (B) image de MET de NCx d'InP réarrangés après recuit dans une solution contenant du Zn(DDTC)<sub>2</sub> et du Zn(OA)<sub>2</sub>.

Dans un second temps, nous avons réduit la quantité d'OLA présente dans le mélange et remplacé par de la dioctylamine. Les NCx obtenus sont fluorescents avec un pic de fluorescence centré à 590 nm et un RQ de 12 %. Le pic est cependant assez large avec 83 nm de largeur à mi-hauteur. Les spectres d'absorbance et de fluorescence ainsi que les images de MET avant et après réaction avec les précurseurs de zinc et de soufre sont présentés sur

<sup>194</sup> Li, L.; Daou, T. J.; Texier, I.; Kim Chi, T. T.; Liem, N. Q.; Reiss, P. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (12), 2422-2429.

<sup>195</sup> Pons, T.; Pic, E.; Lequeux, N.; Cassette, E.; Bezdetsnaya, L.; Guillemain, F.; Marchal, F.; Dubertret, B. *ACS Nano* **2010**, *4* (5), 2531-2538.

<sup>196</sup> Bouccara, S.; Fragola, A.; Giovanelli, E.; Sitbon, G.; Lequeux, N.; Pons, T.; Loriette, V. *J. Biomed. Opt.* **2014**, *19* (5), 51208.

la Figure 104. Les images de MET montrent des NCx avec des formes plus sphériques que sans ajout de précurseurs de zinc et de soufre. La croissance observée reste très faible comparée aux quantités de précurseurs injectées et à la taille initiale des NCx d'InP. Nous pouvons donc supposer que le dépôt de coque de ZnS est limité et coexiste peut-être avec un réarrangement de surface qui permet une passivation de la surface.

Nous avons également étudié l'influence d'un recuit dans le DDT ou dans la TOPS avant la croissance de coque de ZnS afin de passiver la surface avant la croissance de la coque. Malheureusement, le recuit dans la TOPS ne permet pas une croissance de coque de ZnS à partir de  $Zn(DDTC)_2$ . En effet, aucune réaction ou augmentation de fluorescence n'est observée. Cependant, le recuit avec 1 mL de DDT à 190 °C avant la synthèse de coque permet d'obtenir un RQ de 40 % avec une largeur à mi-hauteur de 78 nm pour une longueur d'onde d'émission à 595 nm (Figure 104B). Ce léger décalage en longueur d'onde d'émission est dû à des NCx d'InP initiaux légèrement plus grands car laissés réagir un peu plus longtemps. Cependant, aucune augmentation de taille significative n'est pas observée sur les clichés de MET par rapport aux cœur/coques sans recuit avec le DDT.

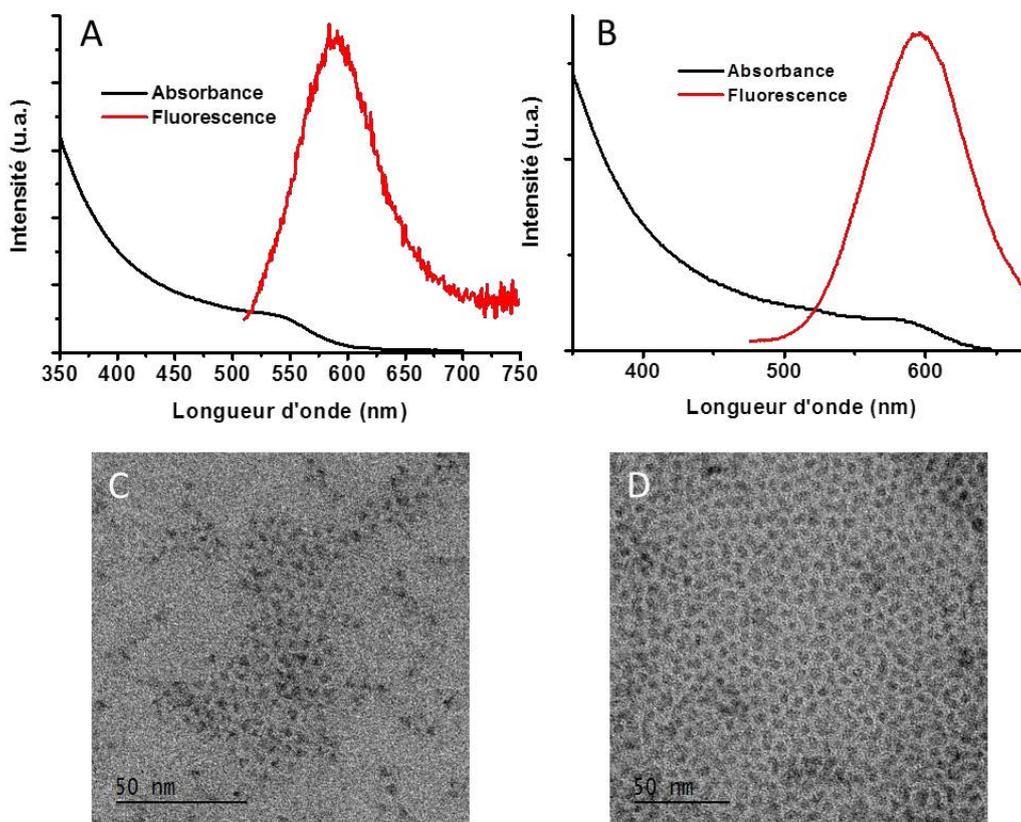


Figure 104. Spectres d'absorbance de NCx d'InP avec l'ajout de précurseurs de zinc et soufre (A) sans recuit et (B) avec recuit dans le DDT. (C) image de MET de NCx d'InP avant et (D) après l'ajout de précurseurs de zinc et de soufre.

La croissance d'une coque de ZnS autour des NCx d'InP synthétisés au chapitre 4 n'a pas pu être observée quel que soit la méthode d'injection utilisée. Ce phénomène peut s'expliquer par la grande différence de paramètres de maille (~ 8 %) entre l'InP et le ZnS. Afin de pallier à cette difficulté, la croissance de ZnSe, comme déjà mentionnée au début de ce chapitre, pourrait être un axe de développement. Cependant, par manque de temps, nous n'avons pas pu mettre en œuvre les expériences nécessaires.

Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons les travaux réalisés en parallèle sur le développement d'un système hybride NCx/silice/or afin d'améliorer la photo- et la chimie-stabilité ainsi que le RQ des NCx.

## **IV. Croissance d'hétérostructures de silice/or sur des nanocristaux semi-conducteurs**

### **1. Les systèmes nanocristaux/silice/or**

#### **a. Motivation**

Les NCx de semi-conducteurs présentent une fluorescence dont la longueur d'onde et l'intensité dépendent de la structure du matériau et de son environnement. Nous avons vu que les applications envisagées pour les NCx de semi-conducteur s'appuient sur leur propriétés optiques. Cependant, malgré une meilleure résistance au photoblanchiment par rapport aux fluorophores organiques, les NCx ne sont pas durablement photo-stables. La formation de structure hybride de matériaux fluorescents avec des métaux nobles permet de varier et notamment d'augmenter la fluorescence par des couplages plasmon/fluorescence.<sup>197,198</sup> Ces hétérostructures pourraient permettre d'améliorer les propriétés optiques des NCx d'InP recouvert d'une coque. Au sein du laboratoire, un système de NCx/silice/or a été développé et optimisé au cours de la thèse de Botao Ji<sup>199</sup> et nous nous appuyerons sur ces travaux. Les NCx d'InP/ZnS (ou d'une autre coque) n'étant pas encore optimisés, nous avons donc étudié la synthèse de matériaux hybrides sur des NPLs afin de vérifier sa reproductibilité et sa robustesse. Le travail décrit dans cette partie a été réalisé en collaboration avec Michele D'Amico.

---

<sup>197</sup> Lakowicz, J. R. *Anal. Biochem.* **2005**, 337 (2), 171-194.

<sup>198</sup> Ming, T.; Chen, H.; Jiang, R.; Li, Q.; Wang, J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3 (2), 191-202.

<sup>199</sup> Ji, B. *Synthesis and Optical Properties of Plasmonic Fluorescent Quantum Dots* (thèse de doctorat), *Université Pierre et Marie Curie* **2014**.

## b. Interactions plasmons/fluorescence

Les NPLs sont des NCx de semi-conducteur plats dont l'une des dimensions appelée épaisseur est significativement plus petite que les autres dimensions. Ainsi l'exciton créé dans la NPL est confiné dans 1 dimension, l'épaisseur, à l'inverse des NCx présentés dans ce manuscrit (confinement en 3 dimensions). De par le contrôle à la monocouche atomique près de leur épaisseur lors de leurs préparations, les NPLs possèdent des propriétés optiques uniques avec notamment un pic de fluorescence plus étroit que les NCx. Les NPLs utilisées dans ce manuscrit et synthétisées par Brice Nadal, sont des systèmes cœur/coque CdSe/CdS avec des dimensions de 30\*30\*20 nm (dimensions du cœur CdSe : 15\*15\*1,3 nm).

Dans un métal, les électrons ne sont pas liés à un ion métallique mais circulent dans tout le nanocristal. Lorsqu'une lumière incidente de la même fréquence que le mode de vibration normal des électrons dans la nanoparticule métallique excite celle-ci, un phénomène de résonance plasmon apparaît. Les coques métalliques qui encapsulent des billes de silice par exemple, permettent de faire varier la résonance plasmonique sur le spectre du visible et de l'IR par variation de la taille du cœur de silice et de l'épaisseur de la coque. C'est en 1998 que le groupe de Halas a synthétisé pour la première fois un système cœur/coque silice/Au.<sup>200</sup> Ce système silice/Au sera le système étudié dans cette partie pour l'encapsulation des NPLs. Les couplages entre les plasmons de surface du métal et la fluorescence des QDs peuvent induire différents phénomènes comme l'augmentation ou l'annulation de la fluorescence et une modification du temps de vie radiatif.<sup>198</sup>

## 2. Études des hétérostructures nanoplaquettes/silice/or

### a. Enrobage par une coque de silice

Ainsi, quelques études ont été réalisées sur la formation de nanoparticules hybrides NCx/métaux nobles et présentent l'intérêt de tels hétérostructures pour l'amélioration des propriétés optiques mais aussi leur facilité d'utilisation post-synthèse puisqu'elles restent dispersées en solution.<sup>201,202</sup> Afin d'optimiser le couplage plasmon/fluorescence, une coque de silice peut être formées autour des NCx. La couche de silice permet notamment d'éviter le contact du métal avec le QDs. En effet ce contact annule la fluorescence des NCx. De nombreuses équipes se sont intéressées à l'incorporation de NCx sphériques dans la silice par

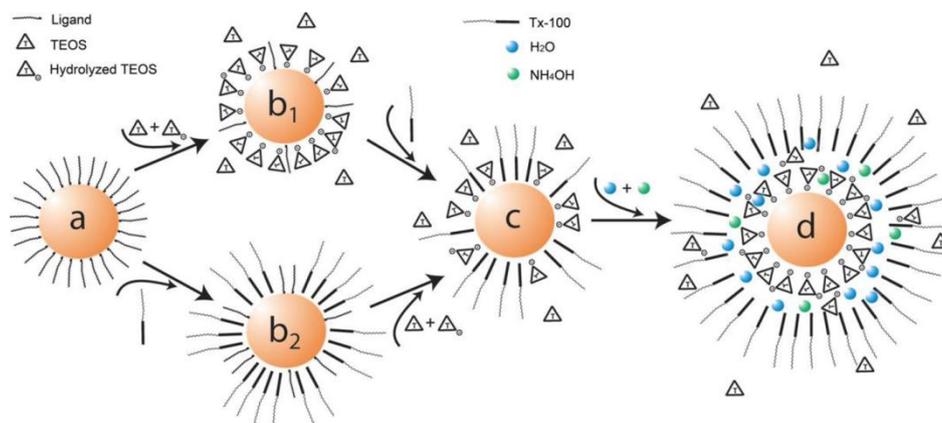
---

<sup>200</sup> Oldenburg, S.; Averitt, R.; Westcott, S.; Halas, N. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288* (2-4), 243-247.

<sup>201</sup> Jin, Y.; Gao, X. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4* (9), 571-576.

<sup>202</sup> Ji, B.; Giovanelli, E.; Habert, B.; Spinicelli, P.; Nasilowski, M.; Xu, X.; Lequeux, N.; Hugonin, J.-P.; Marquier, F.; Greffet, J.-J.; Dubertret, B. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10* (2), 170-175.

deux principales méthodes : la méthode Stöber et la microémulsion inverse. Nous nous sommes intéressés à la méthode de microémulsion inverse qui consiste à une phase aqueuse dispersée dans l'huile et qui permet l'encapsulation de NCx hydrophiles et hydrophobes. Cette méthode est très simple à mettre en œuvre, très reproductible et produit des billes de silice avec une faible dispersion en taille et en diamètre selon la quantité d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) ajoutée. Le groupe de Meijerink a proposé un mécanisme de formation des billes de silice représenté sur la Figure 105.<sup>203</sup>



**Figure 105. Schéma du mécanisme de formation de sphères de silice autour d'un NC par microémulsion inverse. (issu de la référence 203)**

Deux voies en compétition peuvent conduire à la formation des billes de silice par la méthode de microémulsion inverse. La première est le remplacement des ligands hydrophobes des NCx par les molécules de surfactants (ici du Triton X-100 ou polyéthylène glycol-mono[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl]éther). Puis des molécules de TEOS hydrolysées viennent s'intercaler. La seconde voie est le remplacement des ligands hydrophobes des NCx par des molécules de TEOS hydrolysées formées suite à l'introduction d'hydroxyde d'ammonium dans le milieu. Par la suite des molécules de Triton X-100 viennent s'intercaler entre les molécules de TEOS. Ces deux voies sont possibles suivant quel réactif est ajouté en premier. Des molécules d'eau et d'ammonium sont présentes entre les molécules de TEOS recouvrant les NCx et la couche de molécules de surfactants. C'est à l'interface que la croissance de silice a lieu avec hydrolyse et condensation du TEOS.

Afin de former des coques de silice autour de nos NPLs, nous avons utilisé la méthode de la microémulsion inverse. Le protocole détaillé est présenté en annexe. Le 1-hexanol est ajouté au milieu et joue le rôle de co-solvant afin de dissoudre le Triton X-100 dans le

<sup>203</sup> Koole, R.; van Schooneveld, M. M.; Hilhorst, J.; de Mello Donegá, C.; Hart, D. C. ' t; van Blaaderen, A.; Vanmaekelbergh, D.; Meijerink, A. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (7), 2503-2512.

cyclohexane. Grâce à cette méthode, nous avons été capables d'encapsuler les NPLs au centre des billes de silice. La concentration en NPLs ainsi que la quantité de TEOS ont été optimisés afin d'obtenir des billes de silice d'une taille voulue avec une seule NPL dans chaque bille. Ainsi les systèmes NPLs/silice présentent une bonne monodispersité (diamètre de  $94 \pm 6$  nm) et une forme légèrement allongée qui reproduit l'anisotropie des NPLs. De plus, quasiment la totalité des billes de silice ne contiennent qu'une seule NPL ( $> 90\%$ ) et très peu de billes sont vides (environ  $7\%$ ). Ces valeurs ont été obtenues par une étude statistique des objets obtenus observés sur grilles de MET. Les Figure 106A et B schématisent la formation de la coque de silice autour des NPLs et présente les images de MET et les spectres d'absorbance et de fluorescence de cette étape. En 2014, un travail similaire a été réalisé par Hutter *et al.* où ils enrobent des NPLs et des bâtonnets dans des coques de silices.<sup>204</sup> Les coques présentent une plus grande anisotropie que les coques que nous proposons puisque l'épaisseur de leur coque reste limitée entre 3 et 17 nm.

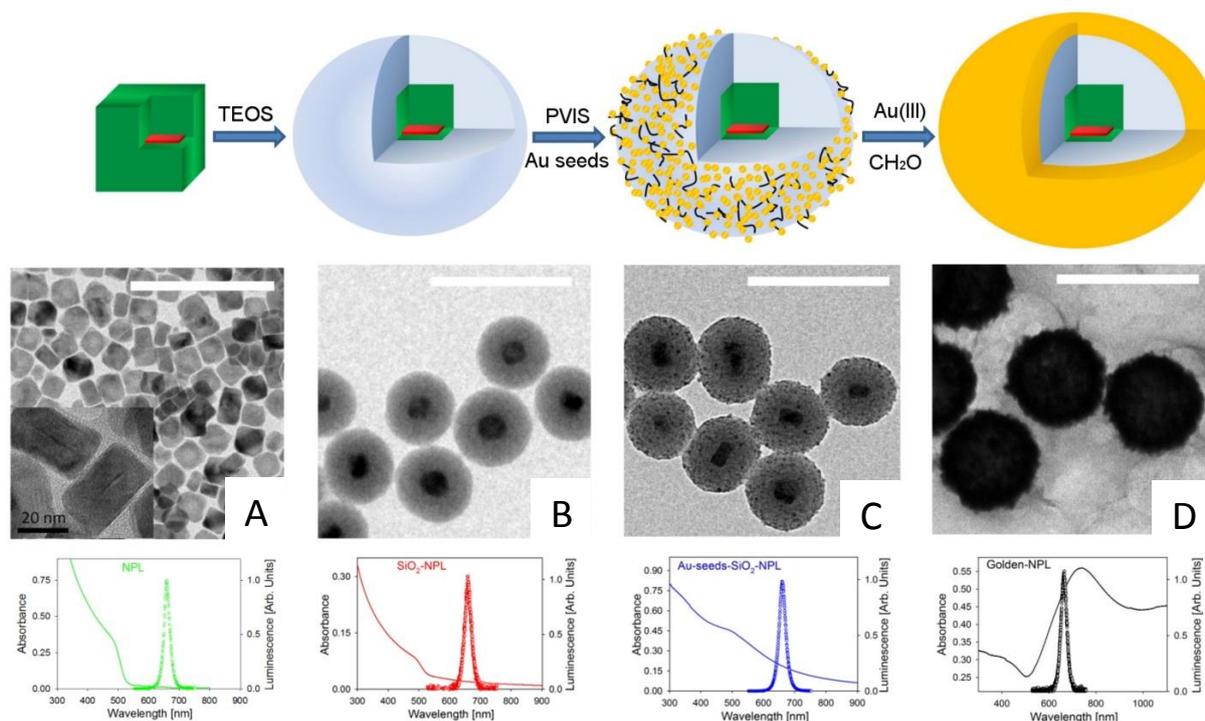


Figure 106. En haut : schéma des différentes étapes de préparation de NPLs/SiO<sub>2</sub>/Au. Au milieu : images de MET des différentes étapes de préparation de NPLs/SiO<sub>2</sub>/Au (la barre blanche représente une distance de 200 nm). En bas : spectres d'absorbance et de fluorescence des différentes étapes de préparation de NPLs/SiO<sub>2</sub>/Au. De gauche à droite : (A) NPLs, (B) NPLs/SiO<sub>2</sub>, (C) NPLs/SiO<sub>2</sub>/germes d'Au et (D) NPL/SiO<sub>2</sub>/Au.

<sup>204</sup> Hutter, E. M.; Pietra, F.; van Dijk - Moes, R. J. A.; Mitoraj, D.; Meeldijk, J. D.; de Mello Donegá, C.; Vanmaekelbergh, D. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (5), 1905-1911.

### **b. Dépôt et croissance d'une coque d'or**

Dans cette partie, nous allons décrire la méthode employée pour la formation d'une coque d'or autour de la couche de silice. En plus des interactions de couplage plasmon/fluorescence, la coque d'or permet d'augmenter la chimie-stabilité de la particule. La croissance de la coque d'or sur la silice se fait en trois étapes. La première étape est la fonctionnalisation de la surface de silice avec des molécules ayant une grande affinité avec l'or comme le poly(1-vinylimidazole-co-vinyltriméthoxysilane) (PVIS). La deuxième étape est la formation de germes d'or à la surface des NPLs/SiO<sub>2</sub> qui agiront ensuite comme des sites de nucléation pour le dépôt de la coque d'or. La troisième étape est la formation de la coque d'or en elle-même par réduction de Au (+III) en Au (0). Ces étapes sont représentées sur la Figure 106 avec les spectres d'absorbance et de fluorescence ainsi que les images de MET correspondantes. La coque d'or obtenue est rugueuse mais continue. La variation d'épaisseur de la coque d'or peut permettre d'ajuster la résonance plasmon et donc de faciliter le couplage avec l'exciton des NPLs.

Après la fonctionnalisation de la surface de la silice par le PVIS par recuit avec ce dernier à 65 °C, une solution de germes d'or (1 à 3 nm) préalablement formée est ajoutée aux NPLs/SiO<sub>2</sub>. Ces germes sont formés par la réduction d'Au (+III) par le chlorure de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium (THPC). Les germes utilisés doivent être préparés au moins deux semaines à l'avance pour que la réaction soit effective. Cependant, au-delà de trois mois, les germes commencent à s'agréger et ne peuvent plus être utilisés. Les étapes du dépôt des germes d'or et de la formation de la coque d'or sont présentés sur la Figure 106C et D avec les images de MET et les spectres d'absorbance et de fluorescence correspondants. Pendant la croissance des germes d'or sur le système NPLs/SiO<sub>2</sub>, le spectre d'absorbance est légèrement décalé vers les grandes longueurs d'onde. En effet, les germes coalescent pour former des îlots et lorsque la distance entre les îlots diminue, le couplage de plasmons inter-particules augmente ce qui engendre un décalage vers le rouge de la résonance plasmon.<sup>200</sup>

La croissance d'une coque d'or est fortement facilitée par une couverture dense en germes d'or. Par la suite, les îlots finissent par se rejoindre et une première couche d'or est formée. La coque d'or commence alors à croître pendant 45 minutes (Figure 107A). Sur la Figure 107B, les spectres d'absorbance correspondant aux pics de résonances plasmoniques sont représentés. Un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes du pic plasmonique est observé jusqu'à la formation d'une première couche continue d'or qui correspond au

maximum en longueur d'onde (échantillon C). Par la suite, le pic plasmonique se décale vers les basses longueurs d'onde lors de la croissance de la coque.<sup>205</sup> Plus la longueur d'onde est basse, plus la coque d'or est épaisse.

L'épaisseur de la coque d'or que nous avons réalisée est d'environ 20 nm d'épaisseur et la formation d'une coque continue est confirmée par le pic de fluorescence centré à 730 nm. Les NPLs/SiO<sub>2</sub>/Au ont tendance à s'agréger certainement à cause des pontages formés par les germes d'or. Une fois les systèmes NPLs/SiO<sub>2</sub>/Au synthétisés, des études spectroscopiques ont été réalisées.

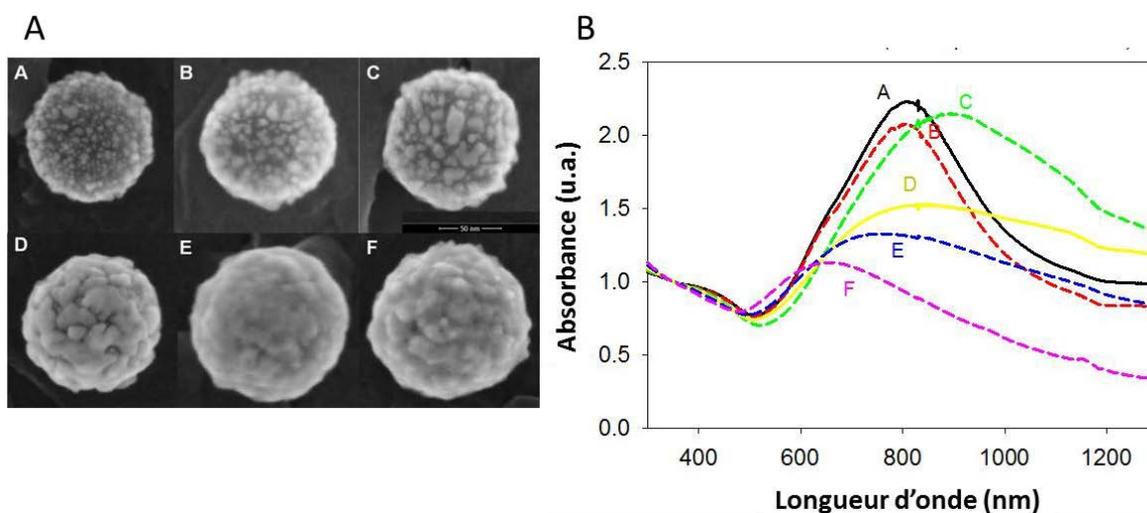


Figure 107. (A) Images de MEB et (B) spectres d'absorbance présentant l'évolution de la croissance de la coque d'or à partir des germes d'or sur les NPLs/SiO<sub>2</sub>.

### c. Résultats spectroscopiques

Les études de spectroscopie présentées ci-dessous ont été réalisées en collaboration avec Michele D'Amico. La position du pic de fluorescence est constante à 658 nm avec une largeur à mi-hauteur de 23 nm pour toutes les étapes de la formation des NPLs/SiO<sub>2</sub>/Au. Une diminution de la fluorescence est généralement observée lors de l'échange de ligands dans l'eau pour des NCx. Dans notre cas, la fluorescence des NPLs, NPLs/SiO<sub>2</sub>/germes d'or et NPLs/SiO<sub>2</sub>/Au est préservée pendant toute les étapes de synthèse comme le montre la Figure 108 où le temps de vie de luminescence ne change quasiment pas entre les premières étapes donc le rendement ne semble pas affecté. Le temps de vie du système NPLs/SiO<sub>2</sub>/Au est plus rapide que les autres temps de vie sans coque d'or d'un facteur quatre. Ainsi les canaux de

<sup>205</sup> Brinson, B. E.; Lassiter, J. B.; Levin, C. S.; Bardhan, R.; Mirin, N.; Halas, N. J. *Langmuir* **2008**, *24* (24), 14166-14171.

désexcitation radiatifs sont plus efficaces. Nous avons vérifié que cet effet n'était pas dû aux sels d'or sur les NPLs/SiO<sub>2</sub> en ajoutant dans les mêmes conditions que la croissance de coque d'or une solution d'HAuCl<sub>4</sub> à une solution de NPLs/SiO<sub>2</sub>. Cette diminution du temps de vie est provoquée par l'augmentation du champ électromagnétique à proximité de la NPL grâce à la résonance plasmon.

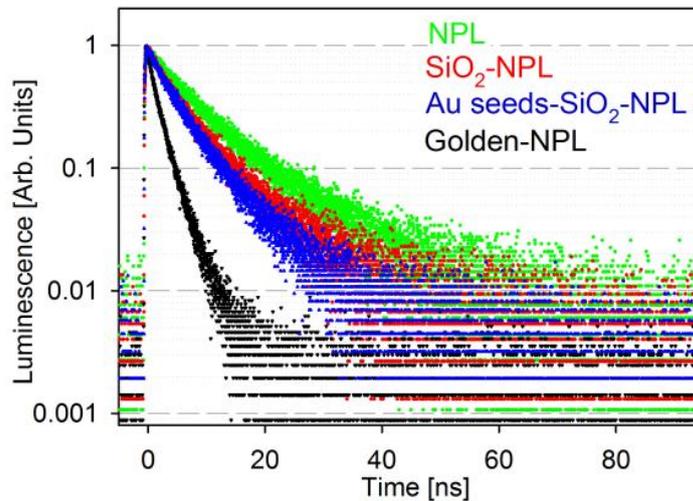


Figure 108. Temps de vie de luminescence obtenus par excitation laser à 405 nm pour une solution de NPL (en vert), de NPL/SiO<sub>2</sub> (en rouge), de NPLs/SiO<sub>2</sub>/germes d'Or (en bleu) et (d) de NPL/SiO<sub>2</sub>/Au (en noir).

Nous avons montré que la formation d'hybride de type NPLs/SiO<sub>2</sub>/Au pouvait s'élargir aux NPLs. Ce type d'encapsulation est donc reproductible et nous a permis de montrer une bonne amélioration des propriétés optiques et de stabilité de l'échantillon de NPLs. En effet, alors que les NPLs seules ne fluorescent plus après 1 minutes à 800 nW, les systèmes NPLs/SiO<sub>2</sub>/Au résistent 15 minutes à 15000 nW. Notre étude a porté sur des NPLs de type CdSe/CdS et nous avons essayé de former un système identique sur des NPLs de type CdSe/ZnS. Ce système présente le même type de chimie de surface que des InP/ZnS et nous permettrai d'envisager le passage à ces matériaux. Cependant, les premiers résultats obtenus ne montrent pas de croissance de la silice sur les NPLs de CdSe/ZnS. Un important travail d'optimisation doit être réalisé avant d'envisager la formation de systèmes NCx InP/ZnS//SiO<sub>2</sub>/Au.

## V. Conclusion

En conclusion, nous avons montré que la croissance d'une coque de ZnS autour des NCx d'InP formés par la méthode optimisée et décrite dans le chapitre 4 était envisageable mais difficile. En effet les différentes techniques de dépôt de coque n'ont pas donné de croissance significative de coque. Malgré cela, une augmentation du RQ a été observée, certainement due à un réarrangement du NC supprimant certains défauts et pièges de surface. La difficulté de faire croître une coque de ZnS sur l'InP est notamment causée par la grande différence de paramètres de maille entre InP et ZnS (~8 %). De plus, la plupart des croissances de ZnS réalisées conduisent à la formation d'une coque avec une structure wurtzite. Ces deux phénomènes, tout comme pour le système CdSe/ZnS, rendent la croissance d'une coque difficile.

En parallèle, nous avons exploré la formation de structures hybrides NCx/SiO<sub>2</sub>/Au. La formation de telles structures est connue au laboratoire sur des NCx sphériques. Nous avons voulu vérifier sa reproductibilité et sa robustesse sur des NPLs CdSe/CdS. Nous avons obtenu des résultats encourageants d'un point de vue de la reproductibilité et des propriétés optiques mais le passage à des NPLs avec une surface en ZnS n'a pas encore été réalisé avec succès. Cette dernière étape nous permettrait d'envisager le passage aux NCx d'InP/ZnS.

Afin d'améliorer le dépôt de coque de ZnS sur l'InP, une couche de ZnSe pourrait être déposée. En effet, nous avons montré que des travaux similaires ont déjà été réalisés et permettent de créer une couche tampon entre InP et ZnS (paramètre de maille intermédiaire). Des essais préliminaires ont été réalisés pour la croissance de ZnSe. Et contrairement au ZnS, les coques de ZnSe formées peuvent être épaisses (~5 nm) et sont formées aisément sans conditions oxydantes avec un ajout important de sel de zinc dans les cœurs d'InP. Cependant, le sélénium étant sensible à l'air, il est important de recouvrir cette couche de ZnSe par une couche de ZnS afin de protéger le système de l'oxydation et d'améliorer, plus encore, les propriétés optiques.

## Conclusion générale

Ce travail de thèse a porté sur l'étude et la compréhension des mécanismes de formation des nanocristaux d'InP afin d'améliorer le contrôle de ces objets et de permettre leur application dans les domaines biomédical et optoélectronique. Le choix de l'InP a été motivé par sa faible toxicité et sa large gamme spectrale atteignable.

Dans le chapitre 2, nous avons exploré différentes synthèses d'InP, certaines issues de publications et d'autres développées au laboratoire. Cette étude nous a permis de mieux appréhender ce matériau dont la chimie est très différente de celle du CdSe plus connue au sein du laboratoire. Nous avons notamment vu que ce matériau présente une grande sensibilité à l'oxydation et que l'obtention de nanoparticules de grandes tailles n'était pas aisée. L'étude des différents précurseurs d'indium et de phosphore nous a aussi permis de mettre en avant une synthèse originale de nanocristaux d'InP. En effet, alors que les synthèses d'InP s'appuient majoritairement sur  $P(TMS)_3$  comme précurseur de phosphore, nous avons fait le choix d'étudier la formation d'InP avec les aminophosphines telles que  $P(NMe_2)_3$ . Ce précurseur est moins dangereux et moins coûteux que  $P(TMS)_3$  et semble former des nanocristaux de bonne qualité.

Dans le chapitre 3, nous avons donc étudié plus en détail la réaction entre  $P(NMe_2)_3$  et  $InCl_3$  qui paraît être une méthode prometteuse pour la formation de nanocristaux d'InP. Nous avons notamment étudié l'influence de différents paramètres réactionnels. Les amines primaires et particulièrement l'OLA jouent un rôle clé dans la synthèse des nanoparticules d'InP, non seulement comme solvant coordonnant, mais aussi comme réactif puisqu'elles réagissent initialement avec l'aminophosphine *via* une transamination. Sans la présence de ces amines primaires, aucun nanocristal d'InP n'est observé. Nous avons ensuite étudié certains paramètres réactionnels. Nous avons montré que l'ajout de ligand n'avait pas de réelle influence sur les NCx synthétisés. Par contre, l'ajout de  $ZnCl_2$  permet d'affiner le pic excitonique en absorbance certainement par passivation de la surface. L'influence de la méthode d'injection du précurseur de phosphore sur la forme, la taille ou encore la stabilité des objets formés a aussi été étudiée. Une bonne reproductibilité des synthèses a été observée avec l'injection à haute température. Enfin, nous avons réalisé la synthèse de nanocristaux d'InP avec un diamètre supérieur à 10 nm grâce à une étape de réinjection de précurseurs. Ce

résultat permet d'envisager la formation de nanocristaux à base d'InP émettant dans le proche infrarouge. De plus la possibilité d'effectuer une surcroissance d'InP montre que la synthèse de nanocristaux d'InP *via* les aminophosphines évite la formation d'oxyde à la surface des nanoparticules.

Dans le chapitre 4, nous avons étudié le mécanisme de formation des nanocristaux d'InP en combinant une étude cinétique et une étude moléculaire. Nous avons montré qu'il était possible d'approcher le modèle idéal de LaMer, à savoir, une étape de nucléation bien séparée de l'étape de croissance en faisant varier la température et la quantité d'amine primaire. Grâce à une étude moléculaire, nous avons vu que l'amine joue le rôle de solvant, de ligand mais aussi de réactif dans la synthèse des nanocristaux d'InP à partir d'aminophosphine. Ainsi, l'amine participe à la réduction du phosphore qui passe ainsi du degré d'oxydation (+III) à (-III) et peut réagir avec l'indium (+III). Nous avons, de plus, proposé un mécanisme de réaction avec la caractérisation d'espèces intermédiaires (comme la phosphazène protonée) *via* des réactions acido-basiques et d'oxydoréductions. La stoechiométrie obtenue a été confirmée par une étude cinétique. La synthèse ainsi optimisée a permis la formation de NC<sub>x</sub> d'InP avec un rendement chimique de 70 % et une absorbance au premier exciton pouvant s'étaler sur une large gamme du visible (de 490 à 610 nm pour une réaction à 220 °C) avec une largeur à mi-hauteur en absorbance entre 64 et 75 nm. Enfin, nous avons montré que la phosphazène protonée pouvait interagir avec la surface et serait ainsi présente dans la sphère de coordination des nanocristaux.

Les nanocristaux d'InP étudiés dans les chapitres 3 et 4 présentent une fluorescence inférieure à 1%, comme la plupart des nanocristaux d'InP seuls. Afin d'améliorer leur rendement quantique et leur chimie- et photostabilité, nous avons étudié dans le chapitre 5, l'influence de la croissance de coque de ZnS à leurs surface. Cependant, celle-ci s'est avérée difficile et malgré une augmentation du rendement quantique, aucune croissance visible n'a été observée en microscopie. Cette difficulté, pour la croissance d'une coque de ZnS, est attribuée à la grande différence de paramètres de mailles entre les deux matériaux. En parallèle nous avons mis au point un système d'hétérostructure hybride composé d'une NPL de CdSe/CdS recouverte d'une couche de silice, elle-même recouverte d'une couche d'or. Le système final présente un temps de vie réduit pour un même rendement quantique. Ce système a été développé sur des NPLs de CdSe/CdS puisque les systèmes cœur/coque à base de nanocristaux d'InP n'étaient pas encore au point. Nous avons adapté la formation de ces systèmes d'un travail réalisé en 2014 au laboratoire et nous en avons testé la reproductibilité. Ce système nous a permis d'obtenir des systèmes plus résistants.

Dans la continuité des travaux présentés dans ce manuscrit, divers voies d'études sont envisageables. La première est la transposition de la synthèse développée à base d'aminophosphine à des matériaux comme GaP ou  $Zn_3P_2$ . Une seconde voie concerne le précurseur de phosphore où l'aminophosphine échangée avec l'amine primaire pourrait être préalablement formée et employée pure. Afin de mieux contrôler les cinétiques de conversion, nucléation et croissance,  $P(NMe_2)_3$  pourrait être combinée avec une autre aminophosphine comme la tris(1-pyrrolidiny)phosphine qui présente une cinétique plus lente. Ce type d'étude a déjà été réalisé avec  $P(TMS)_3$  et a permis un meilleur contrôle des NCx obtenus.

Afin d'améliorer le RQ des NCx d'InP, il serait intéressant de les enrober d'une coque de ZnSe avant la coque de ZnS afin de produire une couche tampon entre les deux matériaux et ainsi faciliter le dépôt du ZnS puis d'incorporer ces nanocristaux dans les systèmes hybrides à base de silice et d'or.



# Annexes

## I. Partie Expérimentale

### 1. Généralités

Les NCx synthétisés dans ce manuscrit sont très sensibles à l'air et à l'eau. Ainsi, les expériences décrites ont été réalisées soit en boîte à gants, soit dans de la verrerie type schlenk surmontée d'une double rampe vide/argon. Les pesées et les mélanges ont toujours été réalisés en boîte à gants. De même, les lavages et purifications ont été faits sous atmosphère contrôlée si cela était nécessaire pour les analyses ou les utilisations ultérieures

#### Conditionnement de la verrerie

La verrerie, utilisée au cours des expériences décrites dans ce manuscrit, a été nettoyée dans un bain d'acide HCl à 0,1M afin d'éliminer les pollutions métalliques et organiques. La verrerie a été ensuite rincée à l'eau et à l'éthanol puis séchée avec de l'air comprimé. Avant synthèse, la verrerie a été chauffée au pistolet chauffant pour bien la sécher. Et pour certaines expériences, demandant des précautions plus importantes, la verrerie a été placée à l'étuve à 70 °C pendant 1 nuit.

#### Conditionnement des solvants

La plupart des solvants employés dans le cadre de ce travail ont été soit distillés soit dégazés puis stockés en boîte à gants. Le diéthyléther et l'hexane ont été séchés sur Na puis distillés en présence de benzophénone et l'acétone a été séché sur tamis moléculaire 4 Å puis distillée. Les solvants ont été ensuite stockés en boîte à gants avec du tamis moléculaire 4 Å.

Concernant le dégazage de solvant, la procédure employée dans le cas de l'OLA est donnée à titre d'exemple : 50 mL d'OLA sont placés dans un ballon tricol contenant un barreau aimanté et surmonté d'un réfrigérant. Le solvant est placé sous vide à 110 °C pendant 2h. Une fois dégazé, le solvant est placé sous argon et stocké en boîte à gants sur tamis moléculaire 4Å. Pour les autres solvants, la température de dégazage sélectionnée correspond à leur point d'ébullition sous vide.

Les solvants utilisés pour les spectroscopies de RMN et de MALDI-TOF proviennent d'un distributeur de solvants ultra secs SPS 800 de chez MBraun.

### Origine des réactifs de synthèse

| Nom                           | Fournisseur | Pureté (%) |
|-------------------------------|-------------|------------|
| Acétate d'indium              | Aldrich     | 99,99      |
| Acétone                       | Aldrich     | 99,99      |
| Acétonitrile                  | Aldrich     | 99,8       |
| Acide oléique                 | Aldrich     | 99,995     |
| Chloroforme                   | Aldrich     | 99         |
| Chlorure d'indium             | Strem       | 99,99      |
| Chlorure de zinc              | Aldrich     | 98         |
| Diocylamine                   | Aldrich     | 97         |
| Dodécane-thiol                | Aldrich     | 98         |
| Dodécylamine                  | Aldrich     | 98         |
| Éthanol                       | Carlo Erba  | absolu     |
| Hexadécylamine                | Aldrich     | 90         |
| Hexane                        | Carlo Erba  | 99         |
| Octadécène                    | Aldrich     | 90         |
| Octylamine                    | Aldrich     | 99         |
| Oleylamine                    | Acros       | 80-90      |
| Toluène                       | Aldrich     | 99,8       |
| Tributylphosphine             | Aldrich     | 97         |
| Triisobutylphosphine          | Cytec       | 97         |
| Triocylamine                  | Merck       | 93         |
| Triocylphosphine              | Cytec       | 70         |
| Triocylphosphine              | Aldrich     | 97         |
| Tris(diméthylamino)phosphine  | Alfa Aesar  | 97         |
| Tris(triméthylsilyl)phosphine | Alfa Aesar  | 95         |

## 2. Protocoles expérimentaux du Chapitre 2

### Réaction entre $P(TMS)_3$ et $In(OAc)_3$ à 230 °C

30 mg d' $In(OAc)_3$  (0,1 mmol), 24 mg d'HDA (0,1 mmol) et 10 mL d'ODE sont placés sous vide pendant une heure à 110 °C dans un ballon tricol. Le mélange est ensuite placé sous argon et chauffé à 230 °C. Une fois à 230°C, une solution de 15  $\mu$ L de  $P(TMS)_3$  (0,05 mmol) dans 2,5 mL d'ODE est alors injectée rapidement. Ensuite, la solution est laissée réagir pendant 20 minutes. Après refroidissement, les NCx sont ensuite isolés et purifiés grâce à des cycles de précipitation/dispersion comme suit : 5 à 10 mL d'hexane sont ajoutés à la

solution de NCx d'InP. La dispersion est ensuite précipitée avec 30 mL d'éthanol puis centrifugée à 6000 rpm. Le culot est alors à nouveau dispersé dans 5 à 10 mL d'hexane. L'étape est répétée deux à trois fois.

### Réaction entre P(TMS)<sub>3</sub> et In(myr)<sub>3</sub> préparé in situ

30 mg d'In(OAc)<sub>3</sub> (0.1 mmol), 69 mg d'AM (0.3 mmol) et 10 mL d'ODE sont dégazés sous vide pendant une heure à 110 °C dans un ballon tricol contenant un barreau aimanté et équipé d'une sonde de température, d'un septum et d'un réfrigérant. Le mélange est ensuite placé sous argon et chauffé à 300 °C. Une fois à 300 °C, une solution de 15 µL de P(TMS)<sub>3</sub> (0.05 mmol) dans 2,5 mL d'ODE est injectée rapidement. La température est alors abaissée à 270 °C et la solution est laissée réagir pendant 20 minutes. Les NCx sont ensuite isolés et purifiés grâce à des cycles de précipitation/dispersion dans un mélange hexane/éthanol.

### Formation d'In(myr)<sub>3</sub>

Les différents protocoles proposés pour la formation d'In(myr)<sub>3</sub> sont présentés ci-dessous :

- In(OAc)<sub>3</sub> et AM (1 éq. : 3 éq.)

2 g d'In(OAc)<sub>3</sub> (7 mmol), 4,7 g d'AM (21 mmol) et 56 mL d'ODE sont introduits dans un ballon puis chauffés sous vide à 110 °C pendant 1h30. Au bout d'une heure, la solution devient trouble. Le solide obtenu est ensuite purifiée par filtration sous vide et lavé à l'hexane. Le solide ainsi récupéré est ensuite placé sous vide toute une nuit.

- In(OAc)<sub>3</sub> et AM (1 éq. : 10 éq.)

2 g d'In(OAc)<sub>3</sub> (7 mmol), 15 g d'AM (70 mmol) et 50 mL d'ODE sont introduits dans un ballon est places sous vide à 120 °C pendant 1h30. Au bout d'une heure, la solution devient trouble. Le solide obtenu est ensuite purifiée par filtration sous vide et lavé à l'hexane. Le solide ainsi récupéré est ensuite placé sous vide toute une nuit.

- In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O et Na(myr)

Une solution de 0,6 g d'In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O (2 mmol) dans 10 mL de méthanol est mélangée à une solution de 2 g de Na(myr) (8 mmol) dans 150 mL de méthanol. Le mélange est agité et laissé réagir 1 nuit sous argon. Après 1 nuit, le solide obtenu est filtré sous vide et lavé avec du méthanol. Le solide ainsi récupéré est ensuite placé sous vide toute une nuit.

- $\text{InCl}_3$  et  $\text{Na}(\text{myr})$  (1 éq. : 3 éq.)

0,9 g d' $\text{InCl}_3$  (4 mmol) et 3 g de  $\text{Na}(\text{myr})$  (12 mmol) sont introduits dans un ballon contenant 50 mL d'éthanol. Le mélange est laissé réagir une nuit sous atmosphère d'argon, un précipité se forme alors. Le solide obtenu est filtré sous vide et lavé avec de l'éthanol. Le solide ainsi récupéré est ensuite placé sous vide toute une nuit.

- $\text{InCl}_3$  et  $\text{Na}(\text{myr})$  (1 éq. : 4 éq.)

0,66 g d' $\text{InCl}_3$  (3 mmol) et 3 g de  $\text{Na}(\text{myr})$  (12 mmol) sont introduits dans un ballon contenant 150 mL d'méthanol. Le mélange est laissé réagir une nuit sous atmosphère d'argon, un précipité se forme alors. Le solide formé est filtré sous vide et lavé avec du méthanol. Le solide ainsi récupéré est ensuite placé sous vide toute une nuit.

### Réaction entre $\text{P}(\text{TMS})_3$ et $\text{In}(\text{myr})_3$

80 mg d' $\text{In}(\text{myr})_3$  (0.1 mmol) et 10 mL d'ODE sont placés sous vide pendant une heure à 110 °C dans un ballon tricol. Le mélange est ensuite placé sous argon et chauffé à 300 °C. Une fois à 300 °C, une solution de 15  $\mu\text{L}$  de  $\text{P}(\text{TMS})_3$  (0.05 mmol) dans 2,5 mL d'ODE est injectée rapidement. La température de consigne est alors abaissée à 270 °C et la solution est laissée à réagir pendant 20 minutes. Après refroidissement, les  $\text{NC}_x$  sont ensuite isolés et purifiés grâce à des cycles de précipitation/dispersion dans un mélange hexane/éthanol.

La réaction a été réalisée à différentes températures allant de 150 °C à 270 °C.

### Synthèse d' $\text{InP}$ à basse température

30 mg d' $\text{In}(\text{OAc})_3$  (0.1 mmol), et 10 mL de solvant sont placés dans un ballon tricol sous vide à TA pendant 30 minutes. Le mélange est ensuite placé sous argon à la température de réaction désirée. Ensuite, une solution de 15  $\mu\text{L}$  de  $\text{P}(\text{TMS})_3$  dans 2,5 mL d'ODE est injectée puis la réaction est laissée réagir pendant plusieurs heures.

Les différents solvants étudiés sont l'ODE, le toluène et la TOP. Les températures sont comprises entre 25 °C et 80 °C. De plus, 1 à 3 équivalents d'OCA ont été parfois ajoutés au mélange en même temps que le solvant.

### Synthèse d' $\text{In}[\text{N}(\text{TMS})_2]_3$

En boîte à gants, 80 mL de diéthyléther anhydre et 148 mg d' $\text{InCl}_3$  (0,67 mmol) sont placés dans un schlenk. 40 mL de diéthyléther et 335 mg de  $\text{LiN}(\text{TMS})_2$  (2 mmol) sont placés dans une seringue. Le schlenk est placé au reflux à 35 °C sous argon et le contenu de la seringue est injecté goutte à goutte. La solution se trouble rapidement. Le mélange est laissé

réagir pendant 24 heures. Après 24 heures, le produit est ensuite filtré, en boîte à gants, dans de la verrerie schlenk équipée d'un fritté puis le solvant est évaporé sous vide pour récupérer le produit. Celui-ci est ensuite stocké en boîte à gants.

#### **Réaction entre $\text{In}[\text{N}(\text{TMS})_2]_3$ et $\text{PCl}_3$ ou $\text{P}(\text{TMS})_3$**

En boîte à gants, 60 mg d' $\text{In}[\text{N}(\text{TMS})_2]_3$  (0,1 mmol), 4  $\mu\text{L}$  de  $\text{PCl}_3$  (0,05 mmol) (ou 15  $\mu\text{L}$  de  $\text{P}(\text{TMS})_3$ ) et 4 mL de toluène anhydre sont mis à réagir à 70 °C pendant 30 minutes à 1 nuit. Les NCx sont ensuite isolés et purifiés grâce à des cycles de précipitation/dispersion dans un mélange hexane/éthanol.

#### **Réaction entre $\text{P}(\text{TMS})_3$ et $\text{InCl}_3$**

3 mL de solvant (et 1 mL de ligand si mentionné) sont mis à dégazer à 100 °C (ou à température ambiante suivant leur point d'ébullition) sous vide pendant 30 minutes dans un ballon tricol sous forte agitation. La solution est ensuite mise sous argon et 66 mg d' $\text{InCl}_3$  (0,3 mmol) pesés en boîte à gants sont directement ajoutés. Le mélange est placé à 130 °C pendant 30 minutes sous agitation vigoureuse afin de dissoudre les sels d'indium. Puis, la solution est chauffée à la température souhaitée et lorsque cette température est atteinte, une solution de 30  $\mu\text{L}$  de  $\text{P}(\text{TMS})_3$  (0,1 mmol) dans 2 mL de solvant préalablement dégazé est rapidement introduite. Une fois la taille (longueur d'onde) souhaitée atteinte, la solution est refroidie à TA. Les NCx sont ensuite purifiés en réalisant trois cycles de centrifugation/dispersion dans un mélange hexane/éthanol.

Différentes paramètres peuvent être modifiés :

- Le temps de réaction : entre 10 minutes et 30 minutes.
- La température de réaction : entre température ambiante et 230 °C.
- Le solvant :  $\text{CHCl}_3$ , ODE, mélange d'amine primaire (OLA, DDA, OCA)
- L'ajout de ligand type amine primaire (OLA, OCA) pour  $\text{CHCl}_3$  et ODE
- La technique d'injection : injection rapide ou goutte à goutte avec un débit de 1, 2 ou 4 mL/h.

**Réaction entre  $\text{PCl}_3$  et  $\text{InCl}_3$** 

En boîte à gants, 66 mg d' $\text{InCl}_3$  (0,3 mmol) sont introduits dans un schlenk ainsi que 3 mL d'OLA. Une solution de 52  $\mu\text{L}$  de  $\text{PCl}_3$  (0,6 mmol) dans 2 mL d'ODE est alors injectée goutte à goutte à TA sur le mélange. La réaction est ensuite mise à réagir pendant 15 minutes à 160 °C. Après refroidissement, les NCx sont ensuite purifiés en réalisant trois cycles de centrifugation/dispersion dans un mélange hexane/éthanol.

**Réaction entre  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  et  $\text{In}(\text{myr})_3$** 

120 mg d' $\text{In}(\text{myr})_3$  (0,15 mmol) et 15 mL d'ODE sont dégazés sous vide pendant 30 minutes. Ensuite, la réaction est placée sous argon et la réaction est chauffée à 200 °C. Une fois à 200°C, 110  $\mu\text{L}$  de  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  (0,6 mmol) sont injectés et la température est maintenue pendant 20 minutes. Après refroidissement, les NCx sont purifiés en réalisant trois cycles de centrifugation/dispersion dans un mélange hexane/éthanol.

**Réaction entre la tris(1-pyrrolidiny)phosphine et  $\text{InCl}_3$** 

5 mL d'OLA (15 mmol) sont mis à dégazer à 100 °C sous vide pendant 30 minutes dans un ballon tricol sous forte agitation. La solution est ensuite placée sous argon et 66 mg d' $\text{InCl}_3$  (0,3 mmol) pesés en boîte à gants sont directement ajoutés. Le mélange est chauffé à 130 °C pendant 30 minutes sous agitation vigoureuse afin de dissoudre les sels d'indium. La solution est chauffée à 180 °C et lorsque la température est atteinte, 138 mg de tris(1-pyrrolidiny)phosphine (0,6 mmol) est rapidement introduite. Une fois la taille (longueur d'onde) souhaitée atteinte, la solution est refroidie à TA. Ensuite, les NCx sont ensuite purifiés en réalisant trois cycles de centrifugation/dispersion dans un mélange hexane/éthanol.

**Réduction d' $\text{InCl}_3$** 

Le protocole décrit ci-dessous a été employé pour les différents réducteurs (DIBAL et  $\text{LiEt}_3\text{BH}$ ) testés pour la réduction d' $\text{InCl}_3$ .

66 mg d' $\text{InCl}_3$  (0,3 mmol) sont introduits dans un ballon avec 5 mL d'OLA préalablement dégazés et placés sous argon. Ensuite, 1 mmol de réducteur est injectée goutte à goutte sur la solution. Dans les cas où des NCx d' $\text{In}(0)$  sont obtenus (avec le superhydrure), 109  $\mu\text{L}$  de  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  sont injectés afin de réaliser une croissance d' $\text{InP}$ .

### 3. Protocoles expérimentaux du Chapitre 3

#### Synthèse de base du chapitre 3 (injection à haute température)

5 mL de solvant sont mis à dégazer à 100 °C (ou à TA suivant le point d'ébullition) sous vide pendant 30 minutes dans un ballon tricol sous forte agitation. La solution est ensuite mise sous argon et 66 mg d' $\text{InCl}_3$  (0,3 mmol) et, si mentionné, du  $\text{ZnCl}_2$  (en quantité variable), pesés en boîte à gants, sont directement ajoutés. Le mélange est alors chauffé à 130 °C pendant 30 minutes sous agitation vigoureuse afin de dissoudre les sels d'indium. Ensuite, la solution est chauffée à 220 °C et lorsque la température est atteinte, 218  $\mu\text{L}$  de  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  (1.2 mmol) sont rapidement injectés. Une fois la taille (longueur d'onde) de NCx souhaitée atteinte, la solution est refroidie à TA. Enfin, les NCx sont purifiés en réalisant trois cycles de centrifugation/dispersion dans un mélange hexane/éthanol.

Différents paramètres peuvent être modifiés :

- Le temps de réaction : entre 10 minutes et 30 minutes
- La quantité de  $\text{ZnCl}_2$  : entre 40 mg et 286 mg
- Le solvant : des phosphines (TOP, TOPO, TBP), des amines tertiaires (TOA), des amines secondaires (DOA) et des amines primaires (OLA, HDA, DDA)

#### Réaction et observation de la transamination dans l'OLA

625  $\mu\text{L}$  d'OLA (1,9 mmol) sont placés dans un schlenk en boîte à gants puis 58,2  $\mu\text{L}$  de  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  (0,32 mmol) sont ajoutés. La solution est chauffée à 50 °C pendant 1h. Un échantillon est prélevé et dilué dans le THF afin de réaliser une analyse par RMN  $^{31}\text{P}$ .

625  $\mu\text{L}$  d'OLA (1,9 mmol) sont placés dans un schlenk en boîte à gants puis 58,2  $\mu\text{L}$  de  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  (0,32 mmol) sont ajoutés. Le mélange est mis sous vide pendant 30 minutes à TA puis la solution est chauffée à 100 °C pendant 1 heure sous argon. Un échantillon est prélevé et dilué dans le THF afin de réaliser une analyse par RMN  $^{31}\text{P}$ .

#### Réaction et observation de la transamination dans l'HDA

450 mg d'HDA (1,9 mmol) sont pesés dans un schlenk en boîte à gants puis 58,2  $\mu\text{L}$  de  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  (0,32 mmol) sont ajoutés. Le mélange est chauffé à 100 °C pendant 5 heures. La solution est ensuite refroidie à TA. Le solide obtenu est dissout dans 5 mL de THF et des échantillons sont prélevés pour les analyses par RMN et MALDI-TOF.

**Préparation des échantillons pour la spectroscopie MALDI-TOF (Figure 8)**

10  $\mu\text{L}$  de la solution de réaction est diluée dans 1 mL de THF puis 1 à 2 mg de matrice de pyrène (purifiée par sublimation) sont ajoutés. Une goutte d'1  $\mu\text{L}$  de solution est ensuite déposée sur une grille MALDI.

**Synthèse de NCx d'InP avec ajout de ligands in situ**

4 mL (pour 2,3 mmol de ligand) ou 5 mL (pour 0,9 mmol de ligand) d'OLA sont mis à dégazer à 100 °C sous vide pendant 30 minutes dans un ballon tricol sous forte agitation. Selon le point d'ébullition des ligands, ceux-ci sont ajoutés en même temps que l'OLA ou bien après la phase de dégazage et dans des proportions différentes : soit 2,3 mmol de ligands (TOP, oxyde de triphénylphosphine, DDT, aldéhyde laurique, octadécane-1-ol) soit 0,9 mmol d'autres ligands (AO, l'acide tétradécylphosphonique, acide paratoluènesulfonique, dodécane-1,2-diol). La solution est ensuite mise sous argon et 66 mg d' $\text{InCl}_3$  (0,3 mmol) pesés en boîte à gants sont directement ajoutés. Le mélange est placé à 130 °C pendant 30 minutes sous agitation vigoureuse afin de dissoudre les sels d'indium. Puis, la solution est chauffée à 220 °C et lorsque la température est atteinte, 218  $\mu\text{L}$  de  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  (1.2 mmol) sont rapidement injectés. Une fois la taille (longueur d'onde) de NCx souhaitée atteinte, la solution est refroidie à TA. Enfin, les NCx sont purifiés en réalisant trois cycles de centrifugation/dispersion dans un mélange hexane/éthanol.

**Synthèse de l'oxyde de triphénylphosphine**

3 g de  $\text{PPh}_3$  (0.011 mol) et 20 mL de dichlorométhane sont introduits dans un ballon refroidi par un bain de glace. 1,3 mL d' $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.014 mmol) sont ajoutés goutte à goutte. Après 30 minutes de réaction, la phase organique est lavée dans une ampoule à décanter par de l'eau distillée. Puis, la solution est séchée avec du  $\text{MgSO}_4$ , filtrée sur Büchner et finalement concentrée avec un évaporateur rotatif.  $\eta = 90\%$

**Synthèse de NCx d'InP avec injection goutte à goutte de  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$** 

3 mL d'OLA (9 mmol) sont dégazés à 100 °C sous vide pendant 30 minutes dans un ballon tricol sous forte agitation. La solution est mise sous argon et 66 mg d' $\text{InCl}_3$  (0,3 mmol) pesés en boîte à gants sont directement ajoutés. Ensuite, le mélange est placé à 130 °C pendant 30 minutes sous agitation vigoureuse afin de dissoudre les sels d'indium. Puis, la solution est chauffée à 180 °C et lorsque la température est atteinte, une solution de 218  $\mu\text{L}$  de  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  (1.2 mmol) dans 2 mL d'OLA (6 mmol) est ajoutée goutte à goutte à 8 mL/h. Le

mélange est recuit 10 minutes et la solution est refroidie à TA. Enfin, les NCx sont purifiés en réalisant trois cycles de centrifugation/dispersion dans un mélange hexane/éthanol.

#### **Synthèse de NCx d'InP en « one pot »**

5 mL d'OLA (15 mmol) sont dégazés à 100 °C sous vide pendant 30 minutes dans un ballon tricol sous forte agitation. La solution est mise sous argon et 66 mg d'InCl<sub>3</sub> (0,3 mmol) pesés en boîte à gants sont directement ajoutés. Ensuite, le mélange est placé à 130 °C pendant 30 minutes sous agitation vigoureuse afin de dissoudre les sels d'indium. Puis, la réaction est refroidie TA et 218 µL de P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (1.2 mmol) sont ajoutés. La consigne de température est alors placée à 270 °C (une coloration apparaît dans la solution dès 130 °C) et une fois la taille (longueur d'onde) de NCx souhaitée atteinte, la solution est refroidie à TA. Enfin, les NCx sont purifiés en réalisant trois cycles de centrifugation/dispersion dans un mélange hexane/éthanol.

#### **Surcroissance de NCx d'InP**

5 mL d'OLA (15 mmol) sont dégazés à 100 °C sous vide pendant 30 minutes dans un ballon tricol sous forte agitation. La solution est ensuite mise sous argon et 66 mg d'InCl<sub>3</sub> (0,3 mmol) pesés en boîte à gants sont directement ajoutés. Ensuite, le mélange est placé à 130 °C pendant 30 minutes sous agitation vigoureuse afin de dissoudre les sels d'indium. Puis, la solution est chauffée à 220 °C et lorsque la température est atteinte, 218 µL de P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (1.2 mmol) sont rapidement injectés et la solution est laissée réagir 20 minutes. En parallèle, 264 mg d'InCl<sub>3</sub> (1,2 mmol), 20 mL d'OLA (60 mmol) et 872 µL de P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (4,8 mmol) sont mélangés en boîte à gants à TA puis placés dans une seringue. Après les 20 minutes à 220 °C, la solution précédente est injectée à 20 mL/h. Après la fin de l'injection, la réaction est laissée pendant 10 minutes à 220 °C puis refroidie à température ambiante. Enfin, les NCx sont purifiés en réalisant trois cycles de centrifugation/dispersion dans un mélange hexane/éthanol.

## **4. Protocoles expérimentaux du Chapitre 4**

#### **Synthèse de NCx d'InP optimisée**

1,4 mL d'OLA (4,3 mmol) et 3,6 mL de TOA (8,2 mmol) sont dégazés à 100 °C sous vide pendant 30 minutes dans un ballon tricol sous forte agitation. La solution est mise sous argon et 66 mg d'InCl<sub>3</sub> (0,3 mmol) et 40 mg de ZnCl<sub>2</sub> (0,3 mmol) pesés en boîte à gants sont

directement ajoutés. Ensuite, le mélange est placé à 130 °C pendant 30 minutes sous agitation vigoureuse afin de dissoudre les sels d'indium et de zinc. Puis, la solution est chauffée à 220 °C et lorsque la température est atteinte, 218 µL de P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (1.2 mmol) sont rapidement injectés. Une fois la taille (longueur d'onde) de NCx souhaitée atteinte, la solution est refroidie à TA. Suivant les analyses ou l'utilisation des NCx synthétisés, deux types de purification sont réalisés :

5 à 10 mL d'hexane sont ajoutés à la solution de NCx d'InP. La dispersion est ensuite précipitée avec 30 mL d'éthanol puis centrifugée à 6000 rpm. Le culot est alors dispersé dans 5 à 10 mL d'hexane. Ces étapes sont répétées deux à trois fois.

L'étape de purification pour cette deuxième méthode est réalisée sous atmosphère inerte. 5 mL de toluène anhydre sont ajoutés à la solution de NCx d'InP. La dispersion est ensuite précipitée avec 30 mL d'acétonitrile anhydre puis centrifugée à 6000 rpm. Le culot est alors dispersé dans 5 mL de toluène anhydre. Ces étapes sont répétées deux à trois fois.

Différents paramètres de synthèse peuvent être modifiés :

- La température : entre 130 °C et 300 °C.
- Le rapport P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>: InCl<sub>3</sub> : 2:1, 4:1 et 5:1.
- La quantité d'OLA entre 500 µL et 5 mL.
- Quantité de ZnCl<sub>2</sub>

### **Observation du produit 5 (Figure 9)**

33 mg d'InCl<sub>3</sub> (0.15 mmol) sont placés dans un schlenk en boîte à gants. 2,5 mL d'OLA (7,6 mmol) préalablement dégazée sont ajoutés et le mélange est chauffé à 120 °C sous agitation vigoureuse pendant 2 heures afin de dissoudre totalement le sel. Ensuite, 114 µL de P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (0,6 mmol) sont introduits. Un échantillon de 0,5 mL est alors transféré dans un tube J-Young dans la boîte à gant. La solution est alors chauffée à 80 °C pendant 12 heures puis à 180 °C pendant 30 minutes avant de réaliser une analyse par RMN <sup>31</sup>P.

### **Synthèse de NCx d'InP dans la TOA seule**

15 mg d'InCl<sub>3</sub> (68 µmol) et 1 mL de TOA (2,3 mmol) préalablement dégazée sont introduits dans un schlenk puis chauffés à 150 °C pendant 2 heures en dehors de la boîte à gants. Après avoir refroidi le mélange à TA, 49 µL de P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (270 µmol) sont ajoutés en boîte à gants. Un échantillon de 0,5 mL est alors transféré dans un tube J-Young et chauffé, en

dehors de la boîte à gants, pendant 2 heures à 180 °C. Aucune formation de NCx n'est observée.

### **Synthèse directe de l'aminophosphine 2**

105  $\mu\text{L}$  de  $\text{PCl}_3$  (1,2 mmol) sont introduits, en boîte à gants, dans un schlenk contenant 2 mL de diéthyléther (solution 1). Dans un ballon tricol sous argon, 4 mL d'OLA sont ajoutés à 4 mL de diéthyléther (solution 2). Ensuite, la solution 1 est ajoutée goutte à goutte à la solution 2 après avoir refroidi les deux solutions à 0 °C à l'aide d'un bain de glace. Un précipité blanc apparaît puis le diéthyléther est distillé. Le produit 2 est ainsi obtenu.

## **5. Protocoles expérimentaux du Chapitre 5**

### **Préparation du S-ODE à 0,1 M**

Dans un ballon tricol de 250 mL équipée d'un septum, d'une sonde de température et d'un réfrigérant, 150 mL d'ODE sont introduits. La solution est dégazée à TA pendant 30 minutes puis placée sous argon. 480 mg de soufre élémentaire (15 mmol) sont ajoutés et le mélange est chauffé à 140 °C jusqu'à l'obtention d'une solution claire légèrement jaune. Ensuite, la solution est refroidie à TA et stockée dans une bouteille.

### **Préparation de la TOPS à 2,2 M et 0,1 M**

En boîte à gants, 0,72 g de soufre élémentaire sont introduits dans un pilulier contenant un barreau aimanté puis 10 mL de TOP sont ajoutés. Le mélange est agité pendant une nuit. Pour former 10 mL TOPS à 0,1 M, 455  $\mu\text{L}$  de TOPS à 2,2 M sont dilués dans 10 mL de TOP.

### **Formation du $\text{Zn(OA)}_2$ à 0,1 M**

Dans un ballon tricol de 250 mL équipée d'un septum, d'une sonde de température et d'un réfrigérant, 4,07 g de  $\text{ZnO}$  (0,05 mol) et 100 mL d'AO (0,32 mol) sont introduits et chauffés à 240 °C jusqu'à la formation d'une solution claire. La solution est ensuite placée à 120 °C sous vide pendant 2h. Ensuite, 400 mL d'ODE sont ajoutés à chaud afin d'obtenir du  $\text{Zn(OA)}_2$  à 0,1 M.

### **Formation du $\text{Zn(OA)}_2$**

Dans un erlenmeyer de 250 mL, 5,94 g de nitrate de zinc hexahydraté (20 mmol) sont dissouts dans 40 mL de méthanol. Dans un autre erlenmeyer de 500 mL, 12,2 g d'oléate de

sodium sont dissouts dans 200 mL de méthanol. Lorsque les deux solutions sont limpides, la solution de nitrate de zinc est ajoutée lentement à la solution d'oléate de sodium sous agitation. Un précipité blanc est formé immédiatement et purifié par filtration sur Büchner et lavage avec du méthanol. Le solide est ensuite séché sous vide pendant plusieurs jours.

#### **Recuit au DDT**

Après la synthèse des NCx d'InP optimisée (chapitre 4) à 220 °C, 1 mL de DDT (4 mmol) est ajouté. La réaction est laissée réagir pendant 1 heure à 220 °C. Après refroidissement, les NCx sont purifiés en réalisant trois cycles de centrifugation/dispersion dans un mélange hexane/éthanol.

#### **Recuit à la TOPS**

Après la synthèse des NCx d'InP optimisée (chapitre 4) à 200 °C, 2 mL de TOPS (4,4 mmol) sont ajoutés. La réaction est laissée réagir pendant 1 heure à 200 °C. Après refroidissement, les NCx sont purifiés en réalisant trois cycles de centrifugation/dispersion dans un mélange hexane/éthanol.

#### **Croissance de coque de ZnS sur des NCx d'InP à basse température**

Après la synthèse des NCx optimisée (chapitre 4), la réaction est placée à TA. Ensuite, 58,6 mg de TAA (0,8 mmol) et 40 mg de ZnCl<sub>2</sub> (0,3 mmol) dissouts dans un mélange OLA/OCA (v:v 1:1) sont injectés. Le mélange est chauffé pendant 3 heures à 60°C. Après refroidissement, les NCx sont purifiés en réalisant trois cycles de centrifugation/dispersion dans un mélange hexane/éthanol.

#### **Croissance de coque de ZnS sur des NCx d'InP par méthode « one pot » avec du S-ODE**

Après la synthèse des NCx optimisée (chapitre 4) à 180 °C, la réaction est placée à TA. Ensuite, 1 mL de S-ODE à 0,1 M est ajouté. La solution est placée à 200 °C pendant 10 minutes puis 1 mL de Zn(OA)<sub>2</sub> à 0,1 M est ajouté. La réaction est laissée réagir pendant 2 heures. Après refroidissement, les NCx sont purifiés en réalisant trois cycles de centrifugation/dispersion dans un mélange hexane/éthanol. Cette synthèse peut être réalisée avec du DDT ou de la TOPS. Dans ces cas, la température de réaction doit être augmentée à 250 °C/260 °C.

### **Synthèse par cycle de chauffage**

Après la synthèse des NCx optimisée (chapitre 4), la réaction est placée à TA. Ensuite, 0,83 mL de Zn(OA)<sub>2</sub> à 0,1 M et 0,83 mL de S-ODE à 0,1 M sont ajoutés. Le mélange est alors chauffé à 260 °C pendant 20 minutes puis est refroidi à 200 °C. Puis, 0,96 mL de Zn(OA)<sub>2</sub> à 0,1 M et 0,96 mL de S-ODE à 0,1 M sont ajoutés, le mélange est à nouveau chauffé à 260 °C pendant 10 minutes puis refroidi à 200°C. Ce cycle est répété encore deux fois avec ajout de 1,1 mL puis 1,25 mL de chaque précurseur. Enfin, après refroidissement, les NCx sont purifiés en réalisant trois cycles de centrifugation/dispersion dans un mélange hexane/éthanol.

### **Synthèse par méthode SILAR**

La quantité de solution de précurseur à ajouter au mélange est calculée en fonction, de la concentration en NCx d'InP, du diamètre initial des NCx d'InP et du diamètre théorique des NCx d'InP/ZnS au cours de la croissance.

Après la synthèse des NCx optimisée (chapitre 4), la réaction est placée à TA. Puis, 0,83 mL de Zn(OA)<sub>2</sub> à 0,1 M et 0,83 mL de S-ODE à 0,1 M sont ajoutés et le mélange est chauffé à 260 °C pendant 20 minutes. Ensuite, 0,96 mL de Zn(OA)<sub>2</sub> à 0,1 M sont ajoutés et le mélange est laissé réagir à 260 °C pendant 10 minutes. 0,96 mL de S-ODE à 0,1 M sont ajoutés et le mélange est laissé réagir à 260 °C pendant 10 minutes. Ces injections successives de précurseurs anioniques et cationiques sont répétés deux autres fois avec 1,1 mL et 1,25 mL de précurseurs. Enfin, après refroidissement, les NCx sont purifiés en réalisant trois cycles de centrifugation/dispersion dans un mélange hexane/éthanol.

### **Synthèse avec le Zn(DDTC)<sub>2</sub>**

Pendant la synthèse des NCx optimisée (chapitre 4) à 180 °C, 47 mg de Zn(DDTC)<sub>2</sub> (0,13 mmol), 502 mg de Zn(OA)<sub>2</sub> (0,8 mmol), 5 mL d'ODE, 2 mL de dioctylamine et 200 µL d'OLA (0,6 mmol) sont mélangés et soniqués au bain à ultra-sons. Lorsque la croissance des NCx d'InP est terminée, le mélange précédent est injecté sur les NCx d'InP à 7 mL.h<sup>-1</sup> avec une température de consigne de 190 °C. Une fois l'injection terminée, la réaction est refroidie puis les NCx sont purifiés en réalisant trois cycles de centrifugation/dispersion dans un mélange hexane/éthanol.

### **Formation de la coque de SiO<sub>2</sub> par microémulsion inverse**

Tous les protocoles présentés ci-dessous ont été réalisés à l'air. 1,0 g de Triton X-100 et 0,75 g de 1-hexanol sont ajoutés à 5 mL de cyclohexane dans un pilulier contenant un

barreau aimanté. Ce mélange est placé sous agitation pendant 5 minutes à TA. 0,09 nmol de NPLs de CdSe/CdS dispersées dans l'hexane (soit environ 80 µL) sont ajoutées à ce mélange. Après 10 minutes supplémentaires sous agitation, 190 µL d'eau et 30 µL d'ammoniaque (29,4 % dans l'eau) sont ajoutés. 40 µL de TEOS sont ensuite ajoutés à la solution pour commencer la formation de silice autour des NPLs. Après 5 heures, 110 µL de TEOS sont à nouveau ajoutés au mélange et laissés réagir pendant 24 heures pour obtenir une hétérostructure d'environ 100 nm de diamètre soit 30 nm d'épaisseur de silice. Afin de casser l'émulsion, 5 mL d'acétone sont ajoutés et la dispersion est centrifugée. Le précipité obtenu est ensuite lavé par différents cycles de précipitation/dispersion comme suit : une purification avec un mélange v.v 1:1 n-butanol:hexane (7,5 mL chaque), une autre avec un mélange v.v 1:1 isopropanol:hexane (7,5 mL chaque), une autre avec un mélange v.v 1:1 éthanol:hexane (7,5 mL chaque) et trois autres dans 15 mL d'éthanol seul. Les nanoparticules sont dispersées dans 15 mL d'éthanol avec une concentration finale de 4 nM.

#### **Dépôt du PVIS à la surface des NPLs/SiO<sub>2</sub>**

8 mL de la solution de NPLs/SiO<sub>2</sub> sont centrifugés et les NPLs/SiO<sub>2</sub> sont dispersés dans 4 mL de méthanol. Les NPLs/SiO<sub>2</sub> sont alors purifiées trois fois avec du méthanol puis mélangées à 5 mL d'une solution de PVIS dans du méthanol (1,5 mg soit 5 mg/m<sup>2</sup> de silice). La solution est ensuite chauffée à 65 °C pendant 1h30 puis refroidie à TA. Enfin, la réaction est lavée trois fois au méthanol puis les NPLs/SiO<sub>2</sub>/PVIS sont dispersées dans 2 mL de méthanol.

#### **Formation des germes d'or**

Sous agitation, 450 µL de NaOH (0,2 M dans l'eau) et 300 µL d'une solution stock de THPC (68 mM dans l'eau préparé par dilution de 120 µL d'une solution aqueuse commerciale à 80 % de THPC dans 10 mL d'eau milli-Q®) sont ajoutés à 13,7 mL d'eau milli-Q®. Le mélange est agité pendant 5 minutes puis 600 µL d'une solution de HAuCl<sub>4</sub> (25 mM dans l'eau milli-Q®) sont ajoutés goutte à goutte dans le mélange qui est ensuite agité pendant encore 15 minutes. La solution de germes d'Au obtenue est stockée à 4 °C pendant au moins deux semaines avant son utilisation.

#### **Dépôt des germes d'or sur les NPLs/SiO<sub>2</sub>/PVIS**

150 µL de NPLs/SiO<sub>2</sub>/PVIS dans le méthanol (14 nM) sont dispersés dans 3 mL de solution de germes d'or et la réaction est agitée pendant 2 heures à TA. Les germes libres en

solution sont retirés par trois purifications à l'eau milli-Q®. Les NPLs/SiO<sub>2</sub>/PVIS/germes d'or sont redispersés dans 500 µL d'eau milli-Q® et utilisés directement après pour le dépôt de la couche d'or.

### **Formation de la solution d'or pour la coque d'or**

750 µL d'HAuCl<sub>4</sub> (25 mM dans l'eau milli-Q®) sont ajoutés à 50 mL d'une solution de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1,8 mM dans l'eau milli-Q®). Après 30 minutes d'agitation, la solution incolore est stockée à 4 °C pendant 24 heures avant son utilisation.

### **Dépôt de la coque d'or sur les NPLs/SiO<sub>2</sub>/PVIS/germes d'or**

30 µL de NPLs/SiO<sub>2</sub>/PVIS/germes d'or (4 nM) sont ajoutés à 2 mL de la solution d'or. 10 µL de formaldéhyde (37 % dans l'eau) sont rapidement injectés sous agitation et la dispersion est laissée réagir pendant 45 minutes. Les NPLs/SiO<sub>2</sub>/PVIS/Au sont lavés trois fois par purification avec l'eau milli-Q® puis redispersés dans 1 mL d'eau milli-Q® avec une concentration finale de 0,13 nM.

## **II. Méthodes de caractérisation**

### **1. Spectroscopie d'absorbance**

L'absorbance des NCx en solution permet une mesure simple et rapide de leur structure électronique de laquelle est déduite leur taille, leur dispersion en taille et leur concentration. Au cours des travaux réalisés dans ce manuscrit, deux spectromètres ont été utilisés, un Cary Varian 5E et un Shimadzu 3600-plus. Les solutions de NCx sont diluées dans de l'hexane, avant mesure, pour éviter la saturation de l'appareil ( $Abs < 1$ ). Le diamètre des NCx d'InP ( $D$ ) est déduit de la longueur d'onde du premier pic excitonique ( $\lambda$ ) par la formule empirique suivant <sup>148</sup>:

$$D = (-3,7707 \cdot 10^{-12})\lambda^5 + (1,0262 \cdot 10^{-8})\lambda^4 - (1,0781 \cdot 10^{-5})\lambda^3 + (5,455 \cdot 10^{-3})\lambda^2 - (1,3122)\lambda + 119,9$$

La concentration en NCx ( $[QD]$ ) est ensuite déduite grâce à l'équation ci-dessous et l'absorbance à 350 nm ( $A(350 \text{ nm})$ ) :

$$[QD] = \frac{A(350 \text{ nm})}{(-174920,00465d^3 + (2,4413 \cdot 10^6)d^2 - (9,00637 \cdot 10^6)d + 1,05893 \cdot 10^7)} \times \frac{V_{cuve}}{V_{ech}}$$

## 2. Spectroscopie de fluorescence

Le spectre de fluorescence (ou photoluminescence) permet de visualiser de façon plus précise la dispersion en taille d'un échantillon et donne des informations sur la qualité d'émetteur d'un échantillon. Les spectres de fluorescence ont été réalisés avec un spectrofluorimètre FSC900 de chez Edinburgh Instruments équipé d'un détecteur R928-P de chez Hamamatsu.

Le RQ des NCx peut être évalué en les comparant à un fluorophore organique dont le pic d'émission est proche de celui des NCx étudiés et dont le RQ dans un solvant donné est connu. Le fluorophore utilisé durant ce travail de thèse est la rhodamine 6G dont l'émission est centrée à 552 nm et dont le RQ est de 95 % dans l'éthanol.<sup>206</sup> Afin de calculer le RQ, l'équation ci-dessous est utilisée :

$$RQ = RQ_{fluorophore} \cdot \frac{I}{I_{fluorophore}} \cdot \frac{OD_{fluorophore}}{OD} \cdot \frac{n^2}{n_{fluorophore}^2}$$

$I$  et  $I_{fluorophore}$  sont les aires des spectres de fluorescence des NCx et du fluorophore organique respectivement. Ces aires sont obtenues pour une longueur d'onde d'excitation de 500 nm.  $OD$  et  $OD_{fluorophore}$  sont les valeurs d'absorbance à 500 nm des NCx et du fluorophore organique respectivement pour des absorbances mesurées inférieures à 0,1.  $n$  et  $n_{fluorophore}$  sont les indices de réfraction des solvants utilisés.

## 3. Spectroscopie d'excitation

Pour ce type de spectre, la longueur d'onde de mesure de la fluorescence est fixée et c'est la longueur d'onde d'excitation qui est balayée. Le spectre mesuré est représentatif du spectre d'absorbance de la population de NCx émettant à la longueur d'onde de fluorescence fixée. Les pics fins observés sur les spectres d'excitation correspondent à la diffusion du faisceau exciteur détectée lorsque la longueur d'onde d'excitation est la même que la longueur d'onde de mesure. Lors de la comparaison des spectres d'excitation et d'absorbance, il est possible de repérer les différentes populations.

<sup>206</sup> Kubin, R. F.; Fletcher, A. N. *J. Lumin.* **1982**, 27 (4), 455–462.

#### **4. Spectroscopie infrarouge**

Les spectres d'infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Vertex 70 équipé d'un ATR. La mesure est réalisée par dépôt d'une goutte de l'échantillon dans du toluène. L'analyse n'est réalisée que lorsque la goutte est sèche.

#### **5. Microscopie électronique en transmission**

La microscopie électronique en transmission (MET) permet de visualiser les NCx synthétisés, d'obtenir des informations sur leur taille, leur dispersion, leur forme, leur cristallinité et les plans cristallins de la structure. Le MET utilisé lors de ces travaux de thèse est un JEOL 2010 équipé d'un canon d'émission à effet de champ utilisé à 200 kV en champ clair. Les techniques en champs sombres sur les images de microscopie électronique en transmission en mode balayage et les mesures d'analyse de composition par spectroscopie dispersive en énergie ont été réalisées par Gilles Patriarches au Laboratoire de Photonique et Nanostructure à Marcoussis sur un microscope Titan Themis.

Le contraste observé sur les clichés de MET est dû à la différence de densité électronique entre les matériaux.

Après purification, une goutte de l'échantillon diluée dans l'hexane est déposée et séchée sur une grille de cuivre directement sur la membrane de carbone. La grille est ensuite dégazée 1 nuit avant observation.

#### **6. Diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X (DRX) est utilisée pour caractériser la structure cristalline des NCx obtenus en comparant les pics de diffraction obtenus à différentes base de données. Les mesures ont été réalisées sur un diffractomètre Philips X'Pert équipé d'une source en Cu  $K_{\alpha}$  et dont l'intensité diffractée est mesurée par un détecteur X'Célébrator. La tension de travail est de 40 kV et le courant de 40 mA. L'échantillon est préparé en déposant des gouttes de solution très concentrée en nanoparticules dans l'hexane sur un substrat de silicium. L'analyse n'est réalisée que lorsque les gouttes sont sèches.  $\lambda_{Cu-K\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$ .

## 7. Microscopie électronique à balayage

La MEB permet d'obtenir des images haute résolution de la surface d'un échantillon. Le MEB utilisé est un FEI Magellan. La tension de travail est de 15 kV et le courant de 6.3 pA. Les échantillons sont préparés par dépôt de plusieurs gouttes de NCx dispersés dans l'hexane sur un plot métallique recouvert d'une couche de carbone qui sont ensuite séchés sous vide avant de réaliser les mesures.

## 8. Résonance Magnétique Nucléaire

Les spectres de RMN  $^{31}\text{P}$  ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AC-300 SY à 121.5 MHz. Les déplacements chimiques du  $^{31}\text{P}$  sont relatifs à une référence externe de 85% d' $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Les constants de couplage sont données en Hertz et les abréviations suivantes sont utilisées: s, singlet; d, doublet; m, multiplet.

Les spectres de RMN  $^1\text{H}$  ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker à 400 MHz. Les déplacements chimiques du  $^1\text{H}$  sont relatifs à un solvant de référence.

La spectroscopie de RMN MAS a été réalisée par Yannick Coppel au Laboratoire de Chimie de Coordination à Toulouse sur un Bruker Avance 400WB équipé d'une sonde de 3.2 mm à une fréquence de rotation à l'angle magique de 16 kHz.

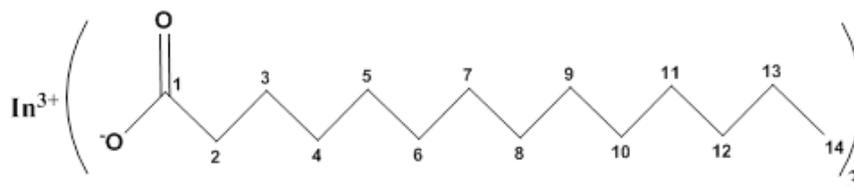
## 9. Spectroscopie de masse MALDI-TOF

La spectroscopie de masse MALDI-TOF a été réalisée sur un Waters MALDI Micro MX par Christian Pradel à la Plateforme Intégrée de Criblage de Toulouse (PICT, IBiSA). Pour la préparation des échantillons, 10  $\mu\text{L}$  de la solution de réaction sont dilués dans 1 mL de THF. Puis, 1 à 2 mg de matrice pyrène (purifiée par sublimation) sont ajoutés et 1  $\mu\text{L}$  de cette solution est déposé sur une grille de MALDI.

### III. Analyses et calculs théoriques

#### 1. Analyses du Chapitre 2

Myristate d'indium  $\text{In}(\text{myr})_3$



**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm) :**  $\delta = 2,36-2,18$  (m, 6H,  $\text{H}_2$ ),  $1,66-1,50$  (m, 6H,  $\text{H}_3$ ),  $1,36-1,16$  (m, 60H,  $\text{H}_4, \text{H}_5, \text{H}_6, \text{H}_7, \text{H}_8, \text{H}_9, \text{H}_{10}, \text{H}_{11}, \text{H}_{12}, \text{H}_{13}$ ),  $0,86$  (t, 9H,  $\text{H}_{14}$ )

**Microanalyse :**      % carbone : 61,23 ; calculé : 63,30  
                             % hydrogène : 10,42 ; calculé 10,24

## 2. Analyses et calculs théoriques du Chapitre 4

### Détails computationnels

Les calculs ont été réalisés avec la suite Gaussian09 suite<sup>207</sup>. Les calculs utilisent la fonctionnelle B3PW91<sup>208,209</sup>, la base 6-31G\*<sup>210</sup> pour tous les atomes non-métalliques et la base LANL2DZ ECP<sup>211,212,213</sup> pour l'indium. Toutes les géométries ont été calculées et optimisées en phase gaz. Les points stationnaires minimum ont été caractérisés par des calculs de fréquences de vibration réelles (pas de fréquences imaginaires). L'analyse ONL a été réalisée avec le même niveau de théorie que pour les structures optimisées.

---

<sup>207</sup> Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Revision D.01, **2009**.

<sup>208</sup> Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.

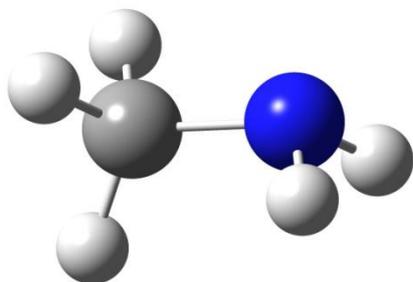
<sup>209</sup> Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244-13249.

<sup>210</sup> Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213-222.

<sup>211</sup> Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283.

<sup>212</sup> Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284-298.

<sup>213</sup> Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299-310.

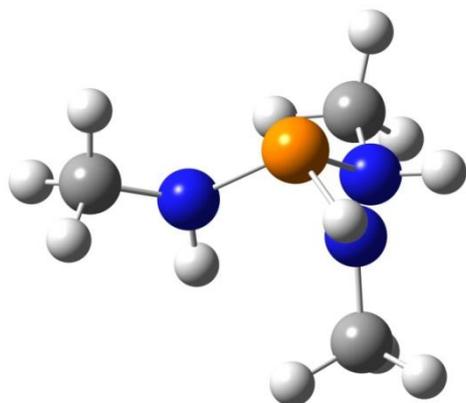
Cartesian coordinates, three lower frequencies and thermochemistry of CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>

| Center Number | Atomic Number | Atomic Type | Coordinates (Angstroms) |   |   |
|---------------|---------------|-------------|-------------------------|---|---|
|               |               |             | X                       | Y | Z |

|   |   |   |           |           |           |
|---|---|---|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 7 | 0 | 0.748861  | -0.000015 | -0.124775 |
| 2 | 1 | 0 | 1.141480  | -0.812393 | 0.344351  |
| 3 | 6 | 0 | -0.702135 | -0.000007 | 0.017690  |
| 4 | 1 | 0 | -1.085165 | -0.001165 | 1.054135  |
| 5 | 1 | 0 | -1.113311 | 0.881525  | -0.486746 |
| 6 | 1 | 0 | -1.113691 | -0.880178 | -0.488850 |
| 7 | 1 | 0 | 1.141469  | 0.812359  | 0.344390  |

|                | 1        | 2        | 3        |
|----------------|----------|----------|----------|
|                | A        | A        | A        |
| Frequencies -- | 332.1754 | 874.1222 | 987.8976 |
| Red. masses -- | 1.0308   | 1.2221   | 1.0530   |
| Frc consts --  | 0.0670   | 0.5502   | 0.6055   |
| IR Inten --    | 47.0890  | 179.0774 | 0.0579   |

|  |            |
|--|------------|
| Sum of electronic and zero-point Energies=   | -95.752193 |
| Sum of electronic and thermal Energies=      | -95.748813 |
| Sum of electronic and thermal Enthalpies=    | -95.747869 |
| Sum of electronic and thermal Free Energies= | -95.775078 |

Cartesian coordinates, three lower frequencies and thermochemistry of P(NHCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

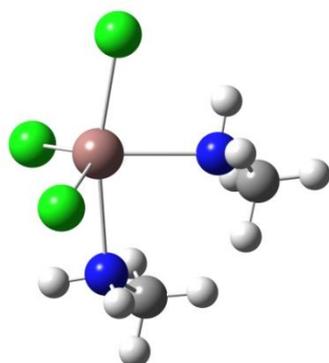
| Center Number | Atomic Number | Atomic Type | Coordinates (Angstroms) |           |           |
|---------------|---------------|-------------|-------------------------|-----------|-----------|
|               |               |             | X                       | Y         | Z         |
| 1             | 15            | 0           | -0.095882               | 0.001356  | -0.066834 |
| 2             | 7             | 0           | -0.279941               | 0.211912  | 1.631470  |
| 3             | 7             | 0           | 1.552674                | -0.020104 | -0.519362 |
| 4             | 7             | 0           | -0.313109               | 1.696331  | -0.437512 |
| 5             | 1             | 0           | 2.117358                | 0.769653  | -0.219672 |
| 6             | 1             | 0           | -0.540560               | -0.653753 | 2.089279  |
| 7             | 1             | 0           | -1.150045               | 2.015833  | 0.043614  |
| 8             | 6             | 0           | 0.578941                | 1.063157  | 2.441951  |
| 9             | 1             | 0           | 0.078883                | 1.323226  | 3.382934  |
| 10            | 1             | 0           | 1.550648                | 0.604873  | 2.687048  |
| 11            | 1             | 0           | 0.765968                | 1.990556  | 1.893797  |
| 12            | 6             | 0           | -0.346355               | 2.065503  | -1.847818 |
| 13            | 1             | 0           | 0.580463                | 1.732875  | -2.323647 |
| 14            | 1             | 0           | -1.189342               | 1.633261  | -2.413244 |
| 15            | 1             | 0           | -0.398240               | 3.156877  | -1.938184 |
| 16            | 6             | 0           | 2.273689                | -1.264910 | -0.696177 |
| 17            | 1             | 0           | 2.752124                | -1.640128 | 0.222499  |
| 18            | 1             | 0           | 1.572144                | -2.032008 | -1.042044 |
| 19            | 1             | 0           | 3.051372                | -1.157338 | -1.463110 |

---

|                |         | 1        | 2        | 3 |
|----------------|---------|----------|----------|---|
|                | A       | A        | A        |   |
| Frequencies -- | 74.1896 | 109.4544 | 118.9594 |   |
| Red. masses -- | 2.7276  | 1.9550   | 2.3859   |   |
| Frc consts --  | 0.0088  | 0.0138   | 0.0199   |   |
| IR Inten --    | 1.6422  | 5.0063   | 0.5538   |   |

|  |             |
|--|-------------|
| Sum of electronic and zero-point Energies=   | -626.822563 |
| Sum of electronic and thermal Energies=      | -626.812167 |
| Sum of electronic and thermal Enthalpies=    | -626.811223 |
| Sum of electronic and thermal Free Energies= | -626.857970 |

Cartesian coordinates, three lower frequencies and thermochemistry of  $\text{InCl}_3(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2$

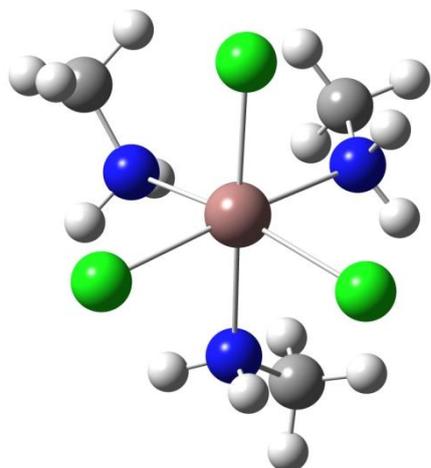


| Center Number | Atomic Number | Atomic Type | Coordinates (Angstroms) |           |           |
|---------------|---------------|-------------|-------------------------|-----------|-----------|
|               |               |             | X                       | Y         | Z         |
| 1             | 49            | 0           | 0.170659                | -0.231114 | -0.111945 |
| 2             | 7             | 0           | 0.191108                | 1.302484  | 1.587025  |
| 3             | 1             | 0           | -0.628063               | 1.268859  | 2.192567  |
| 4             | 6             | 0           | 0.471478                | 2.688426  | 1.153697  |
| 5             | 1             | 0           | 0.591529                | 3.366434  | 2.005157  |
| 6             | 1             | 0           | 1.389545                | 2.686806  | 0.561998  |
| 7             | 1             | 0           | -0.344371               | 3.045833  | 0.521205  |
| 8             | 1             | 0           | 0.983297                | 0.949087  | 2.128859  |
| 9             | 17            | 0           | 0.407439                | 0.753448  | -2.259860 |
| 10            | 17            | 0           | 2.439864                | -0.590589 | 0.589147  |
| 11            | 17            | 0           | -0.913413               | -2.273115 | 0.405748  |
| 12            | 1             | 0           | -2.062761               | 1.365244  | -1.014859 |
| 13            | 1             | 0           | -2.387644               | -0.223476 | -1.073354 |
| 14            | 6             | 0           | -3.065703               | 0.639437  | 0.651638  |
| 15            | 1             | 0           | -2.803760               | 1.490211  | 1.288212  |
| 16            | 1             | 0           | -4.089736               | 0.790912  | 0.290290  |
| 17            | 1             | 0           | -3.033321               | -0.276722 | 1.246662  |
| 18            | 7             | 0           | -2.089362               | 0.521599  | -0.442598 |

---

|  |         | 1 | 2       | 3            |
|--|---------|---|---------|--------------|
|  | A       | A | A       |              |
| Frequencies --                               | 27.1372 |   | 33.5580 | 60.9176      |
| Red. masses --                               | 3.4392  |   | 3.2538  | 11.8710      |
| Frc consts --                                | 0.0015  |   | 0.0022  | 0.0260       |
| IR Inten --                                  | 1.1246  |   | 0.2714  | 3.5261       |
| Sum of electronic and zero-point Energies=   |         |   |         | -1574.038299 |
| Sum of electronic and thermal Energies=      |         |   |         | -1574.023821 |
| Sum of electronic and thermal Enthalpies=    |         |   |         | -1574.022876 |
| Sum of electronic and thermal Free Energies= |         |   |         | -1574.082997 |

Cartesian coordinates, three lower frequencies and thermochemistry of  $\text{InCl}_3(\text{NH}_2\text{CH}_3)_3$



| Center Number | Atomic Number | Atomic Type | Coordinates (Angstroms) |           |           |
|---------------|---------------|-------------|-------------------------|-----------|-----------|
|               |               |             | X                       | Y         | Z         |
| 1             | 49            | 0           | 0.352014                | 0.161382  | -0.165500 |
| 2             | 7             | 0           | 0.180220                | -0.024875 | 2.190269  |
| 3             | 1             | 0           | 1.184495                | 0.073602  | 2.351275  |
| 4             | 6             | 0           | -0.307734               | -1.219901 | 2.891266  |
| 5             | 1             | 0           | -0.120166               | -1.183870 | 3.971179  |
| 6             | 1             | 0           | -1.385617               | -1.326995 | 2.735365  |
| 7             | 1             | 0           | 0.202480                | -2.093117 | 2.477724  |
| 8             | 1             | 0           | -0.236497               | 0.825526  | 2.565491  |
| 9             | 17            | 0           | 2.291179                | -1.242758 | 0.156579  |
| 10            | 17            | 0           | -0.012838               | 0.275105  | -2.577349 |
| 11            | 7             | 0           | -1.748613               | 1.344929  | -0.207285 |
| 12            | 6             | 0           | -2.526272               | 1.726342  | 0.979103  |
| 13            | 1             | 0           | -3.387730               | 2.361169  | 0.738155  |
| 14            | 1             | 0           | -2.889978               | 0.830446  | 1.492113  |
| 15            | 1             | 0           | -1.871217               | 2.282795  | 1.654358  |
| 16            | 1             | 0           | -1.770347               | -1.818976 | 0.350497  |
| 17            | 1             | 0           | -1.566299               | -1.428080 | -1.231995 |

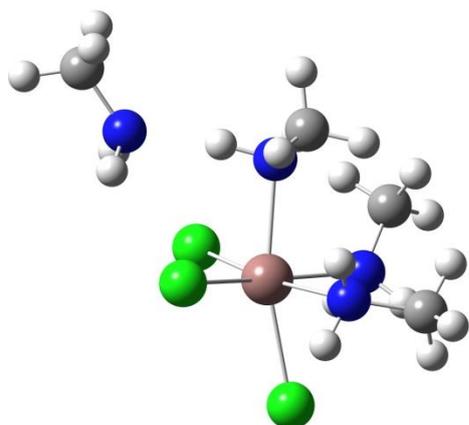
|    |    |   |           |           |           |
|----|----|---|-----------|-----------|-----------|
| 18 | 6  | 0 | -0.433297 | -3.024894 | -0.656035 |
| 19 | 1  | 0 | 0.154761  | -3.329446 | 0.210511  |
| 20 | 1  | 0 | -1.172982 | -3.798197 | -0.895260 |
| 21 | 1  | 0 | 0.253483  | -2.903380 | -1.495127 |
| 22 | 7  | 0 | -1.074078 | -1.720009 | -0.386556 |
| 23 | 1  | 0 | -2.347575 | 0.954938  | -0.933874 |
| 24 | 1  | 0 | -1.339670 | 2.184598  | -0.622060 |
| 25 | 17 | 0 | 1.136617  | 2.390907  | 0.460675  |

-----

|                |         | 1       | 2       | 3 |
|----------------|---------|---------|---------|---|
|                | A       | A       | A       |   |
| Frequencies -- | 12.8272 | 32.9756 | 45.7484 |   |
| Red. masses -- | 2.2023  | 2.5368  | 2.5206  |   |
| Frc consts --  | 0.0002  | 0.0016  | 0.0031  |   |
| IR Inten --    | 0.2650  | 1.6612  | 0.6899  |   |

|  |              |
|--|--------------|
| Sum of electronic and zero-point Energies=   | -1669.812222 |
| Sum of electronic and thermal Energies=      | -1669.793649 |
| Sum of electronic and thermal Enthalpies=    | -1669.792705 |
| Sum of electronic and thermal Free Energies= | -1669.862129 |

Cartesian coordinates, three lower frequencies and thermochemistry of  $\text{InCl}_3(\text{NH}_2\text{CH}_3)_4$



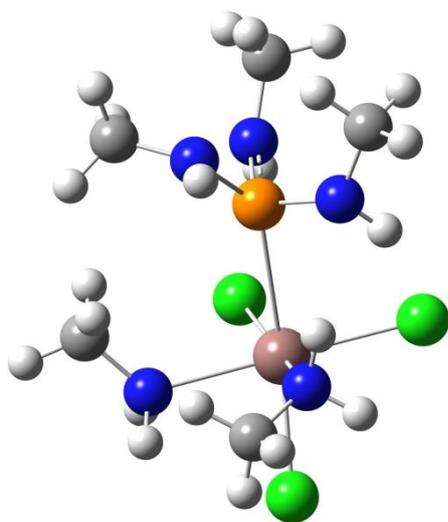
| Center Number | Atomic Number | Atomic Type | Coordinates (Angstroms) |           |           |
|---------------|---------------|-------------|-------------------------|-----------|-----------|
|               |               |             | X                       | Y         | Z         |
| 1             | 49            | 0           | -0.381916               | 0.005714  | 0.294969  |
| 2             | 7             | 0           | 1.110202                | 0.040323  | -1.462116 |
| 3             | 1             | 0           | 1.035528                | 0.936420  | -1.941643 |
| 4             | 6             | 0           | 1.176229                | -1.053710 | -2.440158 |
| 5             | 1             | 0           | 2.008690                | -0.930172 | -3.143867 |
| 6             | 1             | 0           | 1.327032                | -1.990236 | -1.895866 |
| 7             | 1             | 0           | 0.246684                | -1.117183 | -3.015923 |
| 8             | 1             | 0           | 2.033173                | 0.076751  | -0.948324 |
| 9             | 17            | 0           | -2.376396               | 0.018222  | 1.724151  |
| 10            | 17            | 0           | 0.870791                | -1.909499 | 1.179658  |
| 11            | 7             | 0           | 3.499875                | 0.066844  | 0.134853  |
| 12            | 6             | 0           | 4.921104                | -0.027596 | -0.190463 |
| 13            | 1             | 0           | 5.587751                | -0.017315 | 0.685437  |
| 14            | 1             | 0           | 5.107622                | -0.954316 | -0.743394 |
| 15            | 1             | 0           | 5.204717                | 0.808215  | -0.839063 |
| 16            | 1             | 0           | -0.924044               | -2.382106 | -1.216734 |
| 17            | 1             | 0           | -1.831227               | -2.223263 | 0.121023  |
| 18            | 6             | 0           | -2.791783               | -1.563803 | -1.563990 |

|    |    |   |           |           |           |
|----|----|---|-----------|-----------|-----------|
| 19 | 1  | 0 | -2.544982 | -1.000959 | -2.469572 |
| 20 | 1  | 0 | -3.259553 | -2.510595 | -1.860432 |
| 21 | 1  | 0 | -3.512378 | -0.995093 | -0.970589 |
| 22 | 7  | 0 | -1.582104 | -1.757803 | -0.753454 |
| 23 | 1  | 0 | 3.210489  | -0.703843 | 0.737215  |
| 24 | 1  | 0 | 3.300699  | 0.912593  | 0.667812  |
| 25 | 17 | 0 | 0.812119  | 2.000700  | 1.073084  |
| 26 | 1  | 0 | -2.644786 | 1.235655  | -1.005142 |
| 27 | 1  | 0 | -1.829376 | 2.222265  | -0.013454 |
| 28 | 6  | 0 | -1.265986 | 2.436031  | -1.973150 |
| 29 | 1  | 0 | -1.121843 | 1.795969  | -2.849096 |
| 30 | 1  | 0 | -1.976049 | 3.229029  | -2.238128 |
| 31 | 1  | 0 | -0.313653 | 2.901155  | -1.704697 |
| 32 | 7  | 0 | -1.719223 | 1.625112  | -0.834947 |

---

|  |         | 1       | 2       | 3            |
|--|---------|---------|---------|--------------|
|  | A       | A       | A       |              |
| Frequencies --                               | 30.1724 | 35.0641 | 41.9780 |              |
| Red. masses --                               | 2.8488  | 2.6997  | 2.7686  |              |
| Frc consts --                                | 0.0015  | 0.0020  | 0.0029  |              |
| IR Inten --                                  | 0.0084  | 0.6617  | 0.6526  |              |
| Sum of electronic and zero-point Energies=   |         |         |         | -1765.584761 |
| Sum of electronic and thermal Energies=      |         |         |         | -1765.561924 |
| Sum of electronic and thermal Enthalpies=    |         |         |         | -1765.560980 |
| Sum of electronic and thermal Free Energies= |         |         |         | -1765.639595 |

Cartesian coordinates, three lower frequencies and thermochemistry of  $\text{InCl}_3(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{NHCH}_3)_3)$  isomer  $A_I$



| Center Number | Atomic Number | Atomic Type | Coordinates (Angstroms) |           |           |
|---------------|---------------|-------------|-------------------------|-----------|-----------|
|               |               |             | X                       | Y         | Z         |
| 1             | 49            | 0           | -1.099683               | -0.081536 | -0.275694 |
| 2             | 7             | 0           | -1.450255               | 2.058784  | 0.626743  |
| 3             | 1             | 0           | -1.974087               | 2.425486  | -0.169790 |
| 4             | 6             | 0           | -0.366761               | 2.984264  | 0.976414  |
| 5             | 1             | 0           | -0.734758               | 3.981652  | 1.246372  |
| 6             | 1             | 0           | 0.200082                | 2.576494  | 1.817118  |
| 7             | 1             | 0           | 0.300903                | 3.073059  | 0.116126  |
| 8             | 1             | 0           | -2.131333               | 1.968351  | 1.379135  |
| 9             | 17            | 0           | -0.668784               | 1.160788  | -2.339503 |
| 10            | 17            | 0           | -0.686595               | -2.401258 | -0.989811 |
| 11            | 7             | 0           | -1.037200               | -1.072734 | 1.862646  |
| 12            | 6             | 0           | -1.583546               | -0.404427 | 3.051007  |
| 13            | 1             | 0           | -1.586495               | -1.053293 | 3.935332  |
| 14            | 1             | 0           | -0.985742               | 0.483796  | 3.277512  |
| 15            | 1             | 0           | -2.610703               | -0.100657 | 2.833002  |
| 16            | 1             | 0           | -0.079871               | -1.396621 | 2.021496  |
| 17            | 1             | 0           | -1.587477               | -1.905067 | 1.645097  |

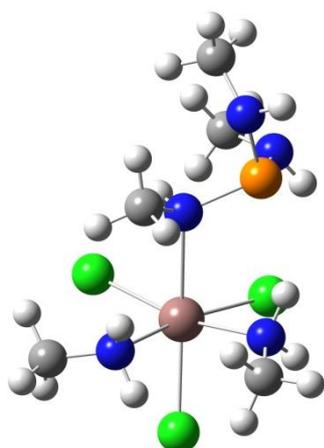
|    |    |   |           |           |           |
|----|----|---|-----------|-----------|-----------|
| 18 | 17 | 0 | -3.525259 | -0.120844 | -0.015530 |
| 19 | 1  | 0 | 1.731925  | 0.507823  | -2.024182 |
| 20 | 15 | 0 | 1.728544  | -0.037154 | 0.171683  |
| 21 | 1  | 0 | 1.282405  | -2.235576 | 0.301357  |
| 22 | 1  | 0 | 2.733606  | 0.368850  | 2.207434  |
| 23 | 6  | 0 | 3.278523  | -2.266205 | 0.878801  |
| 24 | 1  | 0 | 3.649283  | -2.664768 | -0.074804 |
| 25 | 1  | 0 | 4.004000  | -1.543060 | 1.258466  |
| 26 | 1  | 0 | 3.212525  | -3.094038 | 1.593613  |
| 27 | 6  | 0 | 3.202194  | 2.111606  | 1.165765  |
| 28 | 1  | 0 | 4.214183  | 2.250530  | 1.564731  |
| 29 | 1  | 0 | 3.213886  | 2.405751  | 0.113146  |
| 30 | 1  | 0 | 2.528268  | 2.794843  | 1.703518  |
| 31 | 6  | 0 | 3.793808  | 0.145597  | -1.723633 |
| 32 | 1  | 0 | 4.454100  | 0.139265  | -0.852375 |
| 33 | 1  | 0 | 3.909033  | -0.807137 | -2.257296 |
| 34 | 1  | 0 | 4.117715  | 0.954463  | -2.388467 |
| 35 | 7  | 0 | 2.424661  | 0.374336  | -1.290023 |
| 36 | 7  | 0 | 1.969553  | -1.624472 | 0.750543  |
| 37 | 7  | 0 | 2.824725  | 0.712624  | 1.258582  |

---

|                |         | 1       | 2       | 3 |
|----------------|---------|---------|---------|---|
|                | A       | A       | A       |   |
| Frequencies -- | 22.6416 | 42.6807 | 54.6942 |   |
| Red. masses -- | 4.3288  | 3.1055  | 3.7317  |   |
| Frc consts --  | 0.0013  | 0.0033  | 0.0066  |   |
| IR Inten --    | 0.7268  | 0.4396  | 0.4258  |   |

|  |              |
|--|--------------|
| Sum of electronic and zero-point Energies=   | -2200.879797 |
| Sum of electronic and thermal Energies=      | -2200.853845 |
| Sum of electronic and thermal Enthalpies=    | -2200.852901 |
| Sum of electronic and thermal Free Energies= | -2200.937314 |

Cartesian coordinates, three lower frequencies and thermochemistry of  
 $\text{InCl}_3(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{NHCH}_3)_3)$ : isomer A<sub>II</sub>



| Center<br>Number | Atomic<br>Number | Atomic<br>Type | Coordinates (Angstroms) |           |           |
|------------------|------------------|----------------|-------------------------|-----------|-----------|
|                  |                  |                | X                       | Y         | Z         |
| 1                | 49               | 0              | 1.015365                | -0.230314 | 0.155966  |
| 2                | 7                | 0              | 1.919761                | 1.947203  | -0.154159 |
| 3                | 1                | 0              | 2.681731                | 1.674962  | -0.776550 |
| 4                | 6                | 0              | 2.511944                | 2.582790  | 1.041362  |
| 5                | 1                | 0              | 3.068877                | 3.491242  | 0.782246  |
| 6                | 1                | 0              | 1.725291                | 2.822120  | 1.758506  |
| 7                | 1                | 0              | 3.185910                | 1.864825  | 1.511707  |
| 8                | 1                | 0              | 1.341767                | 2.619167  | -0.654739 |
| 9                | 17               | 0              | 0.719926                | 0.165604  | 2.532380  |
| 10               | 17               | 0              | 0.133406                | -2.503447 | -0.091162 |
| 11               | 7                | 0              | 0.753962                | -0.283753 | -2.181134 |
| 12               | 6                | 0              | 1.483432                | 0.557220  | -3.140431 |
| 13               | 1                | 0              | 1.318089                | 0.244995  | -4.178641 |
| 14               | 1                | 0              | 1.159983                | 1.597867  | -3.042645 |
| 15               | 1                | 0              | 2.552232                | 0.489293  | -2.921366 |
| 16               | 1                | 0              | -0.252925               | -0.269959 | -2.367143 |
| 17               | 1                | 0              | 1.036105                | -1.259375 | -2.293751 |
| 18               | 17               | 0              | 3.379597                | -0.749765 | -0.233668 |

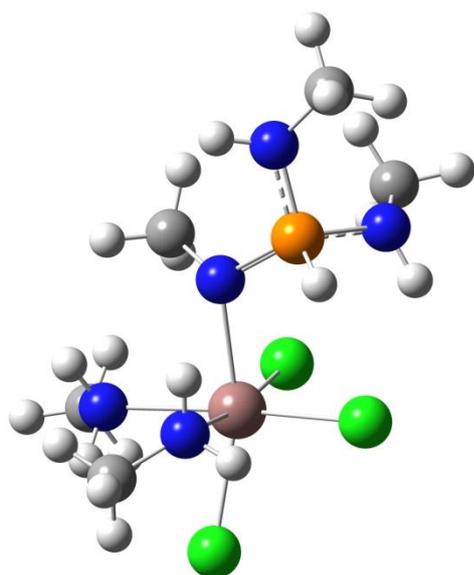
|    |    |   |           |           |           |
|----|----|---|-----------|-----------|-----------|
| 19 | 1  | 0 | -1.443224 | 0.520528  | 1.132579  |
| 20 | 15 | 0 | -2.455030 | -0.091832 | -0.937285 |
| 21 | 1  | 0 | -2.437843 | -2.230279 | -0.302525 |
| 22 | 1  | 0 | -4.173278 | 1.039763  | -1.866894 |
| 23 | 6  | 0 | -3.025664 | -1.419939 | 1.483334  |
| 24 | 1  | 0 | -2.044011 | -1.493583 | 1.971722  |
| 25 | 1  | 0 | -3.538753 | -0.525821 | 1.845997  |
| 26 | 1  | 0 | -3.622807 | -2.284632 | 1.791443  |
| 27 | 6  | 0 | -4.713747 | 1.232508  | 0.122470  |
| 28 | 1  | 0 | -5.397794 | 2.039841  | -0.160225 |
| 29 | 1  | 0 | -5.306333 | 0.336417  | 0.353055  |
| 30 | 1  | 0 | -4.199273 | 1.549288  | 1.036598  |
| 31 | 6  | 0 | -1.239305 | 2.210006  | 0.015077  |
| 32 | 1  | 0 | -0.927833 | 2.480585  | -1.000189 |
| 33 | 1  | 0 | -2.217072 | 2.671752  | 0.183473  |
| 34 | 1  | 0 | -0.524643 | 2.613403  | 0.738447  |
| 35 | 7  | 0 | -1.273427 | 0.745537  | 0.148717  |
| 36 | 7  | 0 | -2.934498 | -1.403813 | 0.022347  |
| 37 | 7  | 0 | -3.747423 | 1.021152  | -0.947679 |

-----

|             |    | 1       | 2       | 3       |
|-------------|----|---------|---------|---------|
|             | A  | A       | A       |         |
| Frequencies | -- | 28.5922 | 41.1954 | 59.7571 |
| Red. masses | -- | 3.7965  | 3.6462  | 3.5303  |
| Frc consts  | -- | 0.0018  | 0.0036  | 0.0074  |
| IR Inten    | -- | 2.5658  | 1.0476  | 0.2474  |

|  |              |
|--|--------------|
| Sum of electronic and zero-point Energies=   | -2200.872341 |
| Sum of electronic and thermal Energies=      | -2200.846873 |
| Sum of electronic and thermal Enthalpies=    | -2200.845929 |
| Sum of electronic and thermal Free Energies= | -2200.928786 |

Cartesian coordinates, three lower frequencies and thermochemistry of  $\text{InCl}_3(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{NHCH}_3)_3)$ : isomer A<sub>III</sub>



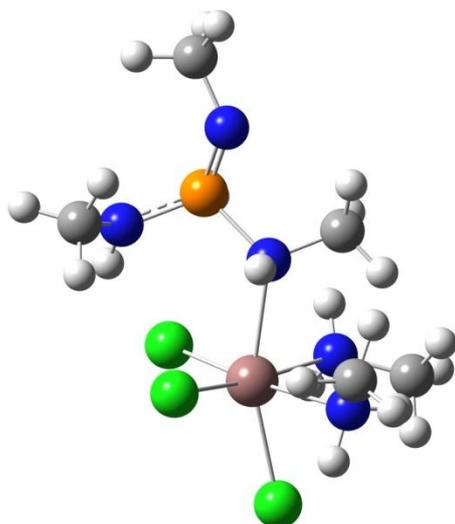
| Center Number | Atomic Number | Atomic Type | Coordinates (Angstroms) |           |           |
|---------------|---------------|-------------|-------------------------|-----------|-----------|
|               |               |             | X                       | Y         | Z         |
| 1             | 49            | 0           | 0.964034                | 0.029206  | 0.225694  |
| 2             | 7             | 0           | 2.034011                | 0.608887  | -1.797316 |
| 3             | 1             | 0           | 2.856960                | 0.014207  | -1.695478 |
| 4             | 6             | 0           | 2.491288                | 2.006948  | -1.931934 |
| 5             | 1             | 0           | 3.129382                | 2.142279  | -2.813812 |
| 6             | 1             | 0           | 1.627464                | 2.669789  | -1.996417 |
| 7             | 1             | 0           | 3.050799                | 2.269875  | -1.032603 |
| 8             | 1             | 0           | 1.541747                | 0.315382  | -2.639071 |
| 9             | 17            | 0           | 0.434172                | 2.341488  | 0.744806  |
| 10            | 17            | 0           | -0.060609               | -1.100791 | 2.199815  |
| 11            | 7             | 0           | 1.177916                | -2.224358 | -0.490021 |
| 12            | 6             | 0           | 2.285108                | -2.755323 | -1.296802 |
| 13            | 1             | 0           | 2.263061                | -3.849443 | -1.375827 |
| 14            | 1             | 0           | 2.233249                | -2.340270 | -2.308284 |
| 15            | 1             | 0           | 3.225645                | -2.447483 | -0.833411 |
| 16            | 1             | 0           | 0.277715                | -2.436939 | -0.916865 |

|    |    |   |           |           |           |
|----|----|---|-----------|-----------|-----------|
| 17 | 1  | 0 | 1.175653  | -2.658388 | 0.434244  |
| 18 | 17 | 0 | 3.320076  | -0.183830 | 0.908107  |
| 19 | 15 | 0 | -2.333785 | -0.537024 | -0.150206 |
| 20 | 1  | 0 | -2.359090 | 0.130819  | 1.969202  |
| 21 | 1  | 0 | -3.395702 | -0.895838 | -2.127815 |
| 22 | 6  | 0 | -3.329584 | 1.722014  | 1.025327  |
| 23 | 1  | 0 | -2.461738 | 2.389973  | 0.987689  |
| 24 | 1  | 0 | -3.926490 | 1.854123  | 0.118484  |
| 25 | 1  | 0 | -3.954544 | 1.989209  | 1.882766  |
| 26 | 6  | 0 | -4.991933 | -0.964854 | -0.772936 |
| 27 | 1  | 0 | -5.153889 | -2.051603 | -0.755581 |
| 28 | 1  | 0 | -5.168243 | -0.574675 | 0.231145  |
| 29 | 1  | 0 | -5.720530 | -0.511921 | -1.453403 |
| 30 | 6  | 0 | -1.129630 | 0.875170  | -2.048698 |
| 31 | 1  | 0 | -0.650834 | 0.517459  | -2.971646 |
| 32 | 1  | 0 | -2.167329 | 1.118281  | -2.307774 |
| 33 | 1  | 0 | -0.646428 | 1.810411  | -1.741422 |
| 34 | 7  | 0 | -1.016744 | -0.144348 | -0.995664 |
| 35 | 7  | 0 | -2.938736 | 0.313605  | 1.148770  |
| 36 | 7  | 0 | -3.641504 | -0.602474 | -1.190064 |
| 37 | 1  | 0 | -2.055713 | -1.760623 | 0.463942  |

---

|  |         | 1       | 2       | 3            |
|--|---------|---------|---------|--------------|
|  | A       | A       | A       |              |
| Frequencies --                               | 40.4615 | 49.9581 | 58.6566 |              |
| Red. masses --                               | 4.7798  | 2.8723  | 2.2932  |              |
| Frc consts --                                | 0.0046  | 0.0042  | 0.0046  |              |
| IR Inten --                                  | 1.9268  | 0.0119  | 1.4230  |              |
| Sum of electronic and zero-point Energies=   |         |         |         | -2200.868550 |
| Sum of electronic and thermal Energies=      |         |         |         | -2200.843003 |
| Sum of electronic and thermal Enthalpies=    |         |         |         | -2200.842059 |
| Sum of electronic and thermal Free Energies= |         |         |         | -2200.924818 |

Cartesian coordinates, three lower frequencies and thermochemistry of  
 $\text{InCl}_3(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{NHCH}_3)_3)$ : isomer  $A_{IV}$



| Center Number | Atomic Number | Atomic Type | Coordinates (Angstroms) |           |           |
|---------------|---------------|-------------|-------------------------|-----------|-----------|
|               |               |             | X                       | Y         | Z         |
| 1             | 49            | 0           | -1.022249               | 0.289952  | -0.071773 |
| 2             | 7             | 0           | -1.854283               | -0.969902 | 1.787928  |
| 3             | 1             | 0           | -2.621205               | -0.311382 | 1.945797  |
| 4             | 6             | 0           | -1.129387               | -1.187957 | 3.053541  |
| 5             | 1             | 0           | -1.793736               | -1.533065 | 3.854497  |
| 6             | 1             | 0           | -0.344529               | -1.935888 | 2.911502  |
| 7             | 1             | 0           | -0.670046               | -0.242884 | 3.350480  |
| 8             | 1             | 0           | -2.313699               | -1.829115 | 1.488861  |
| 9             | 17            | 0           | -0.243690               | 1.862724  | 1.597836  |
| 10            | 17            | 0           | -0.207370               | 1.253023  | -2.171474 |
| 11            | 7             | 0           | -1.581993               | -1.459602 | -1.564939 |
| 12            | 6             | 0           | -2.480788               | -2.578076 | -1.240143 |
| 13            | 1             | 0           | -2.775105               | -3.149713 | -2.128221 |
| 14            | 1             | 0           | -1.986924               | -3.259967 | -0.541857 |
| 15            | 1             | 0           | -3.380414               | -2.165591 | -0.776385 |
| 16            | 1             | 0           | -0.745052               | -1.787744 | -2.045193 |
| 17            | 1             | 0           | -2.046766               | -0.841193 | -2.232805 |

|    |    |   |           |           |           |
|----|----|---|-----------|-----------|-----------|
| 18 | 17 | 0 | -3.419218 | 0.769783  | -0.249280 |
| 19 | 15 | 0 | 2.547987  | -0.348609 | -0.474302 |
| 20 | 6  | 0 | 3.257398  | 2.094750  | 0.555033  |
| 21 | 1  | 0 | 2.497889  | 2.548163  | 1.200386  |
| 22 | 1  | 0 | 3.898561  | 1.449518  | 1.161546  |
| 23 | 1  | 0 | 3.879290  | 2.881834  | 0.115388  |
| 24 | 6  | 0 | 5.072612  | -1.200698 | -0.103168 |
| 25 | 1  | 0 | 5.278409  | -1.710103 | -1.057981 |
| 26 | 1  | 0 | 5.538653  | -0.205130 | -0.162009 |
| 27 | 1  | 0 | 5.605830  | -1.758779 | 0.676105  |
| 28 | 6  | 0 | 0.962376  | -2.353460 | 0.325780  |
| 29 | 1  | 0 | 0.992604  | -2.701211 | -0.712102 |
| 30 | 1  | 0 | 1.806474  | -2.803182 | 0.854574  |
| 31 | 1  | 0 | 0.015536  | -2.676260 | 0.768711  |
| 32 | 7  | 0 | 1.050774  | -0.875892 | 0.344664  |
| 33 | 7  | 0 | 2.650407  | 1.299268  | -0.507001 |
| 34 | 7  | 0 | 3.662263  | -1.171959 | 0.221113  |
| 35 | 1  | 0 | 2.119791  | -0.601823 | -1.800829 |
| 36 | 1  | 0 | 1.954751  | 1.770766  | -1.083787 |
| 37 | 1  | 0 | 1.171384  | -0.570551 | 1.315694  |

---

|  | 1       | 2       | 3            |
|--|---------|---------|--------------|
|  | A       | A       | A            |
| Frequencies --                               | 31.2874 | 42.5581 | 54.7262      |
| Red. masses --                               | 3.8333  | 3.4037  | 5.7466       |
| Frc consts --                                | 0.0022  | 0.0036  | 0.0101       |
| IR Inten --                                  | 0.9682  | 1.2781  | 3.1112       |
| Sum of electronic and zero-point Energies=   |         |         | -2200.847313 |
| Sum of electronic and thermal Energies=      |         |         | -2200.821576 |
| Sum of electronic and thermal Enthalpies=    |         |         | -2200.820632 |
| Sum of electronic and thermal Free Energies= |         |         | -2200.904413 |

## Spectres infra-rouge

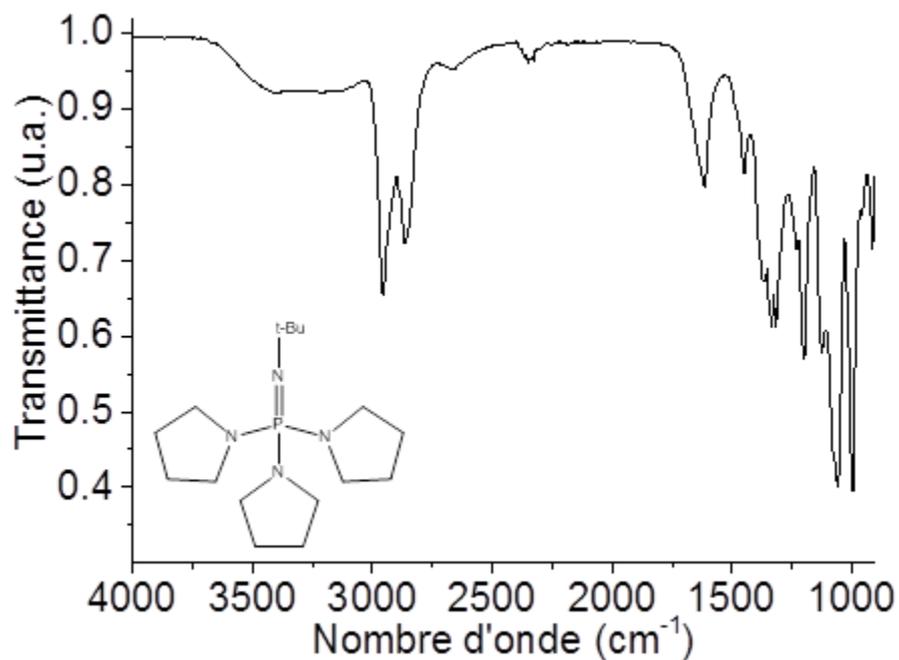


Figure 109. Spectre IR de la TBPP dans le toluène séché.

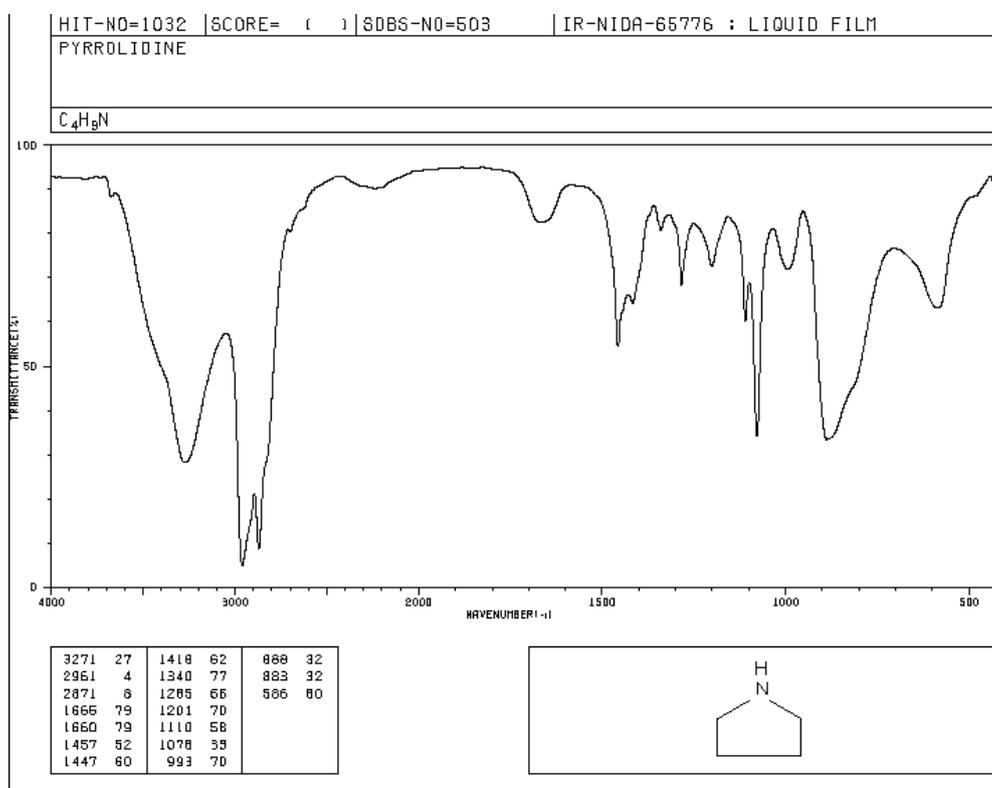


Figure 110. Spectre IR de la pyrrolidine. Référence : base SDBS.

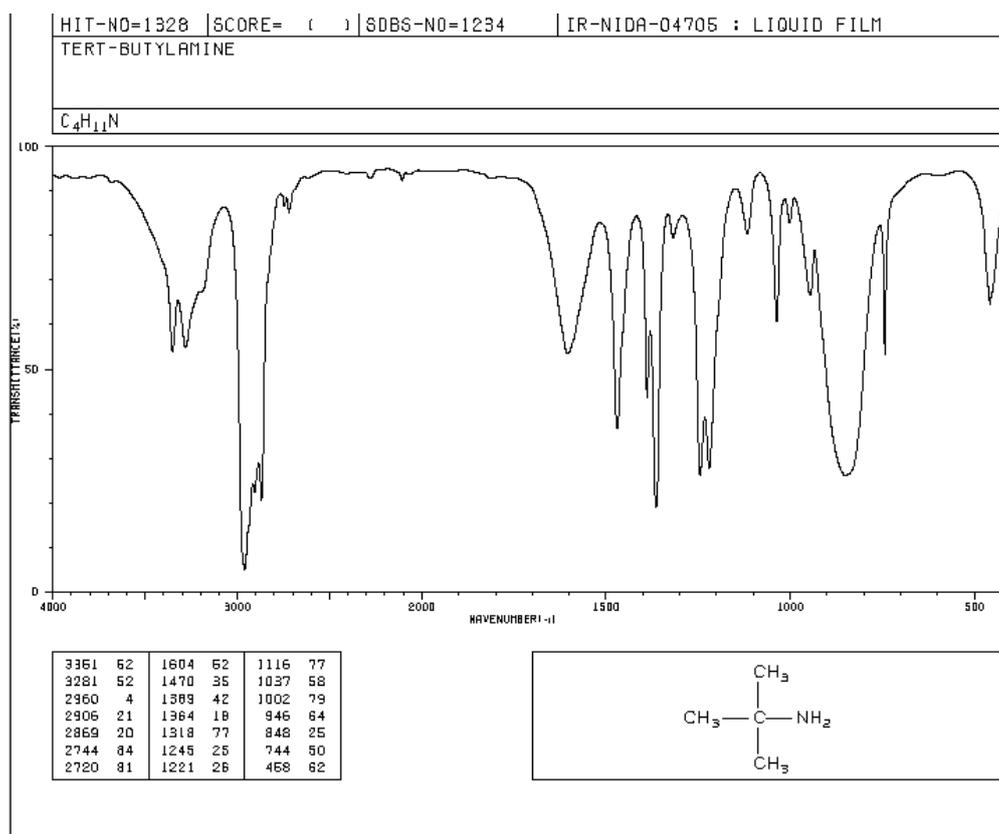


Figure 111. Spectre IR de la tert-butylamine. Référence : base SDBS.

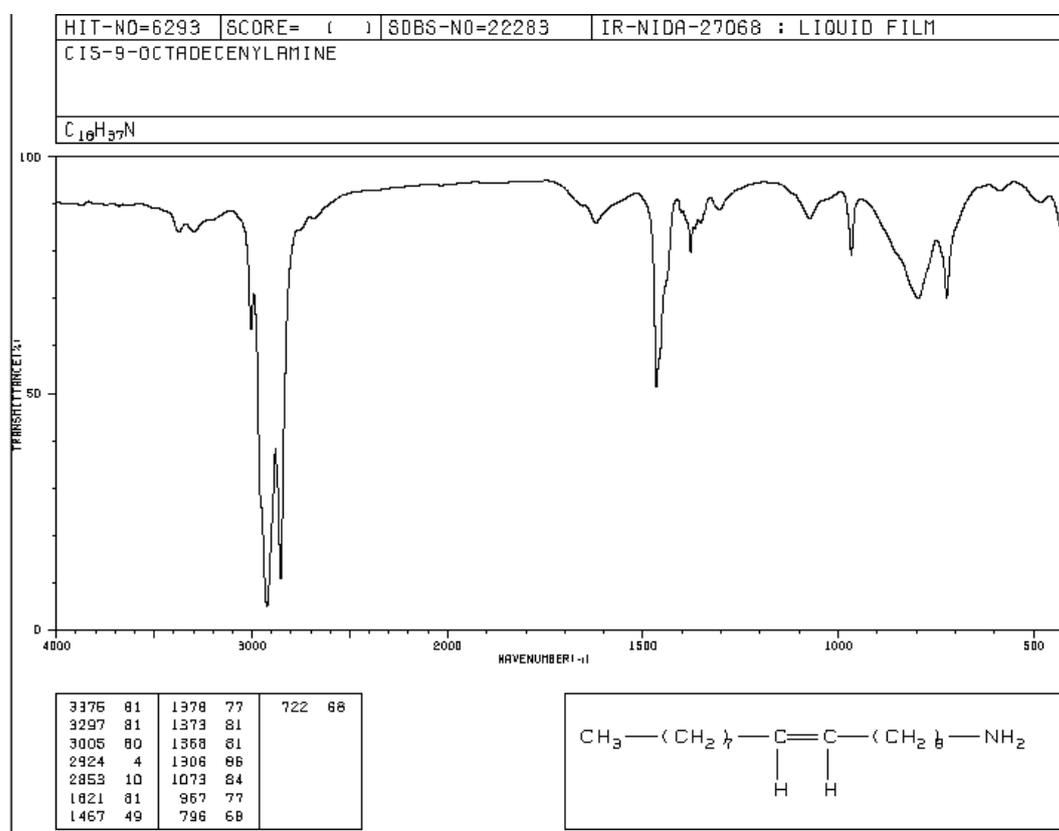


Figure 112. Spectre IR de l'OLA. Référence : base SDBS.



## Références bibliographiques

1. Walter, P.; Martinetto, P.; Tsoucaris, G.; Bréniaux, R.; Lefebvre, M. A.; Richard, G.; Talabot, J.; Dooryhee, E. *Nature* **1999**, 397 (6719), 483-484.
2. Faure, M. *Rev. Hist. Pharm. (Paris)*. **1992**, 80 (295), 441-444.
3. Ekimov, A. I.; Onushchenko, A. A. *Jetp Lett.* **1981**, 34 (6), 345-349.
4. Brus, L. E. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80 (9), 4403-4409.
5. Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115 (19), 8706-8715.
6. Park, J.; Joo, J.; Kwon, S. G.; Jang, Y.; Hyeon, T. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2007**, 46 (25), 4630-4660.
7. LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72 (11), 4847-4854.
8. Reiss, H. *J. Chem. Phys.* **1951**, 19 (4), 482-487.
9. Peng, X.; Wickham, J.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120 (21), 5343-5344.
10. Madelung, O. *Semiconductors: Data Handbook*, Springer Third edition ed. **2003**.
11. Alivisatos, A. P. *Science* **1996**, 271 (5251), 933-937.
12. Alivisatos, A. P.; Peng, X.; Manna, L.; Yang, W.; Wickham, J.; Scher, E.; Kadavanich, A. *Nature* **2000**, 404 (6773), 59-61.
13. Manna, L.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (51), 12700-12706.
14. Puntès, V. F.; Zanchet, D.; Erdonmez, C. K.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 (43), 12874-12880.
15. Ithurria, S.; Dubertret, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (49), 16504-16505.
16. Rogach, A. L. *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots*. SpringerWien New York, **2008**.
17. Htoon, H.; Cox, P. J.; Klimov, V. I. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93 (18), 187402-187404.
18. Brus, L. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90 (12), 2555-2560.
19. Norris, D. J.; Efros, A. L.; Rosen, M.; Bawendi, M. G. *Phys. Rev. B* **1996**, 53 (24), 16347-16354.
20. Efros, A. L.; Rosen, M.; Kuno, M.; Nirmal, M.; Norris, D. J.; Bawendi, M. *Phys. Rev. B* **1996**, 54 (7), 4843-4856.
21. Qu, L.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 (9), 2049-2055.
22. Yu, W. W.; Peng, X. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, 41 (13), 2368-2371.
23. Green, M. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20 (28), 5797-5809.
24. Guzelian, A. A.; Katari, J. E. B.; Kadavanich, A. V.; Banin, U.; Hamad, K.; Juban, E.; Alivisatos, A. P.; Wolters, R. H.; Arnold, C. C.; Heath, J. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100 (17), 7212-7219.
25. Mičić, O. I.; Jones, K. M.; Cahill, A.; Nozik, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102 (49), 9791-9796.
26. Reiss, P.; Protière, M.; Li, L. *Small* **2009**, 5 (2), 154-168.
27. Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100 (2), 468-471.
28. Smith, A. M.; Nie, S. *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43 (2), 190-200.
29. Peng, X.; Schlamp, M. C.; Kadavanich, A. V.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119 (30), 7019-7029.
30. Reiss, P.; Bleuse, J.; Pron, A. *Nano Lett.* **2002**, 2 (7), 781-784.
31. Danek, M.; Jensen, K. F.; Murray, C. B.; Bawendi, M. G. *Chem. Mater.* **1996**, 8 (1), 173-180.

32. Talapin, D. V.; Mekis, I.; Götzinger, S.; Kornowski, A.; Benson, O.; Weller, H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (49), 18826-18831.
33. Chan, W. C. *Science*. **1998**, *281* (5385), 2016-2018.
34. Bruchez Jr., M. *Science*. **1998**, *281* (5385), 2013-2016.
35. Medintz, I. L.; Uyeda, H. T.; Goldman, E. R.; Mattoussi, H. *Nat. Mater.* **2005**, *4* (6), 435-446.
36. Bogart, L. K.; Pourroy, G.; Murphy, C. J.; Puentes, V.; Pellegrino, T.; Rosenblum, D.; Peer, D.; Lévy, R. *ACS Nano* **2014**, *8* (4), 3107-3122.
37. Zhou, J.; Yang, Y.; Zhang, C. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (21), 11669-11717.
38. Xu, H.; Xu, J.; Wang, X.; Wu, D.; Chen, Z. G.; Wang, A. Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (8), 2901-2907.
39. Altinoğlu, E. İ.; Adair, J. H. *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology* **2010**, *2* (5), 461-477.
40. Talapin, D. V.; Lee, J.-S.; Kovalenko, M. V.; Shevchenko, E. V. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (1), 389-458.
41. Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (6), 908-918.
42. Carey, G. H.; Abdelhady, A. L.; Ning, Z.; Thon, S. M.; Bakr, O. M.; Sargent, E. H. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (23), 12732-12763.
43. Samsung KS9500 9-Series Curved 4K SUHD TV, LG 65-inch UF9400 Quantum Dot 4K UHD TV.
44. Shirasaki, Y.; Supran, G. J.; Bawendi, M. G.; Bulović, V. *Nat. Photonics* **2012**, *7* (1), 13-23.
45. Kim, S.; Im, S. H.; Kim, S.-W. *Nanoscale* **2013**, *5* (12), 5205-5214.
46. Frecker, T.; Bailey, D.; Arzeta-Ferrer, X.; McBride, J.; Rosenthal, S. J. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2016**, *5* (1), 3019-3031.
47. Directive 2011/65/UE de la Commission Européenne.
48. IARC Ed. World Health Organization, **2006**.
49. Brunetti, V.; Chibli, H.; Fiammengo, R.; Galeone, A.; Malvindi, M. A.; Vecchio, G.; Cingolani, R.; Nadeau, J. L.; Pompa, P. P. *Nanoscale* **2013**, *5* (1), 307-317.
50. Chibli, H.; Carlini, L.; Park, S.; Dimitrijevic, N. M.; Nadeau, J. L. *Nanoscale* **2011**, *3* (6), 2552-2559.
51. Lin, G.; D, M.; Ouyang, Q.; S, B.; Hu, R.; Ph, D.; Ding, Z.; S, B.; Tian, J.; M, M.; Yin, F.; Ph, D.; Xu, G.; Ph, D.; Chen, Q.; D, M.; Wang, X.; D, M.; Yong, K.; Ph, D. *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **2015**, *11* (2), 341-350.
52. Green, M. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 355-363.
53. Jasinski, J.; Leppert, V. J.; Lam, S.-T.; Gibson, G. a.; Nauka, K.; Yang, C. C.; Zhou, Z.-L. *Solid State Commun.* **2007**, *141* (11), 624-627.
54. Li, L.; Reiss, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (35), 11588-11589.
55. Brichkin, S. B. *Colloid J.* **2015**, *77* (4), 393-403.
56. Tamang, S.; Lincheneau, C.; Hermans, Y.; Jeong, S.; Reiss, P. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (8), 2491-2506.
57. Reiss, P.; Carrière, M.; Lincheneau, C.; Vaure, L.; Tamang, S. *Chem. Rev.* **2016**, ASAP.
58. Uchida, H.; Ogata, T.; Yoneyama, H. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *173* (1), 103-106.
59. Douglas, T.; Theopold, K. H. *Inorg. Chem.* **1991**, *30* (4), 594-596.
60. Mac Dougall, J. E.; Eckert, H.; Stucky, G. D.; Herron, N.; Wang, Y.; Moller, K.; Bein, T.; Cox, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (20), 8006-8007.
61. Wells, R. L., Pitt, C. G., McPhail, A. T., Purdy, A. P., Shafieezad, S., and Hallock, R. B. *Chem. Mater.* **1989**, *1* (1), 4-6.

62. Micic, O. I.; Curtis, C. J.; Jones, K. M.; Sprague, J. R.; Nozik, A. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (19), 4966-4969.
63. Micic, O. I.; Sprague, J. R.; Curtis, C. J.; Jones, K. M.; Machol, J. L.; Nozik, a. J.; Giessen, H.; Fluegel, B.; Mohs, G.; Peyghambarian, N. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (19), 7754-7759.
64. Mičić, O. I.; Ahrenkiel, S. P.; Nozik, A. J.; Mičić, O. I.; Ahrenkiel, S. P.; Nozik, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78* (25), 4022-4024.
65. Tomaselli, M.; Yarger, J. L.; Bruchez, M.; Havlin, R. H.; DeGraw, D.; Pines, A.; Alivisatos, A. P. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (18), 8861-8864.
66. Hens, Z.; Moreels, I.; Martins, J. C. *ChemPhysChem* **2005**, *6* (12), 2578-2584.
67. Moreels, I.; Martins, J. C.; Hens, Z. *ChemPhysChem* **2006**, *7* (5), 1028-1031.
68. Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Mekis, I.; Haubold, S.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2002**, *202* (2-3), 145-154.
69. Battaglia, D.; Peng, X. *Nano Lett.* **2002**, *2* (9), 1027-1030.
70. Lucey, D. W.; MacRae, D. J.; Furis, M.; Sahoo, Y.; Cartwright, A. N.; Prasad, P. N. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (14), 3754-3762.
71. Xie, R.; Battaglia, D.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (50), 15432-15433.
72. Xu, S.; Kumar, S.; Nann, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (4), 1054-1055.
73. Hussain, S.; Won, N.; Nam, J.; Bang, J.; Chung, H.; Kim, S. *ChemPhysChem* **2009**, *10* (9-10), 1466-1470.
74. Gerbec, J. A.; Magana, D.; Washington, A.; Strouse, G. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (45), 15791-15800.
75. Lovingood, D. D.; Strouse, G. F. *Nano Lett.* **2008**, *8* (10), 3394-3397.
76. Baek, J.; Allen, P. M.; Bawendi, M. G.; Jensen, K. F. *Angew. Chemie* **2011**, *123* (3), 653-656.
77. Ippen, C.; Schneider, B.; Pries, C.; Kröpke, S.; Greco, T.; Holländer, A. *Nanotechnology* **2015**, *26* (8), 85604-85611.
78. Holz, J.; Zayas, O.; Jiao, H.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Monsees, A.; Riermeier, T. H.; Almena, J.; Kadyrov, R.; Börner, A. *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12* (19), 5001-5013.
79. Yan, P.; Xie, Y.; Wang, W.; Liu, F.; Qian, Y. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9* (8), 1831-1833.
80. Wei, S.; Lu, J.; Zeng, L.; Yu, W.; Qian, Y. *Chem. Lett.* **2002**, *10*, 1034-1035.
81. Wei, S. *J. Appl. Phys.* **2004**, *95* (7), 3683-3688.
82. Jun, K.-W.; Khanna, P. K.; Hong, K.-B.; Baeg, J.-O.; Suh, Y.-D. *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *96* (2-3), 494-497.
83. Khanna, P. K.; Eum, M.-S.; Jun, K.-W.; Baeg, J.-O.; Seok, S. Il. *Mater. Lett.* **2003**, *57* (30), 4617-4621.
84. Li, B.; Xie, Y.; Huang, J.; Liu, Y.; Qian, Y. *Ultrason. Sonochem.* **2001**, *8* (4), 331-334.
85. Li, Z.; Casadonte, J. *Ultrason. Sonochem.* **2007**, *14* (6), 757-760.
86. Thuy, U. T. D.; Huyen, T. T. T.; Liem, N. Q.; Reiss, P. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *112* (3), 1120-1123.
87. Carengo, S.; Demange, M.; Shi, J.; Boissière, C.; Sanchez, C.; Le Floch, P.; Mézailles, N. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (30), 5578-5580.
88. Li, L.; Protière, M.; Reiss, P. *Chem. Mater.* **2008**, *4* (6), 2621-2623.
89. Tamang, S.; Beaune, G.; Texier, I.; Reiss, P. *ACS Nano* **2011**, *5* (12), 9392-9402.
90. Vinokurov, A. A.; Dorofeev, S. G.; Znamenkov, K. O.; Panfilova, A. V.; Kuznetsova, T. a. *Mendeleev Commun.* **2010**, *20* (1), 31-32.
91. Zan, F.; Ren, J. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (5), 1794-1799.

92. Mordvinova, N.; Vinokurov, A.; Dorofeev, S.; Kuznetsova, T.; Znamenkov, K. *J. Alloys Compd.* **2014**, *582*, 43-49.
93. Gabka, G.; Leniarska, K.; Ostrowski, A.; Malinowska, K.; Skorka, L.; Donten, M.; Bujak, P. *Synth. Met.* **2014**, *187*, 94-101.
94. Green, M.; O'Brien, P. *Chem. Commun.* **1998**, *22*, 2459-2460.
95. Green, M.; O'Brien, P. *Adv. Mater.* **1998**, *10* (7), 527-528.
96. Yang, H.; Yin, W.; Zhao, H.; Yang, R.; Song, Y. *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, *69* (4), 1017-1022.
97. Joung, S.; Yoon, S.; Han, C.-S.; Kim, Y.; Jeong, S. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7* (1), 93-101.
98. Harris, D. K.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (50), 20211-20213.
99. Beberwyck, B. J.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (49), 19977-19980.
100. Trizio, L. De; Gaspari, R.; Bertoni, G.; Kriegel, I.; Moretti, L.; Scotognella, F.; Maserati, L.; Zhang, Y.; Messina, G. C.; Prato, M.; Marras, S.; Cavalli, A.; Manna, L. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (3), 1120-1128.
101. Lauth, J.; Strupeit, T.; Kornowski, A.; Weller, H. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (8), 1377-1383.
102. Matsumoto, T.; Maenosono, S.; Yamaguchi, Y. *Chem. Lett.* **2004**, *33* (11), 1492-1493.
103. Li, C.; Ando, M.; Murase, N. *Chem. Lett.* **2008**, *37* (8), 856-857.
104. Song, W.-S.; Lee, H.-S.; Lee, J. C.; Jang, D. S.; Choi, Y.; Choi, M.; Yang, H. *J. Nanoparticle Res.* **2013**, *15* (6), 1750-1760.
105. Song, W.-S.; Lee, S.-H.; Yang, H. *Opt. Mater. Express* **2013**, *3* (9), 1468-1473.
106. Yang, S. J.; Oh, J. H.; Kim, S.; Yang, H.; Do, Y. R. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (15), 3582-3591.
107. Lee, S.-H.; Lee, K.-H.; Jo, J.-H.; Park, B.; Kwon, Y.; Jang, H. S.; Yang, H. *Opt. Mater. Express* **2014**, *4* (7), 1297-1302.
108. Tessier, M. D.; Dupont, D.; De Nolf, K.; De Roo, J.; Hens, Z. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (13), 4893-4898.
109. Xu, S.; Ziegler, J.; Nann, T. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (23), 2653-2656.
110. Yang, X.; Zhao, D.; Leck, K. S.; Tan, S. T.; Tang, Y. X.; Zhao, J.; Demir, H. V.; Sun, X. W. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (30), 4180-4185.
111. Kim, K.; Yoo, D.; Choi, H.; Tamang, S.; Ko, J.-H.; Kim, S.; Kim, Y.-H.; Jeong, S. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55* (11), 3714-3718.
112. Heath, J. R. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 65-71.
113. Cui, J.; Beyler, A. P.; Marshall, L. F.; Chen, O.; Harris, D. K.; Wanger, D. D.; Brokmann, X.; Bawendi, M. G. *Nat. Chem.* **2013**, *5* (7), 602-606.
114. Rempel, J. Y.; Bawendi, M. G.; Jensen, K. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (12), 4479-4489.
115. Abe, S.; Čapek, R. K.; De Geyter, B.; Hens, Z. *ACS Nano* **2012**, *6* (1), 42-53.
116. Hens, Z.; Čapek, R. K. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *263-264* (1), 217-228.
117. Hendricks, M. P.; Campos, M. P.; Cleveland, G. T.; Jen-La Plante, I.; Owen, J. S. *Science* **2015**, *348* (6240), 1226-1230.
118. Franke, D.; Harris, D. K.; Xie, L.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54* (48), 14299-14303.
119. Clark, M. D.; Kumar, S. K.; Owen, J. S.; Chan, E. M. *Nano Lett.* **2011**, *11* (5), 1976-1980.
120. Allen, P. M.; Walker, B. J.; Bawendi, M. G. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49* (4), 760-762.

121. Gary, D. C.; Cossairt, B. M. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (12), 2463-2469.
122. Gary, D. C.; Glassy, B. A.; Cossairt, B. M. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (4), 1734-1744.
123. Gary, D. C.; Terban, M. W.; Billinge, S. J. L.; Cossairt, B. M. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (4), 1432-1441.
124. Gary, D. C.; Flowers, S. E.; Kaminsky, W.; Petrone, A.; Li, X.; Cossairt, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (5), 1510-1513.
125. Xie, L.; Zhao, Q.; Jensen, K. F.; Kulik, H. J. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (4), 2472-2483.
126. Cros-Gagneux, A.; Delpech, F.; Nayral, C.; Cornejo, A.; Coppel, Y.; Chaudret, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (51), 18147-18157.
127. Virieux, H.; Le Troedec, M.; Cros-Gagneux, A.; Ojo, W.-S.; Delpech, F.; Nayral, C.; Martinez, H.; Chaudret, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (48), 19701-19708.
128. Xie, L.; Harris, D. K.; Bawendi, M. G.; Jensen, K. F. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (14), 5058-5063.
129. Narayanaswamy, A.; Xu, H.; Pradhan, N.; Kim, M.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (31), 10310-10319.
130. Chen, O.; Chen, X.; Yang, Y.; Lynch, J.; Wu, H.; Zhuang, J.; Cao, Y. C. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47* (45), 8638-8641.
131. Xie, R.; Li, Z.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (42), 15457-15466.
132. Yarema, M.; Pichler, S.; Kriegner, D.; Stangl, J.; Yarema, O.; Kirchschrager, R.; Tollabimazraehno, S.; Humer, M.; Häringer, D.; Kohl, M.; Chen, G.; Heiss, W. *ACS Nano* **2012**, *6* (5), 4113-4121.
133. Yarema, M.; Kovalenko, M. V. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (9), 1788-1792.
134. Son, J. S.; Wen, X.-D.; Joo, J.; Chae, J.; Baek, S.-I.; Park, K.; Kim, J. H.; An, K.; Yu, J. H.; Kwon, S. G.; Choi, S.-H.; Wang, Z.; Kim, Y.-W.; Kuk, Y.; Hoffmann, R.; Hyeon, T. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48* (37), 6861-6864.
135. Buffard, A.; Nadal, B.; Heuclin, H.; Patriarche, G.; Dubertret, B. *New J. Chem.* **2015**, *39* (1), 90-93.
136. Amigues, E. J.; Hardacre, C.; Keane, G.; Migaud, M. E. *Green Chem.* **2008**, *10* (6), 660-669.
137. He, M.; Protesescu, L.; Caputo, R.; Krumeich, F.; Kovalenko, M. V. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (2), 635-647.
138. De Nolf, K.; Capek, R. K.; Abe, S.; Sluydts, M.; Jang, Y.; Martins, J. C.; Cottenier, S.; Lifshitz, E.; Hens, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (7), 2495-2505.
139. Jana, A.; Schwab, G.; Roesky, H. W.; Stalke, D. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (19), 8990-8994.
140. Revés, M.; Ferrer, C.; León, T.; Doran, S.; Etayo, P.; Vidal-Ferran, A.; Riera, A.; Verdaguer, X. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49* (49), 9452-9455.
141. Gopalakrishnan, J. *Appl. Organomet. Chem.* **2009**, *23* (8), 291-318.
142. Tarassoli, A.; Curtis Haltiwanger, R.; Norman, A. D. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1980**, *16* (1), 27-29.
143. Van Embden, J.; Chesman, A. S. R.; Jasieniak, J. J. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (7), 2246-2285.
144. De Mello Donegá, C.; Liljeroth, P.; Vanmaekelbergh, D. *Small* **2005**, *1* (12), 1152-1162.
145. Thuy, U. T. D.; Reiss, P.; Liem, N. Q. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97* (19), 133104-193107.

146. Pietra, F.; De Trizio, L.; Hoekstra, A. W.; Renaud, N.; Prato, M.; Grozema, F. C.; Baesjou, P. J.; Koole, R.; Manna, L.; Houtepen, A. J. *ACS Nano* **2016**, *10* (4), 4754-4762.
147. Hoflund, G. B.; Corallo, C. F. *Surf. Interface Anal.* **1986**, *9* (5), 319-323.
148. Adam, S.; Talapin, D. V.; Borchert, H.; Lobo, A.; McGinley, C.; de Castro, A. R. B.; Haase, M.; Weller, H.; Möller, T. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123* (8), 084706.
149. Ashrafizadeh, S. N.; Demopoulos, G. P. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1996**, *67* (4), 367-375.
150. Wang, C.; Jiang, Y.; Chen, L.; Li, S.; Li, G.; Zhang, Z. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *116* (2-3), 388-391.
151. Schwesinger, R.; Willaredt, J.; Schlemper, H.; Keller, M.; Schmitt, D.; Fritz, H. *Chem. Ber.* **1994**, *127* (12), 2435-2454.
152. Whitlow, S. H.; Gabe, E. J. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1975**, *31* (10), 2534-2536.
153. Jarv, T.; Bulmer, J. T.; Irish, D. E. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81* (7), 649-565.
154. Jeffs, S. E.; Small, R. W. H.; Worrall, I. J. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1984**, *40* (8), 1329-1331.
155. Abram, S.; Maichle-Mössmer, C.; Abram, U. *Polyhedron* **1997**, *16* (13), 2183-2191.
156. Green, M.; Norager, S.; Moriarty, P.; Motevalli, M.; O'Brien, P. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10* (8), 1939-1943.
157. Butcher, R. J.; George, C.; Muratore, N.; Purdy, A. P. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2003**, *59* (12), 1107-1109.
158. Burford, N.; Cameron, T. S.; Conroy, K. D.; Ellis, B.; Macdonald, C. L.; Ovans, R.; Phillips, A. D.; Ragona, P. J.; Walsh, D. *Can. J. Chem.* **2002**, *80* (11), 1404-1409.
159. Tessier, M. D.; De Nolf, K.; Dupont, D.; Sinnaeve, D.; De Roo, J.; Hens, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (18), 5923-5929.
160. Harpp, D. N.; Orwig, B. A. *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 2691-2694.
161. Harpp, D. N.; Ash, D. K.; Smith, R. A. *J. Org. Chem.* **1980**, *45* (25), 5155-5160.
162. Gorla, F.; Venanzi, L. M.; Albinati, A. *Organometallics* **1994**, *13* (1), 43-54.
163. Mičić, O. I.; Sprague, J.; Lu, Z.; Nozik, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 3150-3152.
164. Mičić, O. I.; Nozik, A. J.; Lifshitz, E.; Rajh, T.; Poluektov, O. G.; Thurnauer, M. C. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4390-4395.
165. Talapin, D. V.; Gaponik, N.; Borchert, H.; Rogach, A. L.; Haase, M.; Weller, H. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (49), 12659-12663.
166. Li, J. J.; Wang, Y. A.; Guo, W.; Keay, J. C.; Mishima, T. D.; Johnson, M. B.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (41), 12567-12575.
167. Kiplagat, A.; Sibuyi, N. R. S.; Onani, M. O.; Meyer, M.; Madiehe, A. M. *J. Nanoparticle Res.* **2016**, *18* (6), 147-158.
168. Ryu, E.; Kim, S.; Jang, E.; Jun, S.; Jang, H.; Kim, B.; Kim, S. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (4), 573-575.
169. Xu, S.; Klama, F.; Ueckermann, H.; Hoogewerff, J.; Clayden, N.; Nann, T. *Sci. Adv. Mater.* **2009**, *1* (2), 125-137.
170. Haubold, S.; Haase, M.; Kornowski, A.; Weller, H. *ChemPhysChem* **2001**, *2* (5), 331-334.
171. Langof, L.; Fradkin, L.; Ehrenfreund, E.; Lifshitz, E.; Micic, O. I.; Nozik, A. J. *Chem. Phys.* **2004**, *297* (1-3), 93-98.

172. Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. *Nano Lett.* **2001**, *1* (4), 207-211.
173. Byun, H.-J.; Lee, J. C.; Yang, H. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *355* (1), 35-41.
174. Byun, H.-J.; Song, W.-S.; Yang, H. *Nanotechnology* **2011**, *22* (23), 235605-235610.
175. Bharali, D. J.; Lucey, D. W.; Jayakumar, H.; Pudavar, H. E.; Prasad, P. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (32), 11364-11371.
176. Xi, L.; Cho, D.-Y.; Duchamp, M.; Boothroyd, C. B.; Lek, J. Y.; Besmehn, A.; Waser, R.; Lam, Y. M.; Kardynal, B. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (20), 18233-18242.
177. Cho, D.; Xi, L.; Boothroyd, C.; Kardynal, B.; Lam, Y. M. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 22818-22825.
178. Lim, K.; Jang, H. S.; Woo, K. *Nanotechnology* **2012**, *23* (48), 485609.
179. Huang, K.; Demadrille, R.; Silly, M. G.; Sirotti, F.; Reiss, P.; Renault, O. *ACS Nano* **2010**, *4* (8), 4799-4805.
180. Kim, M. R.; Chung, J. H.; Lee, M.; Lee, S.; Jang, D.-J. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *350* (1), 5-9.
181. Mushonga, P.; Onani, M. O.; Madiehe, A. M.; Meyer, M. *Mater. Lett.* **2013**, *95*, 37-39.
182. Lim, J.; Bae, W. K.; Lee, D.; Nam, M. K.; Jung, J.; Lee, C.; Char, K.; Lee, S. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (20), 4459-4463.
183. Lim, J.; Park, M.; Bae, W. K.; Lee, D.; Lee, S.; Lee, C.; Char, K. *ACS Nano* **2013**, *7* (10), 9019-9026.
184. Kim, K.; Lee, H.; Ahn, J.; Jeong, S. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101* (7), 73107-73110.
185. Ippen, C.; Greco, T.; Wedel, A. *J. Inf. Disp.* **2012**, *13* (2), 91-95.
186. Mičić, O. I.; Smith, B. B.; Nozik, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (51), 12149-12156.
187. Kim, S.; Park, J.; Kim, S.; Jung, W.; Sung, J.; Kim, S.-W. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *346* (2), 347-351.
188. Park, J.; Kim, S.; Kim, S.; Yu, S. T.; Lee, B.; Kim, S.-W. *J. Lumin.* **2010**, *130* (10), 1825-1828.
189. Dennis, A. M.; Mangum, B. D.; Piryatinski, A.; Park, Y.-S.; Hannah, D. C.; Casson, J. L.; Williams, D. J.; Schaller, R. D.; Htoon, H.; Hollingsworth, J. a. *Nano Lett.* **2012**, *12* (11), 5545-5551.
190. Protière, M.; Reiss, P. *Chem. Commun.* **2007**, *23*, 2417-2419.
191. Gabka, G.; Leniarska, K.; Ostrowski, A.; Malinowska, K.; Skorka, L.; Donten, M.; Bujak, P. *Synth. Met.* **2014**, *187*, 94-101.
192. Kim, S.; Kim, T.; Kang, M.; Kwak, S. K.; Yoo, T. W.; Park, L. S.; Yang, I.; Hwang, S.; Lee, J. E.; Kim, S. K.; Kim, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3804-3809.
193. Daniels, S.; Christian, P.; O'brien, P. *J. Exp. Nanosci.* **2006**, *1* (1), 97-102.
194. Li, L.; Daou, T. J.; Texier, I.; Kim Chi, T. T.; Liem, N. Q.; Reiss, P. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (12), 2422-2429.
195. Pons, T.; Pic, E.; Lequeux, N.; Cassette, E.; Bezdetnaya, L.; Guillemin, F.; Marchal, F.; Dubertret, B. *ACS Nano* **2010**, *4* (5), 2531-2538.
196. Bouccara, S.; Fragola, A.; Giovanelli, E.; Sitbon, G.; Lequeux, N.; Pons, T.; Lorette, V. *J. Biomed. Opt.* **2014**, *19* (5), 51208.
197. Lakowicz, J. R. *Anal. Biochem.* **2005**, *337* (2), 171-194.
198. Ming, T.; Chen, H.; Jiang, R.; Li, Q.; Wang, J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (2), 191-202.

199. Ji, B. Synthesis and Optical Properties of Plasmonic Fluorescent Quantum Dots (thèse de doctorat), *Université Pierre et Marie Curie* **2014**.
200. Oldenburg, S.; Averitt, R.; Westcott, S.; Halas, N. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288* (2-4), 243-247.
201. Jin, Y.; Gao, X. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4* (9), 571-576.
202. Ji, B.; Giovanelli, E.; Habert, B.; Spinicelli, P.; Nasilowski, M.; Xu, X.; Lequeux, N.; Hugonin, J.-P.; Marquier, F.; Greffët, J.-J.; Dubertret, B. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10* (2), 170-175.
203. Koole, R.; van Schooneveld, M. M.; Hilhorst, J.; de Mello Donegá, C.; Hart, D. C. 't; van Blaaderen, A.; Vanmaekelbergh, D.; Meijerink, A. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (7), 2503-2512.
204. Hutter, E. M.; Pietra, F.; van Dijk - Moes, R. J. A.; Mitoraj, D.; Meeldijk, J. D.; de Mello Donegá, C.; Vanmaekelbergh, D. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (5), 1905-1911.
205. Brinson, B. E.; Lassiter, J. B.; Levin, C. S.; Bardhan, R.; Mirin, N.; Halas, N. J. *Langmuir* **2008**, *24* (24), 14166-14171.
206. Kubin, R. F.; Fletcher, A. N. *J. Lumin.* **1982**, *27* (4), 455-462.
207. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Revision D.01, **2009**.
208. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
209. Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244-13249.
210. Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213-222.
211. Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283.
212. Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284-298.
213. Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299-310.



**Nom :** BUFFARD

**Prénom :** Aude

**Titre :** Synthèse et étude mécanistique de nanocristaux d'InP et formation d'hétérostructures.

### **Résumé**

Ce travail de thèse porte sur la synthèse de nanocristaux d'InP et la compréhension des mécanismes en jeu ainsi que sur l'amélioration des propriétés optiques de ces objets.

Les nanocristaux d'InP sont des matériaux prometteurs pour des applications optoélectroniques et biomédicales grâce à leur faible toxicité et leur large gamme spectrale atteignable. Cependant, la synthèse de ces nanoparticules est mal contrôlée et ne permet pas, jusqu'à présent, l'obtention d'objets de grande taille avec des propriétés optiques comparables aux nanocristaux de CdSe. Le précurseur de phosphore couramment utilisé présente une grande toxicité et un coût important. Nous avons choisi d'utiliser des aminophosphines comme précurseurs alternatifs puisqu'elles présentent une toxicité réduite et un faible coût. Une étude sur les différents paramètres de synthèse a permis de mettre en évidence le rôle clé des amines primaires. Et grâce à des études mécanistiques et cinétiques détaillées, la compréhension des réactions a permis d'améliorer les qualités des nanocristaux synthétisés.

Afin d'améliorer les qualités optiques des nanocristaux synthétisés, des hétérostructures ont été formées. Les systèmes InP/ZnS permettent une augmentation de la fluorescence. Cependant, le dépôt effectif en matériau est limité. En parallèle, une hétérostructure alternative hybride a été étudiée. Celle-ci a été développée sur des nanoplaquettes de CdSe/CdS comme système modèle. Les nanocristaux sont entourés de silice puis d'or ce qui permet une bonne protection des nanoparticules vis-à-vis de l'environnement. De plus, le couplage entre le plasmon de l'or et la fluorescence augmente les propriétés optiques du matériau.

**Mots clés :** Nanocristaux, semi-conducteurs, synthèse, aminophosphine, étude cinétique et mécanistique, hétérostructure.