



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de nanocristaux fluorescents chalcopyrites et Ag₂S

Davina Moodelly

► **To cite this version:**

Davina Moodelly. Synthèse et caractérisation de nanocristaux fluorescents chalcopyrites et Ag₂S. Chimie inorganique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2020. Français. NNT : 2020GRALV001 . tel-03014796

HAL Id: tel-03014796

<https://theses.hal.science/tel-03014796v1>

Submitted on 19 Nov 2020

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

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE
GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Chimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Davina Moodelly

Thèse dirigée par **Peter REISS**

Chercheur au CEA Grenoble

et co-dirigée par **Marie CARRIERE**

Chercheuse au CEA Grenoble

préparée au sein du **Laboratoire IRIG-SyMMES-STEP**

dans **l'École Doctorale Chimie et Sciences du Vivant**

Synthèse et caractérisation de nanocristaux fluorescents chalcopyrites et Ag_2S

Thèse soutenue publiquement le **25 Février 2020**,

devant le jury composé de :

M. Loïc CHARBONNIERE

Directeur de recherche CNRS, IPHC Strasbourg, Président

M. Fabien DELPECH

Professeur à l'INSA Toulouse, Rapporteur

M. Thomas PONS

Chargé de recherche INSERM, ESPCI Paris, Rapporteur

M. Niko HILDEBRANDT

Professeur à l'Université de Rouen, Examineur

M. Fabien DUBOIS

Maître de conférences, Université Grenoble Alpes, Examineur

M. Peter REISS

Chercheur au CEA Grenoble, Directeur de thèse

Mme Marie Carrière

Chercheuse au CEA Grenoble, Invitée



Remerciements

En premier lieu, je tiens à adresser mes remerciements aux membres de mon jury de thèse, Fabien DELPECH, Thomas PONS, Niko HILDEBRANDT, Loïc CHARBONNIERE et Fabien DUDOIS d'avoir acceptés d'évaluer mes travaux de thèse.

Je tiens à remercier Frédéric Chandezon, directeur du service SyMMES pour son accueil. Merci à mon directeur de thèse, Peter Reiss, de m'avoir donné autant d'indépendance dans mon travail. Merci à ma co-directrice de thèse Marie Carrière et à Fanny Dussert pour les études de cytotoxicité.

Je tiens à remercier Dmitry Aldakov pour les discussions scientifiques et les nombreuses mesures de EDX ainsi que pour sa disponibilité. A Stéphanie Pouget, un grand merci pour tes conseils et pour ta passion et ton enthousiasme pour la DRX ! Je remercie Wai Li Ling pour sa disponibilité pour l'imagerie MET. Merci à Yann Kervella d'avoir toujours été à l'écoute et pour l'ambiance que tu mets au labo ! Merci à Charles Picot, Rachel Mauduit et Sarah Mauduit pour votre bonne humeur, votre positivité et votre aide avec les tâches administratives.

Un grand merci à David Wegner et Tugce Akdas pour leur aide pendant ma première année de thèse. Merci à mes collègues non-permanents Olivier, Cyril, Asma, Caroline, Jiajiu, Baptiste et Calink pour la bonne ambiance au labo. Merci à tous ceux avec qui je n'ai pas eu la chance de travailler.

Je tiens à remercier celle que je considère comme ma grande sœur, Annette Délices. Tu as toujours su m'encourager à aller plus loin et à faire confiance à mon intuition. Ta motivation contagieuse m'a incité à aller au-delà de mes limites. Je te remercie pour toutes les discussions scientifiques et pas que. Tu as été d'un très grand soutien moral !

Merci à Sandrine, Pascal, Sacha, Mamy Claudine, Papy JP pour leur soutien tout au long de ma thèse et tous les bons moments passés en famille. Un énorme merci à Antoine pour ton aide à la correction du manuscrit de thèse, ton dévouement, ton soutien et ton aide au quotidien.

Merci à mon grand frère et surtout à mes parents qui ont fait tant de sacrifices pour me donner une vie meilleure. Votre amour et votre soutien sont mes sources d'inspiration.

A maman...

Sommaire

REMERCIEMENTS	3
SOMMAIRE	6
LISTE DES ABREVIATIONS.....	8
INTRODUCTION ET MOTIVATIONS.....	11
CHAPITRE 1 : GENERALITES	15
1. INTRODUCTION	16
1.1. <i>Définition de quantum dots</i>	16
1.2. <i>Propriétés optoélectroniques des QDs</i>	16
1.3. <i>Choix des matériaux</i>	23
2. PROPRIETES DES QDS ETUDIES.....	25
2.1. <i>Les composés Cu-In-S, Cu-In-S-Se et Ag-In-S</i>	25
2.2. <i>Le composé Ag₂S</i>	32
3. SYNTHÈSE DES QUANTUM DOTS	33
3.1. <i>La synthèse organométallique</i>	34
3.2. <i>La synthèse aqueuse</i>	36
3.3. <i>Synthèse de QDs cœur/coquille</i>	38
4. APPLICATION DES QDS DANS LE MILIEU BIOLOGIQUE.....	40
4.1. <i>Les quantum dots en tant que marqueurs fluorescents dans l'infrarouge</i>	41
4.2. <i>Les quantum dots comme sondes biologiques dans le mécanisme de FRET</i>	42
CHAPITRE 2 : LES COMPOSES CU-IN-S ET CU-IN-S-SE.....	47
1. ÉTAT DE L'ART	48
1.1. <i>Synthèse en milieu organique</i>	48
1.2. <i>Synthèse en milieu aqueux</i>	52
2. SYNTHÈSE ORGANIQUE DE CU-IN-S-SE PAR INJECTION A CHAUD.....	54
2.1. <i>Synthèse des QDs cœur Cu-In-S-Se</i>	55
2.2. <i>Passivation de la surface par croissance de coquille ZnS</i>	56
3. RESULTATS DE LA SYNTHÈSE ORGANIQUE DES QDS.....	57
3.1. <i>QDs cœur de Cu-In-S-Se</i>	57
3.2. <i>QDs cœur/coquille fine de Cu-In-S-Se/ZnS</i>	60
3.3. <i>QDs cœur/coquille épaisse</i>	62
3.4. <i>Conclusion</i>	69
4. SYNTHÈSE AQUEUSE DE TYPE « HEAT-UP » DE CU-IN-S.....	70
4.1. <i>Protocole de synthèse</i>	70
4.2. <i>Résultats</i>	72
4.3. <i>Conclusion</i>	82
CHAPITRE 3 : LE COMPOSE AG-IN-S	84
1. ÉTAT DE L'ART	85
2. SYNTHÈSE D'AG-IN-S/ZNS.....	87
2.1. <i>Synthèse « heat-up » des QDs cœur</i>	87
2.2. <i>Estimation de la concentration molaire de QDs cœur</i>	88
2.3. <i>Synthèse des QDs cœur/coquille par injection lente à chaud</i>	90
3. RESULTATS.....	90

3.1.	<i>Propriétés photophysiques</i>	90
3.2.	<i>Structure et composition des QDs</i>	97
4.	STRATEGIES D'OPTIMISATION DE LA SYNTHÈSE	98
4.1.	<i>Effet de l'acide citrique sur la luminescence</i>	98
4.2.	<i>Effet du dopage des QDs cœur par le cuivre</i>	101
4.3.	<i>Synthèse à grande échelle</i>	105
5.	CONCLUSION	109
CHAPITRE 4 : LE COMPOSE Ag_2S		112
1.	ÉTAT DE L'ART	113
2.	SYNTHÈSE DES QDs D' Ag_2S A TEMPERATURE AMBIANTE	116
2.1.	<i>Protocole de synthèse</i>	116
2.2.	<i>Résultats</i>	117
2.3.	<i>Conclusion</i>	120
3.	SYNTHÈSE DES QDs D' Ag_2S A 100°C	120
3.1.	<i>Protocole de synthèse</i>	120
3.2.	<i>Résultats</i>	122
4.	MECANISMES DE PHOTOLUMINESCENCE	130
4.1.	<i>Défauts intrinsèques et luminescence</i>	130
4.2.	<i>Cas des QDs synthétisés dans l'éthylène glycol</i>	131
5.	CONCLUSION	133
CONCLUSION		135
1.	BILAN	135
2.	PERSPECTIVES	139
ANNEXES		144
	ANNEXE A – SYNTHÈSE AQUEUSE DES QDs TERNAIRES	144
	ANNEXE B – INSTRUMENTATION	149
	ANNEXE C – TEST LDH DE CYTOTOXICITÉ	151
BIBLIOGRAPHIE		153
RESUME		167
ABSTRACT		167

Liste des abréviations

Ac: Acetate

AcAc : Acétylacétonate

Ag-DDTC : Diéthylthiocarbamate d'Argent

ATG : Analyse Thermogravimétrique

BC : Bande de Conduction

BV : Bande de Valence

CP : Structure Chalcopyrite

Cys : Cystéine

DAP : Paire d'exciton de type donneur-accepteur

DDT : Dodécanethiol

DFT : Density Functional Theory

DMF : Diméthyl Formamide

DPA : D-Pénicillamine

DRX : Diffraction des rayons X

E_{gsolide} : Energie de gap

EDX : Energie Dispersive Xray

EtX : Ethylxanthate

FRET : Transfert d'énergie de type Förster

GSH : Glutathion

HDA : Hexadécylamine

HSAB : Hard / Soft Acids / Bases

ICP-MS : Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy

IR : Infrarouge

K_{SP} : Produit de solubilité

MA : Acide Myristique

MAA : Acide Mercaptoacétique

MC : Monocouche

MET : Microscopie Electronique à Transmission

MPA : Acide Mercaptopropionique

NIR : Proche infrarouge

OA: Acide Oléique

ODE : Octadécène

OLA : Oleylamine

PAA : Acide Polyacrylique

PL : Photoluminescence

PLQY : Rendement quantique interne de photoluminescence

QDs : Quantum Dots

RoHS : Restrictions of hazardous substances

S-N₂H₄ : Complexe de soufre-hydrazine

St : Stearate

TBP : Tributylphosphine

TCSPC : Time-Correlated Single-Photon Counting

TOP : Trioctylphosphine

TOOP : Trioctylphosphite

UV : Ultra-Violet

WZ : Structure Wurtzite

ZB : Structure Zinc Blende

λ_{ex} : Longueur d'onde d'excitation

λ_{em} : Longueur d'onde d'émission

(NH₄)₂S : Sulfure d'ammonium

Introduction et motivations

Le développement des nanocristaux fluorescents de semi-conducteurs, aussi appelés *quantum dots*, fut initié par les travaux de d'Alexey I. Ekimov¹, Alexander L. Efros, Louis E. Brus² et Arnim Henglein au début des années 1980. En travaillant sur les nanocristaux de CdS, ils ont mis en évidence et décrit pour la première fois les effets de confinement quantique. La modulation du gap des nanocristaux en fonction de leur taille ouvre un nouveau monde de possibilités pour l'exploitation des propriétés photophysiques de ces quantum dots (QDs) dans différents domaines de recherche. Avec l'arrivée d'une méthode de synthèse colloïdale performante proposée par Chris Murray et al.³ en 1993, des QDs de matériaux binaires des type II-VI (CdS, CdSe, CdTe) ont pu être préparés avec un bon contrôle de la taille. Enfin le développement des structures cœur/coquilles a permis d'améliorer considérablement leurs propriétés photophysiques et leur stabilité⁴. Ces matériaux binaires restent aujourd'hui les matériaux les plus étudiés et un des plus convoités par l'industrie optoélectronique, notamment dans la fabrication des écrans QLEDs. Une projection faite par la société *Grand View Research* décrit l'évolution du marché des QDs dans les domaines de l'électronique et de la santé aux États-Unis. Comme illustré sur la figure 1, les deux domaines sont en pleine essor.

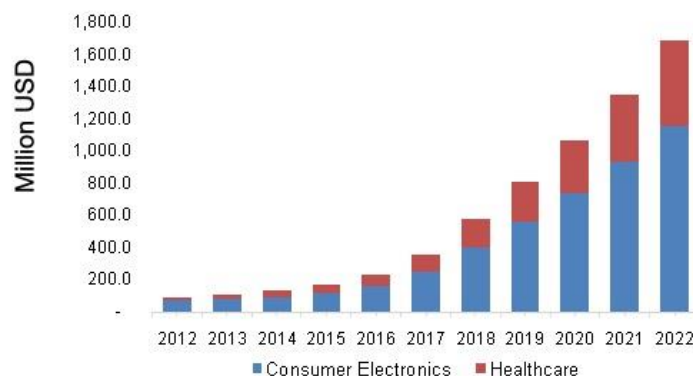


Figure 1 : Évolution du marché des quantum dots dans les domaines de l'électronique et de la santé entre 2012 et 2022 aux USA proposée par la société *Grand View Research*

Grâce aux propriétés optiques, électroniques et physico-chimiques exceptionnelles des QDs, il serait possible de mieux comprendre les mécanismes cellulaires imperceptibles avec les

techniques d'analyse conventionnelles. Les QDs peuvent être utilisés comme sondes biologiques *in vitro* et *in vivo*, par exemple pour améliorer la compréhension des mécanismes cellulaires importants. L'utilisation de QDs à base de cadmium (CdSe, CdS, CdTe) ou de plomb (PbS, PbSe) pose problème à tous les niveaux car ces éléments sont hautement toxiques.

Ma thèse s'inscrit dans le projet ANR NEUTRINOS. L'objectif de ma thèse est le développement de quantum dots non-toxiques avec des propriétés améliorées en vue de les utiliser comme sondes biologiques. Il est donc nécessaire de développer de nouvelles familles de quantum dots non-toxiques. Une de ces familles avec laquelle j'ai fait le choix de travailler sont les quantum dots ternaires comme le CuInS₂ ou l'AgInS₂. Ils permettent de couvrir les longueurs d'onde d'émission dans le visible et le proche infrarouge. Afin de décaler l'émission davantage dans l'infrarouge, l'Ag₂S est un candidat prometteur. La non-toxicité de ces trois différents types de quantum dots et leur utilisation en imagerie ont été démontrées.^{5,6} Toutefois, leurs synthèses sont, en comparaison avec les nanocristaux II-VI, peu développées et l'origine de leurs propriétés photophysiques sont toujours le sujet de débat. Lors de ma thèse, j'ai travaillé sur l'optimisation des synthèses de ces quantum dots et j'ai aussi développé des nouvelles méthodes de synthèse dans le milieu aqueux. Mon manuscrit de thèse est structuré de la manière suivante :

Le **chapitre 1 (Généralités)** porte sur les concepts de base des quantum dots. J'explique l'effet de confinement quantique, les propriétés physico-chimiques des quantum dots de CuInS₂, AgInS₂ et Ag₂S. J'aborde aussi les stratégies de synthèse qui permettent d'améliorer la fluorescence de ces quantum dots. L'état de l'art des applications de ces trois types de quantum dots en milieu biologique est aussi discuté.

Le **chapitre 2 (Le composé Cu-In-S)** fait l'état de l'art des synthèses et des propriétés photophysiques des nanocristaux Cu-In-S. Je décris le choix de la synthèse organique du composé Cu-In-S-Se qui permet de cibler des émissions jusqu'à 950 nm et les difficultés rencontrées lors de l'étape de transfert de phase. Cette étape est cruciale car il permet de rendre biocompatibles les quantum dots. Enfin, le choix de la synthèse aqueuse de quantum dots Cu-In-S est présentée. Les propriétés photophysiques des quantum dots sont analysées et interprétées.

Le **chapitre 3 (Le composé Ag-In-S)** fait l'état de l'art des synthèses aqueuses et des propriétés photophysiques des quantum dots d'Ag-In-S. En optimisant la synthèse des propriétés photophysiques exceptionnelles ont pu être obtenues.

Le **chapitre 4 (Le composé Ag₂S)** porte sur la description d'une nouvelle synthèse aqueuse de quantum dots d'Ag₂S dont les émissions sont modulées uniquement par le temps de réaction. Un mécanisme réactionnel ainsi que des voies d'optimisations sont proposés.

Chapitre 1 : Généralités

1. Introduction

1.1. Définition de quantum dots

Découverts dans les années 1980 par Alexey Ekimov¹, Alexander Efros, L. Brus⁷ et Arnim Henglein et nommés quantum dots (QDs dans le reste du manuscrit) pour la première fois par Mark Reeds, les nanocristaux fluorescents de matériaux semi-conducteurs sont des nanoparticules d'une taille généralement inférieure à 10 nm, stabilisés sous forme de colloïdes par des ligands organiques. Du fait de leur taille nanométrique, les QDs présentent des propriétés optoélectroniques différentes du matériau dit massif. De plus, une grande fraction des atomes étant localisés en surface (grand rapport surface/volume), celle-ci devient une partie importante à considérer lors de l'étude et l'exploitation des propriétés optoélectroniques de ces nanomatériaux.

1.2. Propriétés optoélectroniques des QDs

1.2.1. Effet de taille et confinement quantique

Les propriétés optoélectroniques d'un matériau semi-conducteur massif non-dopé sont définies par sa bande de valence (BV) complètement pleine et sa bande de conduction (BC) complètement vide et qui sont séparées par une bande interdite, le *gap*, de largeur $E_{g\text{solide}}$. Du fait du nombre infini d'atomes dans le matériau massif, les niveaux d'énergie de la BV et de la BC sont continus. Suite à une excitation par des photons d'énergie $h\nu \geq E_{g\text{solide}}$ un électron quitte la BV pour occuper la BC, laissant un trou dans la BV. Un nanocristal peut être vu comme un analogue à une molécule isolée où il y a un nombre fini d'atomes. Les niveaux d'énergie de la BV et la BC sont discrets et le nanocristal peut être considéré comme un puits de potentiel où les électrons sont confinés, ces derniers étant associés à une longueur d'onde (dualité onde-particule selon de Broglie). Lorsque la taille des nanocristaux se rapproche de la longueur d'onde associées aux électrons, les niveaux d'énergie tendent à s'écarter les uns des autres. Ce phénomène, appelé « confinement quantique », est d'autant plus important que le rayon r des nanocristaux diminue. Décrit en 1984 dans les travaux de Brus,² le confinement quantique peut être exprimé par l'équation (1.1) ci-dessous :

$$E_g = E_g^{\text{solide}} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad (1.1)$$

Dans l'hypothèse de nanocristaux sphériques, cette équation, aussi appelée modèle de masses effectives, comporte 3 termes.

- Le premier terme E_{gsolide} correspond au *gap* du matériau massif vers lequel tend E_g lorsque r tend indéfiniment pour se rapprocher du massif.
- Le deuxième terme décrit le confinement des électrons et trous dans un puits quantique sphérique avec m_e^* et m_h^* étant les masses effectives de l'électron et du trou respectivement.
- Le troisième terme est celui de l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou, donné par la charge e de l'électron (1.6022×10^{-19} C), ϵ (permittivité diélectrique du matériau relative au vide) et ϵ_0 (permittivité du vide, 8.854×10^{-12} F/m). La constante de Planck réduite ($\hbar = 1.0546 \times 10^{-34}$ J.s) est aussi impliquée dans l'équation.

L'équation (1.1) décrit la dépendance du *gap* E_g des QDs en fonction de leur taille r . Le confinement quantique entraîne une augmentation du *gap* notamment pour les QDs de petites tailles avec une variation en $1/r^2$.

La figure 1.1 illustre l'évolution du *gap* des matériaux à différentes échelles. Lorsque l'on est à l'échelle du matériau massif, la BV et la BC sont constituées de niveaux d'énergie proches et continus et le *gap* est donné par la différence d'énergie entre la BV et la BC. Dans le cas des QDs, les niveaux d'énergie se séparent et se discrétisent, entraînant l'éloignement de la BV et la BC. Cet éloignement est d'autant plus grand que le QD est petit. Ainsi, il est possible de moduler le *gap* des QDs en fonction de leur taille.

Quand un électron est excité de la BV vers la BC dans le matériau semi-conducteur massif, il laisse un trou dans la BV. La paire d'électron-trou générée, appelé exciton, est séparé d'une distance dans le cristal défini par le rayon de Bohr excitonique r_B est donné par l'équation (1.2) :

$$r_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon\hbar^2}{e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (1.2)$$

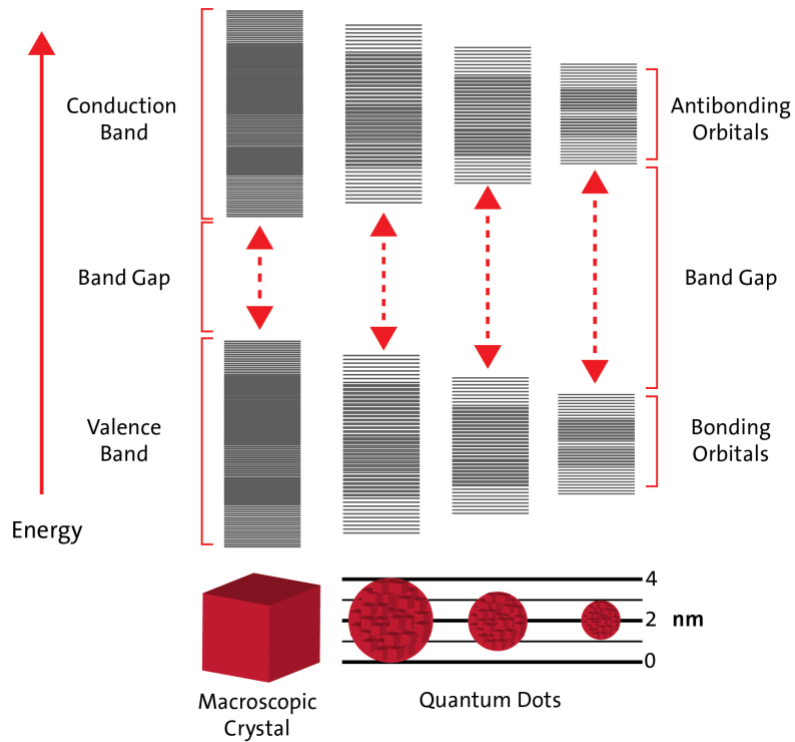


Figure 1.1 : Évolution de la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) du matériau massif et des QDs de tailles différentes. 9

On peut réécrire l'équation (1.1) en fonction de r_B , ce qui donne ainsi l'équation (1.3) :

$$E_g = E_g^{solide} + \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{1}{r} \left(2,74 \frac{r_B}{r} - 1 \right) \quad (1.3)$$

Avec l'équation (1.3), il est possible de calculer r_B avec les paramètres du matériau massif et le gap E_g des QDs en fonction de leur taille r . Lorsque r est inférieur à r_B , l'exciton est dit confiné dans le nanocrystal. Ainsi, le rayon de Bohr excitonique permet de prévoir en dessous de quelle taille des QDs l'effet de confinement quantique est visible.

Le tableau 1.1 donne les paramètres caractéristiques de quelques matériaux semi-conducteurs importants dans le domaine de QDs. Par exemple, pour des QDs de 5 nm l'effet de confinement quantique sera beaucoup moins prononcé pour le $CuInS_2$ ($r_B = 4.1$ nm) que pour l' InP ($r = 9.6$ nm).

Tableau 1.1 : Exemples de matériaux semi-conducteurs et leurs paramètres caractéristiques à température ambiante (300 K)

Composé	r_B (nm)	m_e^*, m_h^*	$E_{gsolide}$ (eV)	Réf.
CuInS ₂	4.1	0.16, 1.30	1.45-1.53	10,11
AgInS ₂	5.5	0.12-0.16, 0.14-1.08	1.83-1.87	12
InP	9.6	0.077, 0.64	1.35	13,14
CdSe	5.0	0.13, 0.50	1.74	15
CuInSe ₂	10.6	0.09, 0.73	1.04-1.07	16
Ag ₂ S	2.2	0.286, 1.096	0.9-1.1	17
InAs	36.2	0.023, 0.41	0.36	18

1.2.2. Absorption et émission de photons

Les QDs ont la propriété intéressante d'émettre de la lumière suite à une excitation par des photons. La figure 1.2 (a) illustre les chemins empruntés par l'électron lors de l'excitation et la recombinaison de l'exciton. Un électron, initialement dans son état fondamental S_0 situé dans la BV, absorbe un photon d'énergie $h\nu \geq E_g$ et est promu dans un état excité S_1 situé dans la BC (chemin 1), laissant un trou dans la BV. Lors de la recombinaison de l'exciton (paire électron-trou), l'électron perd une partie de l'énergie absorbée sous forme non-radiative (chemin 2 : relaxation par libération de chaleur ou par vibration). L'autre partie, correspondant à E_g , peut être libérée sous forme radiative (chemin 3) par le biais de la photoluminescence (PL) ou non-radiative quand les électrons sont piégés dans des niveaux d'énergie intermédiaires proches de S_0 . Ainsi, l'énergie des photons émis est inférieure à celle absorbée. Ce décalage, appelé décalage de Stokes, peut varier de quelques dizaines à quelques centaines de meV selon le matériau. Le décalage de Stokes est visible lorsque l'on compare le spectre d'absorption et d'émission d'un QD. La figure 1.2 (b) montre que pour un matériau donné, plus les QDs sont petits et plus E_g est grand car l'effet de confinement quantique y est plus fort. La figure 1.2 (c) témoigne de l'effet de confinement quantique chez les QDs de CdSe de différentes tailles avec le décalage de E_g (pic d'absorption marqué) et d'émission vers les grandes longueurs d'onde, ainsi que le décalage de Stokes.

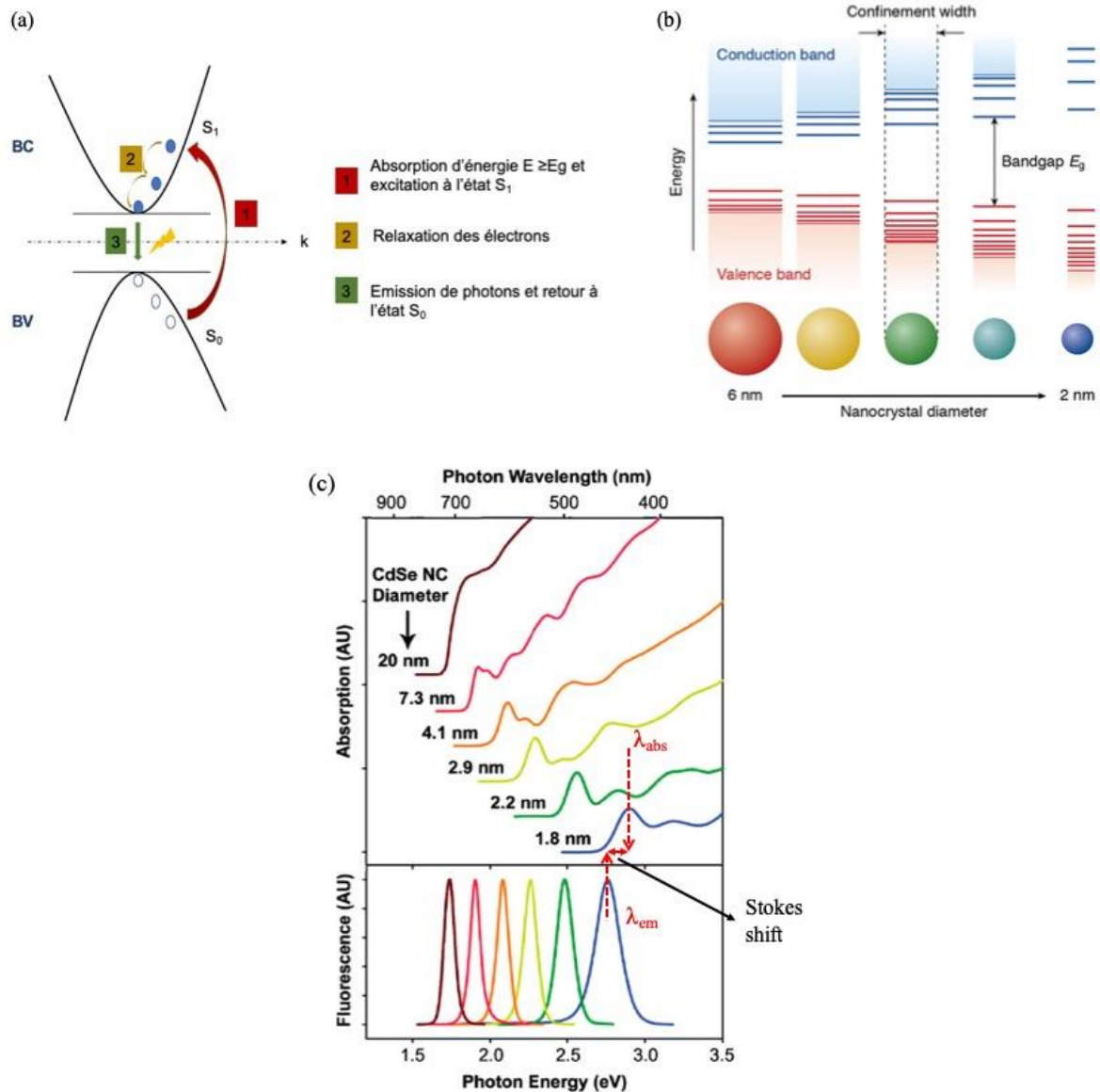


Figure 1.2 : (a) Illustration des chemins possibles empruntés par l'électron excité dans un QD. (b) Variation du gap E_g des QDs et la couleur de l'émission en fonction de leur taille.¹⁹ (c) Exemple de variation de spectres d'absorption et d'émission de QDs de CdSe de différentes tailles et le décalage de Stokes.²⁰

L'efficacité de fluorescence des QDs peut être défini par le rendement quantique de photoluminescence (PLQY dans le reste du manuscrit). Le PLQY est défini par le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés à une longueur d'onde d'excitation donnée (λ_{ex}). Plus ce rapport est proche de 1 et plus le QD étudié est luminescent.

$$PLQY = \left(\frac{\text{No.de photons émis}}{\text{No. de photons absorbés}} \right) \quad (1.4)$$

On peut aussi écrire le PLQY en fonction du taux de recombinaison radiative de charges kr et non-radiative knr l'excitation à λ_{ex} par l'équation (1.5) :

$$PLQY = \frac{kr}{kr+knr} \quad (1.5)$$

Le PLQY est d'autant plus grand que knr est faible. Les taux de recombinaisons de charges sont associés au temps de vie de PL τ donné par l'équation (1.6) :

$$\tau = \frac{1}{kr+knr} \quad (1.6)$$

En associant les équations (1.5) et (1.6), on retrouve l'équation (1.7) ci-dessous et il est possible de déterminer kr :

$$kr = \frac{PLQY}{\tau} \quad (1.7)$$

Le temps de vie τ des semi-conducteurs est souvent mesuré par la méthode du *Time-Correlated Single-Photon Counting* (TCSPC) car elle permet de mesurer des temps très courts de l'ordre de la pico à la nano-seconde. Le TCSPC consiste à mesurer le temps d'arrivée des photons individuels par rapport à une source d'excitation pulsée (laser ou LED) qui excite plusieurs fois l'échantillon. Comme illustré par la figure 1.3, la source d'excitation pulsée excite l'échantillon et s'arrête. Une fois excités, les électrons retournent à leur état fondamental en recombinant avec un trou à un taux k caractérisé par τ , soit par un chemin radiatif (kr) ou soit par un chemin non-radiatif (knr). Pour chaque chemin de recombinaison, seul le composant radiatif est détecté grâce aux photons émis. A chaque photon détecté, un temps de vie de recombinaison radiatif τ est attribué. Plusieurs photons peuvent avoir des τ similaires et on obtient ainsi une distribution de photons en fonction du temps de vie de recombinaison.

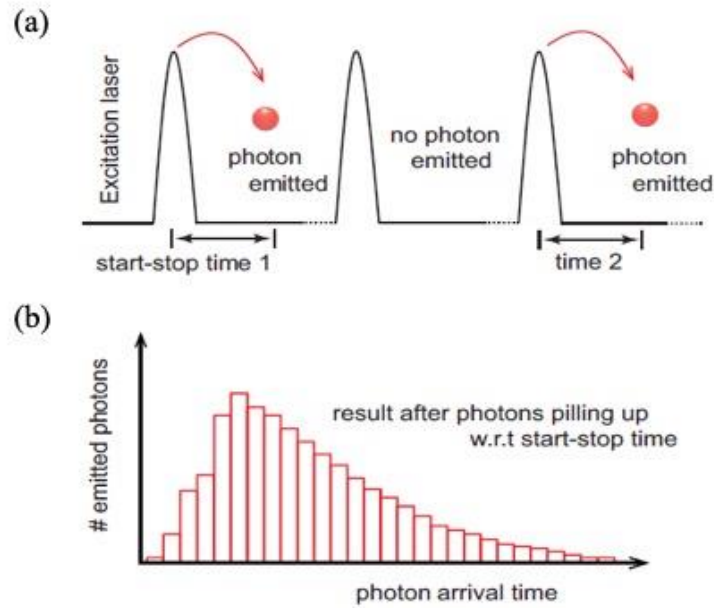


Figure 1.3 : (a) La source d'excitation pulsée déclenche la mesure du temps de vie en excitant l'échantillon pendant un temps donné. La détection d'un photon arrête la source d'excitation et le temps de vie du photon est mesuré. (b) A chaque photon est attribué un temps de vie. Plusieurs photons peuvent avoir le même temps donnant ainsi une distribution de type Poisson.

Cette distribution est simulée mathématiquement par une somme de fonctions exponentielles données par l'équation (1.8) afin d'extraire les valeurs de τ :

$$I(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + \dots + A_n e^{-\frac{t}{\tau_n}} \quad (1.8)$$

Où $I(t, \lambda)$ est l'intensité de PL après un temps t d'excitation fixé à λ_{ex} de la source d'excitation pulsée, ici donnée par une somme de fonctions exponentielles avec $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ qui sont les temps de vie de recombinaison radiative de n chemins différents et A_1, A_2, \dots, A_n les coefficients respectifs des chemins de recombinaison. La contribution de chaque temps de vie τ est donné par l'équation (1.9) ci-dessous :

$$\%i(\lambda_{em}) = \frac{A_i \tau_i}{\sum_j A_j \tau_j} \times 100 \quad (1.9)$$

Le nombre de fonctions exponentielles et les temps de vie associés sont caractéristiques de chaque QD.

1.3. Choix des matériaux

Les QDs binaires furent les premiers à être synthétisés et ont attiré beaucoup d'attention pour des applications dans l'optoélectronique (LEDs²¹ et photovoltaïques²² notamment). Il faudra attendre jusqu'à 1998 pour démontrer les premières applications biomédicales des QDs de CdSe/CdS²³ et CdSe/ZnS²⁴. Comme illustré sur la figure 1.4, les QDs binaires, comme le CdS, CdSe, ZnS et le PbS, permettent de couvrir les longueurs d'onde d'émission dans le visible et l'infrarouge (IR). Bien que ces QDs présentent d'excellentes propriétés optoélectroniques, ils contiennent des métaux lourds très toxiques. La toxicité de ces composés binaires a été démontrée autant sur les cellules (cytotoxicité) que sur l'ADN (génétoxicité).^{25,26,27} Leur application dans les composants électroniques est restreinte par la directive européenne RoHS (Restrictions of hazardous substances) et leur application comme sondes biologiques sont restreintes à l'*in vitro* pour la recherche uniquement. Il existe des alternatives comme les protéines et colorants organiques fluorescents (GFP, Cy5.5, ICG, Alexa Fluors) qui sont utilisés en tant que marqueurs pour l'imagerie de fluorescence *in vitro* et *in vivo* mais ces composés se dégradent très vite sous illumination prolongée et perdent leur propriété de photoluminescence. C'est le phénomène de photo-blanchiment.

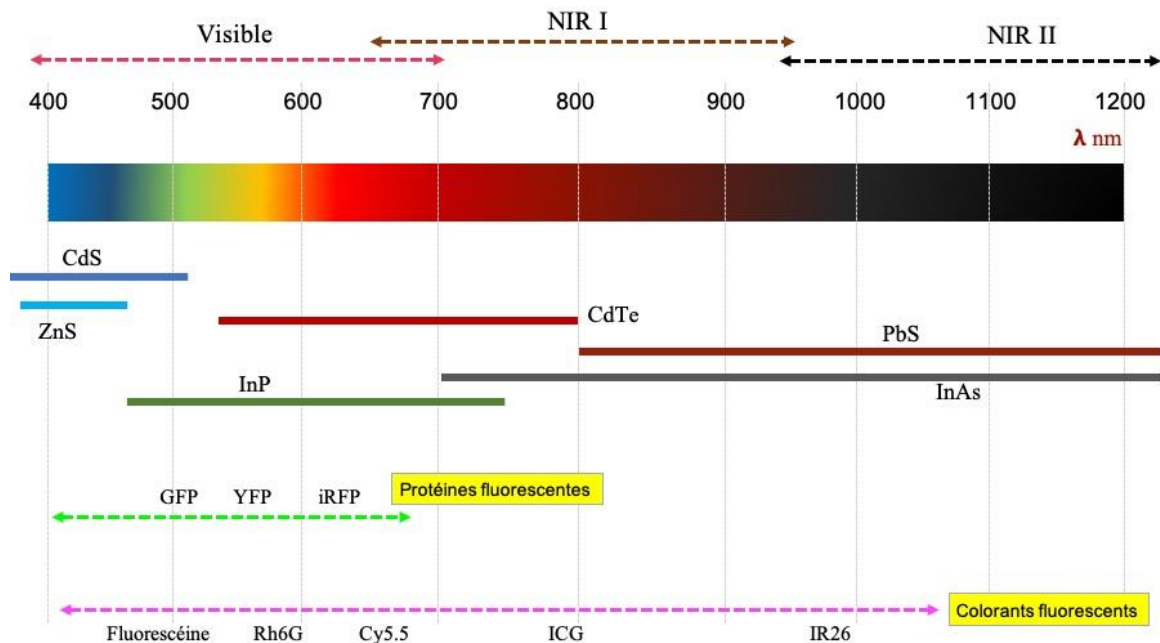


Figure 1.4 : Schéma de fluorophores^{28,29} émettant dans le visible et l'infrarouge

Un moyen d'enlever les éléments toxiques dans les QDs binaires est de substituer les cations du groupe II du tableau périodique par deux cations, un appartenant au groupe I (Cu, Ag) et

l'autre au groupe III (In, Ga). Par exemple, sur la figure 1.5, la substitution du cadmium par le cuivre ou l'argent (groupe I) et l'indium (groupe III), donnant les composés ternaires CuInS_2 et AgInS_2 . Le cuivre et l'argent permettent de diminuer le *gap* des matériaux et d'accéder à une plus large gamme d'émission dans le visible et le proche infrarouge. A partir de ces composés ternaires, il est possible d'ajouter soit un cation monovalent additionnel (Cu-Ag-In-S), soit un cation divalent (Zn-Cu-In-S) ou un anion divalent (Cu-In-S-Se) pour former des composés quaternaires. Les composés ternaires et quaternaires contenant du Cu ou Ag sont considérés comme des alternatives moins toxiques. Leur utilisation en tant que sondes biologiques *in vivo* et *in vitro* et émettant dans le visible a été démontrée ^{30,31,32}

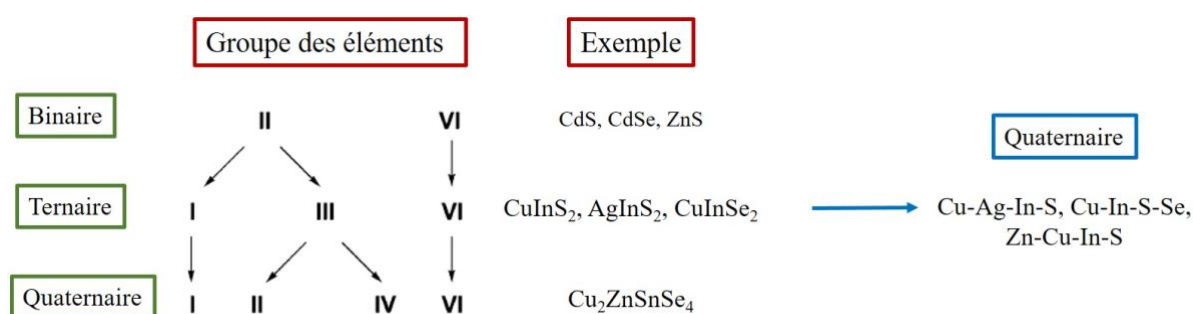


Figure 1.5 : La substitution des cations divalents du groupe II des QDs binaires toxiques par des cations monovalents et trivalents des groupes I et III permettent de former des QDs ternaires de CuInS_2 et AgInS_2 ainsi que leurs composés quaternaires correspondants moins toxiques.

Cependant, les émissions dans le visible ne sont pas idéales pour l'imagerie *in vivo*. En effet, si l'on souhaite visualiser les tissus profonds, il devient plus approprié d'utiliser les QDs émettant dans l'infrarouge car ces longueurs d'onde pénètrent plus en profondeur. Par exemple, comme illustré sur la figure 1.6 ci-dessous, les longueurs d'onde entre 200-600 nm se propagent moins facilement dans le sang (coefficient d'atténuation élevé) et pénètrent seulement dans quelques mm de tissus. Cependant, les longueurs d'onde supérieures à 700 nm pénètrent plus en profondeur (~1-2 cm d'épaisseur de tissus) quel que soit le type de tissu biologique. Les colorants tels que l'ICG ou l'IR26 permettent de couvrir les première (700-950 nm) et deuxième (1000-1300 nm) fenêtres infrarouges respectivement. Ces deux fenêtres sont aussi un atout majeur pour l'imagerie *in vivo* car il n'y a pas de bruit lié à l'autofluorescence venant du milieu biologique. Un candidat prometteur est l' Ag_2S , composé binaire non-toxique^{33,34} à faible *gap* (~0.9-1.1 eV) et émettant dans l'infrarouge.

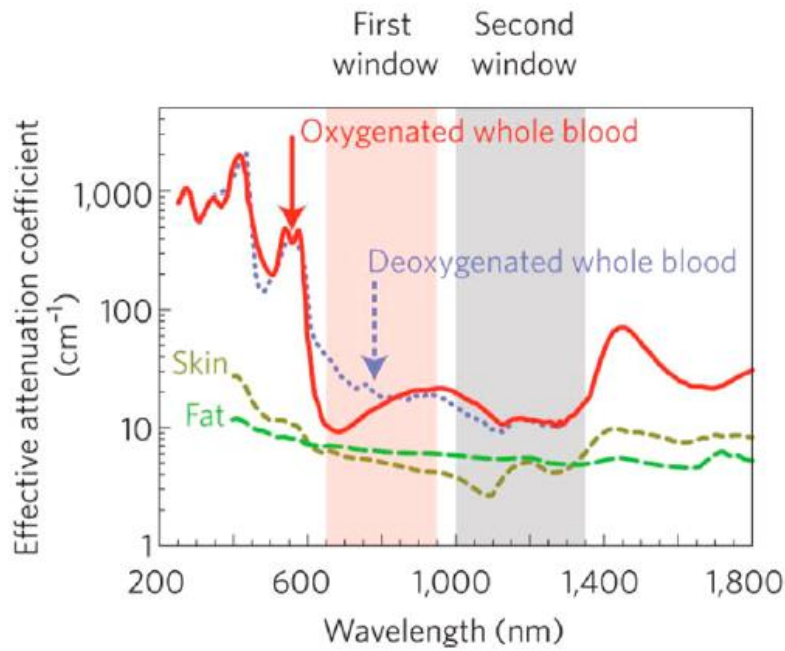


Figure 1.6 : Atténuation des différentes longueurs d'onde en fonction des tissus biologiques étudiés.³⁵

Durant ma thèse, j'ai travaillé sur les composés ternaires Cu-In-S et Ag-In-S et quaternaire Cu-In-S-Se pour les émissions dans le visible et le proche infrarouge. J'ai aussi développé une nouvelle synthèse aqueuse de QDs d'Ag₂S qui permet d'obtenir des nanoparticules émettant dans les deux fenêtres infrarouges. Dans le chapitre 2 de ma thèse, je décris les synthèses organiques et aqueuses faites et les propriétés photophysiques des composé Cu-In-S-Se et Cu-In-S. Le chapitre 3 est dédié au composé Ag-In-S et comment l'optimisation des voies de synthèses amènent à l'optimisation des propriétés photophysiques. La toxicité du composé ternaire Ag-In-S a aussi été évaluée. Dans le chapitre 4, je décris une nouvelle approche de synthèse aqueuse du Ag₂S qui permet d'avoir des émissions entre 900-1200 nm en modulant le temps de réaction et la taille des QDs. Cette approche, qui utilise des précurseurs moins réactifs, met en évidence le confinement quantique dans ces QDs, une première dans la synthèse aqueuse des QDs d'Ag₂S.

2. Propriétés des QDs étudiés

2.1. Les composés Cu-In-S, Cu-In-S-Se et Ag-In-S

2.1.1. Propriétés structurales des QDs

Les matériaux massifs des composés Cu-In-S, Cu-In-S-Se et Ag-In-S peuvent exister sous trois structures cristallines : le zinc blende, le wurtzite ou la chalcopyrite.

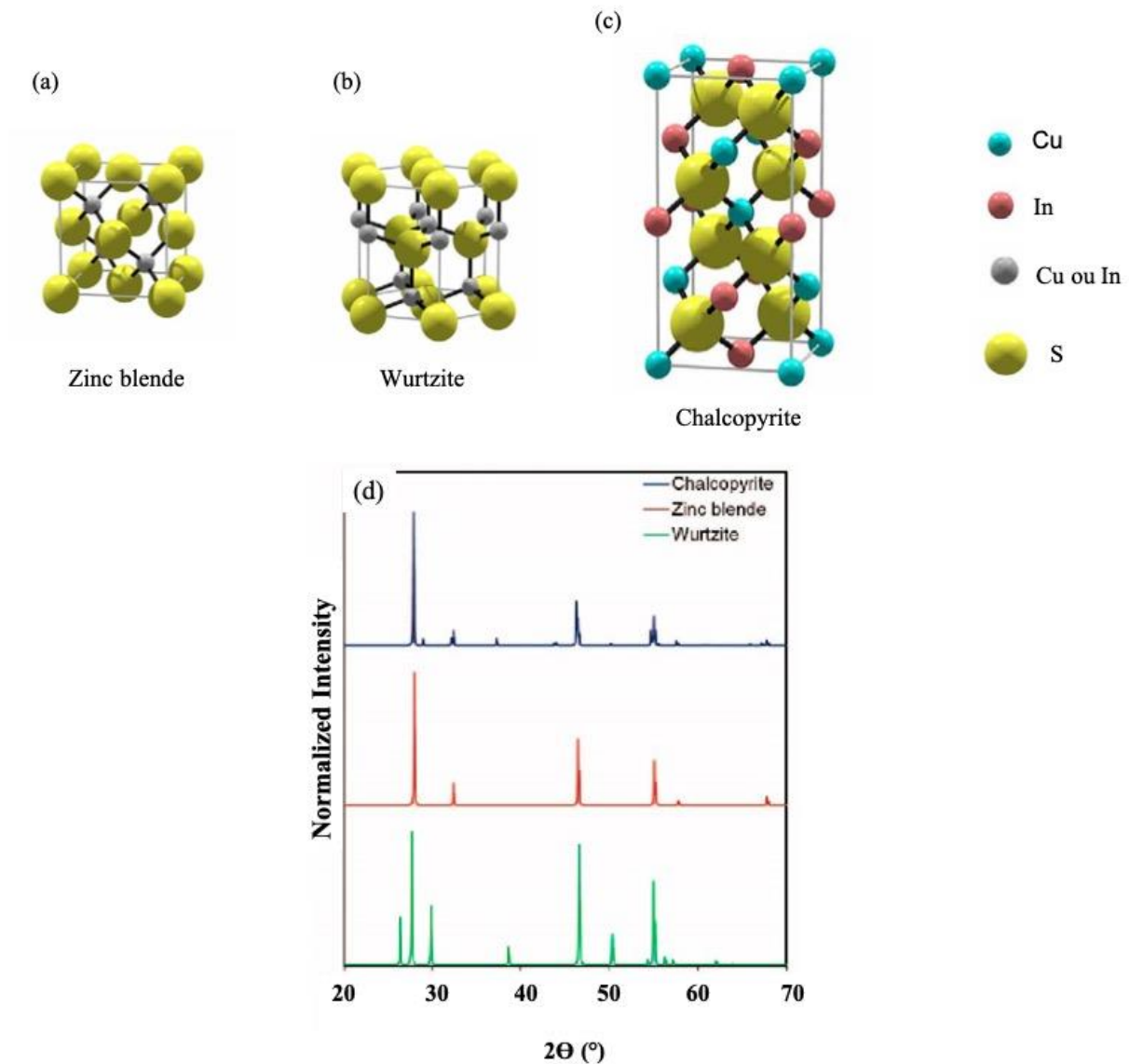


Figure 1.7 : (a) à (c) Représentation des trois structures cristallines du CuInS_2 et (d) les diffractogrammes des matériaux massifs respectifs.³⁷

Dans la structure zinc blende (ZB) (figure 1.7 (a)), les atomes de Cu et In sont distribués aléatoirement dans une maille élémentaire cubique. Si les atomes de Cu et d'In sont distribués de manière ordonnée dans le cristal, on retrouve la structure chalcopyrite (CP) (figure 1.7 (b)) avec une maille élémentaire tétragonale. Dans les deux cas, les atomes occupent des sites tétraédriques. Dans la structure wurtzite (WZ) (figure 1.7 (c)), les atomes de soufre sont distribués dans une maille hexagonale compacte et les cations de Cu^+ et d' In^{3+} occupent des sites tétraédriques au sein de l'hexagone. La structure CP est la plus répandue dans les synthèses de nanocristaux des composés ternaires étudiés car elle est thermodynamiquement stable à basse température et à pression ambiante. Les phases ZB et WZ sont stables à hautes températures et hautes pressions mais il est possible de synthétiser ces trois phases à basses

températures (température en dessous de 300°C) en changeant les conditions de synthèse telles que le pH du milieu³⁸, la nature et quantité du solvant³⁹, le rapport des précurseurs et la température de synthèse.⁴⁰

2.1.2. Propriétés de photoluminescence

2.1.2.1. Défauts intrinsèques

Considérons la structure CP la plus répandue chez les composés ternaires I-III-VI. Cette dernière découle de la structure ZB des composés binaires II-VI tels que le ZnS ou le CdSe où l'élément divalent est remplacé par un mélange d'éléments monovalent (Cu ou Ag) et trivalent (In) dans les sites cationiques tétraédriques de manière ordonnée. Du fait de la différence de taille des atomes monovalents et trivalents, les liaisons M_I-S et $M_{III}-S$ sont différentes, entraînant une distorsion des sites tétraédriques, absent dans le cas des composés binaires.

Les propriétés de luminescence des QDs dépendent de leur taille mais aussi de leurs compositions. Dans le cas des QDs binaires II-VI où la stœchiométrie est presque parfaite, la photoluminescence est d'origine excitonique. Dans ce cas, c'est l'exciton (paire électron de la BC-trou de la BV) qui se recombine. La recombinaison excitonique se traduit par un pic excitonique très marqué dans le spectre d'absorption et un décalage de Stokes faible inférieur à 100 nm. Or, dans le cas des QDs ternaires de $CuInS_2$ et d' $AgInS_2$, la stœchiométrie est très rarement respectée même lorsque les réactifs sont ajoutés de manière stœchiométrique lors des synthèses. Les QDs générés sont souvent déficitaires en Cu ou Ag.

La distorsion des sites tétraédriques ainsi que la non-stœchiométrie donnent lieu à des défauts dits intrinsèques. Des études de luminescence à basses températures faites sur les matériaux massifs du $CuInS_2$ et $AgInS_2$ ^{41, 42, 43, 44} ont démontré que ces défauts pouvaient être des lacunes de soufre (V_S) ou des atomes de soufre interstitiels (S_{int}), des lacunes d'argent (V_{Ag}) ou des atomes d'argent interstitiels (Ag_{int}) dans le cas du Ag-In-S, et des lacunes de cuivre (V_{Cu}) ou des atomes de cuivre interstitiels (Cu_{int}) dans le cas du Cu-In-S ou des anti-sites (Cu_{In2-} , Ag_{In2-} , In_{Cu2+} , In_{Ag2+}). Les mêmes défauts sont présents dans les QDs et contribuent à l'apparition de niveaux d'énergie *intragap*. Ces QDs sont intrinsèquement dopés et selon la nature de ces défauts, il peut y avoir des niveaux *intragaps* de type accepteurs (V_{Ag} , V_{Cu} , S_{int}) et/ou donneurs (V_S , Ag_{int} , Cu_{int}). Dans les QDs ternaires étudiés, la présence de ces défauts intrinsèques, considérés comme responsables de la recombinaison radiative, sont caractérisés par un pic excitonique peu marqué ou absent dans le spectre d'absorption ainsi qu'un décalage de Stokes élevé supérieur à 100 nm.

2.1.2.2. Mécanismes de photoluminescence

La présence des niveaux intragaps induisent des chemins de recombinaison de charges autre que la recombinaison excitonique car ils peuvent piéger les électrons et trous avant leurs recombinaisons.

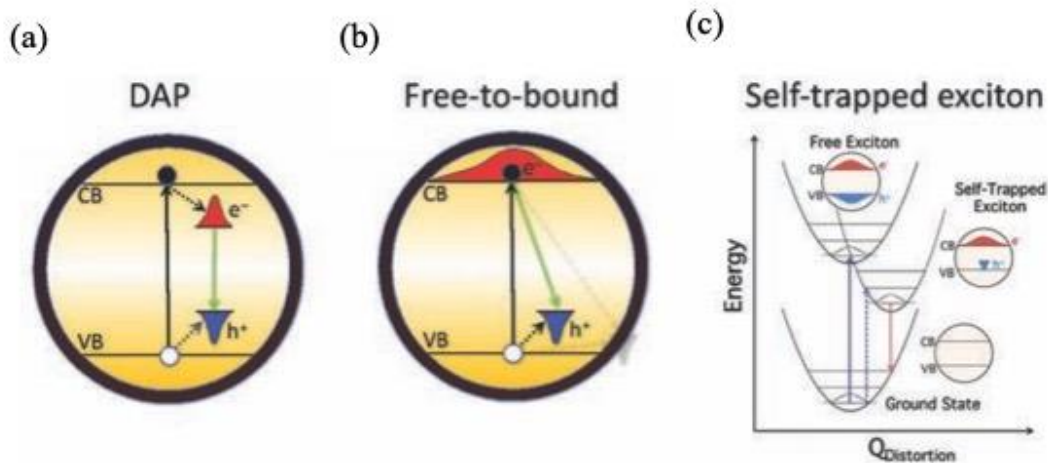


Figure 1.8 : Illustration des trois chemins possibles de recombinaison de charges. Le chemin (a) implique la recombinaison d'un électron d'un niveau donneur avec un trou d'un niveau accepteur. Le chemin (b) implique la recombinaison d'un électron excité délocalisé dans la BC avec un trou localisé dans un niveau accepteur. Le chemin (c) est la recombinaison d'un électron excité délocalisé dans la BC avec un trou localisé dans un niveau accepteur localisé au niveau des atomes d'Ag dans le composé AgInS_2 , ou des atomes de Cu dans le composé CuInS_2 , ou dans les QDs dopés au Ag ou au Cu.⁴⁵

La figure 1.8 illustre 3 mécanismes de recombinaisons de charges liés aux niveaux donneurs et accepteurs qui sont proches de la BC et la BV respectivement. Quand un électron est excité dans la BC, il peut être piégé dans un niveau donneur proche de la BC, illustré par le chemin (a). Le trou généré peut lui aussi se retrouver piégé dans un niveau accepteur proche de la BV. Il se crée alors une paire d'exciton de type donneur-accepteur (DAP ou *donor-acceptor pair*) qui, en se recombinant, émet un photon d'énergie inférieure à E_g . Une fois l'électron excité, il peut se délocaliser dans la BC si le QD ne contient pas de défauts donneurs. Il peut ensuite recombiner de manière radiative, par le chemin (b), avec un trou situé dans un niveau accepteur avant de retourner dans la BV. Dans le chemin (c), c'est la distorsion des sites tétraédriques (effet Jahn-Teller) au niveau des atomes de Ag ou de Cu qui est responsable de l'apparition de niveaux intragaps qui contribuent à la PL. Les centres accepteurs sont les atomes d'Ag ou de Cu. La recombinaison de charges est similaire au chemin (b).

- Chemin (a) : Recombinaison DAP

Ueng et Hwang⁴⁶ furent parmi les premiers à étudier les défauts dans les cristaux massifs stœchiométriques et non-stœchiométriques de CuInS₂. En combinant les analyses électroniques et de PL, ils ont mis en évidence la présence de défauts (V_s, In_{int}, In_{Cu2+}) qui assurent la neutralité de charges dans le cristal non-stœchiométrique. Ils ont suggéré qu'il devait exister des interactions entre des paires de défauts qui pourraient contribuer aux propriétés optoélectroniques du Cu-In-S. Töpfer *et al.*⁴⁷ ont étudié les propriétés de PL des couches minces de CuInS₂ à différentes températures T = 37-210 K. A 210 K, le spectre de PL ($\lambda_{\text{ex}} = 670 \text{ nm}$) présente trois λ_{em} , une émission large à 1.25 eV et 2 émissions étroites et de plus faibles intensités à 1.445 eV et 1.531 eV. Lorsque T tend vers 37 K, l'émission à 1.25 eV disparaît progressivement et l'émission à 1.445 eV devient plus intense. L'émission à 1.531 eV reste inchangée. En travaillant à 15 K et en augmentant l'intensité d'excitation, ils ont constaté le même comportement.

A basse température et à une intensité d'excitation fixe, l'occupation des DAP de plus haute énergie devient plus probable et est donnée par l'équation (1.10) :

$$I \propto \frac{1}{1 + A \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)} \quad (1.10)$$

Où I est l'intensité de l'émission, E est l'énergie de la transition du DAP à la température T et k_B est la constante de Boltzmann.

La transition du DAP d'énergie E peut aussi s'exprimer par l'équation (1.11) ci-dessous :

$$E = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\epsilon r} \quad (1.11)$$

Où E est l'émission du DAP, E_g est l'énergie de *gap* du composé, E_A et E_D sont les énergies des niveaux accepteur et donneur respectivement et $e^2/\epsilon r$ est l'interaction Coulombienne du DAP séparé d'une distance r .

A basse température, l'interaction Coulombienne est plus forte car il y a moins de phonons générés par les vibrations atomiques. En augmentant l'intensité d'excitation à basse température, on augmente le taux d'occupation des DAP de plus haute énergie dans le cristal. Le terme d'interaction Coulombienne de l'équation (1.11) devient plus important, ce qui augmente l'énergie d'émission E ainsi que son intensité. Ainsi, la probabilité d'occupation des DAP dépend de la température et de l'intensité et se traduit par décalage de λ_{em} vers les grandes énergies, avec une augmentation de l'intensité de PL ainsi que le rétrécissement du spectre de PL.

Le modèle de recombinaison des DAPs est le plus utilisé pour décrire les mécanismes de PL dans les QDs de AgInS₂. Hamanaka *et al.*⁴⁸ furent les premiers à déterminer l'énergie des niveaux donneur E_D et accepteur E_A à 100 meV et 220 meV respectivement pour l'AgInS₂. Les mêmes comportements que ceux décrit par Töpper *et al.*⁴⁷, ont été constatés. Des mesures similaires faites par Hong *et al.*⁴⁰ et Chevallier *et al.*⁴⁹ tendent à confirmer ce modèle.

Cependant, ce modèle a certaines limites. Mao *et al.*⁵⁰ ont fait des études similaires à Hamanaka *et al.*⁴⁸, et ont remarqué que le décalage de la PL vers les grandes énergies devient moins importante quand la taille des particules augmente (de 1.9 nm à 3.1 nm) et que le temps de vie moyen de PL augmente avec la taille des particules. Il semble que les DAP éloignés et de faibles énergies de recombinaison ne contribuent pas au spectre de PL dans les petites particules alors que l'inverse est constaté dans le cas des plus grosses particules qui ont une taille inférieure au rayon de Bohr excitonique. Le modèle de DAP ne peut pas expliquer pourquoi les petites particules obéissent à ce modèle et pourquoi les grandes particules ne semblent pas y correspondre. De plus, la largeur à mi-hauteur des spectres d'émission à basse température en fonction de l'énergie d'excitation est toujours large (100 nm). La largeur des spectres de PL a été expliquée par la polydispersité en taille des QDs mais les travaux faits sur les particules uniques montrent que les spectres de PL sont tout aussi larges dans le CuInS₂₅₁ et AgInS₂₅₂.

- *Chemin (b) : Recombinaison d'un électron délocalisé dans la BC et d'un trou localisé*

Ce modèle de recombinaison, appelé *free-to-bound*, est le plus largement accepté pour décrire la recombinaison de charges dans les QDs de CuInS₂. Il explique bien l'effet de confinement quantique par rapport à la variation plus rapide de la BC du fait de la plus petite masse effective de l'électron par rapport au trou ($m_e(\text{CuInS}_2) = 0.16m_0$, $m_h(\text{CuInS}_2) = 1.3m_0$; $m_e(\text{AgInS}_2) = 0.12m_0$, $m_h(\text{AgInS}_2) = 1.08m_0$)⁵³ et ainsi la dépendance de la PL en fonction de la taille des QDs avec la variation du niveau de la BC. Le grand décalage de Stokes peut être expliqué par

rapport à la différence d'énergie entre le trou localisé et la BV. La largeur des spectres de PL et le temps de vie de PL très long peuvent être expliqués par la grande distribution de ces trous localisés et le couplage électron-phonon.

Nelson et Gamelin⁵⁴ ont simulé, par DFT (*Density Functional Theory*), les niveaux de l'HOMO (*highest occupied molecular orbital* – orbital moléculaire occupé le plus haut de la BV) dans le cas de QDs de ZnS dopé au cuivre, de Cu-In-Zn-S et de CuInS₂. Ils ont trouvé que lors du dopage, les atomes de Cu⁺ introduisent des niveaux d'énergie intragaps proches de l'HOMO du ZnS et liés aux orbitales 3d du Cu⁺. Ceci est aussi vrai pour les QDs de Cu-In-S et Zn-Cu-In-S déficitaires en Cu⁺. Les ions In³⁺ des composés ternaires ne semblent pas contribuer à des défauts intragaps mais servent à moduler l'énergie du LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital* - orbital moléculaire inoccupé le plus bas de la BC). Le même groupe⁵⁵ a fait des études sur l'AgInS₂ dopé au cuivre (Ag_{1-x}Cu_xInS₂) avec des résultats similaires. Le groupe de Klimov⁵⁶ a proposé que l'état Cu₂₊ était responsable de la PL dans les QDs déficitaires en cuivre mais récemment, van der Stam *et al.*⁵⁷ ont fait des mesures de PL spectro-électrochimiques sur des particules uniques et ils ont montré que l'état Cu₂₊ n'est pas luminescent et seul le Cu⁺ l'est. De plus, la distribution des états Cu⁺ et Cu₂₊ seraient responsables de la largeur des spectres de PL.

- *Chemin (c) : Modèle du self-trapped exciton*

La largeur des spectres de PL a aussi été interprétée par l'interaction électron-phonon par Stroyuk *et al.*⁵⁸ sur les QDs de CdSe dopé au Cu⁺ ou à l'Ag⁺ et Knowles *et al.*⁵⁹ sur les QDs d'InP dopés au Cu⁺ et sur le CuInS₂ non-dopé. Le dopage par les ions du groupe I entraîne une distorsion locale de la maille qui induit un couplage électron-phonon plus fort qui a été utilisé pour simuler la largeur des spectres de PL dans le cas des QDs binaires dopés et des QDs ternaires non-dopés. Le mécanisme de PL associé à cette distorsion local au niveau des sites de Cu⁺ ou Ag⁺ est appelé le *self-trapped exciton*.

Les mécanismes de PL dans les QDs ternaires sont, à ce jour, toujours sujets de débat. La présence de défauts intrinsèques rend ces mécanismes difficiles à étudier et il n'est pas clair pourquoi le CuInS₂ et l'AgInS₂ devraient favoriser des chemins de recombinaison de charges différents. On ne peut pas exclure le fait que plusieurs mécanismes de PL contribuent aux propriétés photophysiques des QDs ternaires

2.2. Le composé Ag_2S

2.2.1. Propriétés structurales

Le composé binaire Ag_2S est polymorphe, c'est-à-dire qu'il peut exister sous plusieurs formes cristallines différentes (en l'occurrence trois) dépendant de la température.

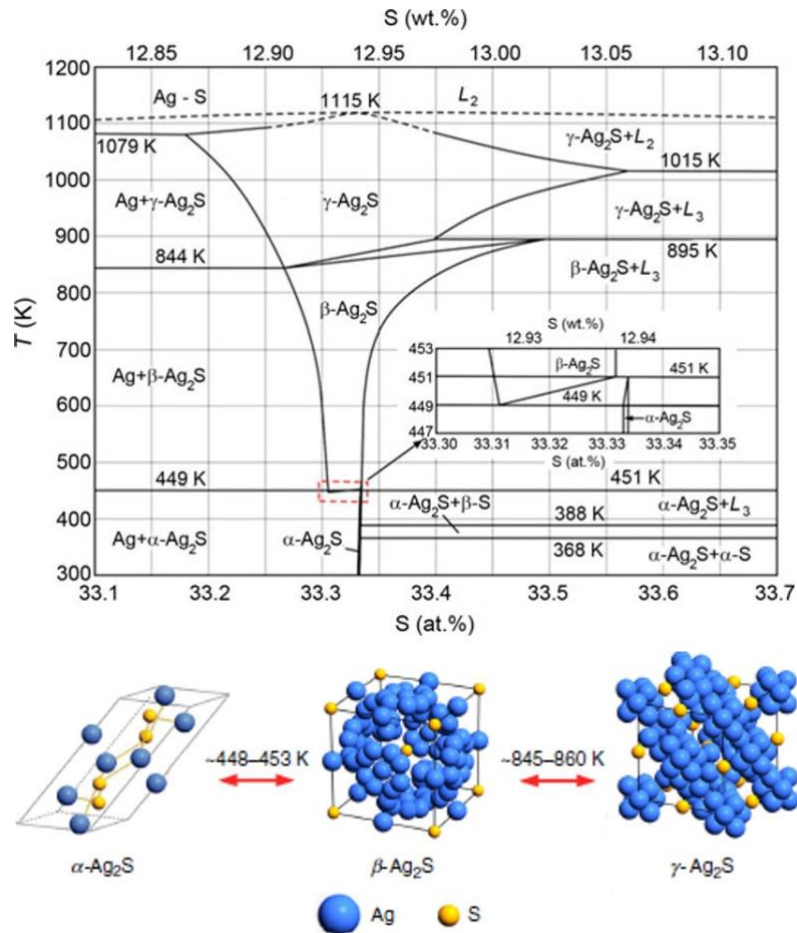


Figure 1.9 : En haut - Diagramme de phase du système Ag-S et en bas - représentation cristallographique des mailles des différentes phases du Ag_2S en fonction de la température ^{60,61}

Comme le montre le diagramme de phase du système Ag-S ci-dessus (Figure 1.9), si l'on considère le composé stœchiométrique Ag_2S , ce dernier existe naturellement sous la forme $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ ou acanthite à des températures inférieures à 448 K, avec une maille élémentaire monoclinique. Lors du chauffage, la phase $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ se transforme en $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ ou argentite à des températures entre 449-453 K. La phase $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, stable jusqu'à 845 K, est cubique avec les atomes de soufre occupant une maille cubique centrée. Au-delà de 845 K, la phase $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ se transforme en $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ cubique avec les atomes de soufre qui occupent une maille cubique face centrée.

2.2.2. Propriétés de photoluminescence

Peu d'études ont été réalisées sur les propriétés optiques des QDs d'Ag₂S. Zhang *et al.*¹⁷ furent les premiers à faire des mesures optiques poussées sur les QDs d'Ag₂S. Ils ont constaté que pour des particules de taille 4.4-7 nm, λ_{em} restait fixe à 1175 nm avec une excitation à 808 nm. Le temps de vie de luminescence a mis en évidence 2 temps de vie, l'une ≤ 30 ns et l'autre entre 57 ns et 181 ns lorsque la taille augmente. Ils ont proposé que la λ_{em} fixe à partir de 4.4 nm était due au régime faible de confinement quantique (rayon de Bohr excitonique de l'Ag₂S = 2.2 nm). La faible dépendance du composant rapide est attribué à la recombinaison excitonique de l'électron et du trou alors que la dépendance en taille du temps de vie long a été attribué aux défauts de surface qui sont plus éloignés dans les grosses particules, diminuant ainsi leur probabilité de recombinaison. Mir *et al.*⁶² ont comparé les propriétés optiques des QDs d'Ag₂S synthétisés selon 2 méthodes différentes. La 1^{ère} méthode³⁴ consiste à obtenir l'Ag₂S après échange de cations de Cd²⁺ par l'Ag⁺ sur le CdS. L'échange de cations entraîne la perte de la bande excitonique dans le spectre d'absorption alors que le recuit refait apparaître cette bande. Le recuit diminue les défauts cristallins induits lors de l'échange cationique qui masque la transition excitonique. La 2^{ème} méthode⁶³ consiste à synthétiser les QDs dans l'éthylène glycol en présence de MPA et AgNO₃. A la température optimale de 145°C, un pic excitonique très marqué apparaît à 800 nm et une forte émission à 858 nm. Le décalage de Stokes très faible et le temps de vie court (11 ns) ont été attribués à la transition excitonique dans le cas de la synthèse optimisée. Les temps de vie plus longs sont attribués aux défauts cristallins.

Le pic excitonique absent ou faiblement marqué, le grand décalage de Stokes (>100 nm), les spectres de PL larges, la non-stoichiométrie des QDs ainsi que des temps de vie longs (> 50 ns) peuvent indiquer la présence de défauts cristallins dans l'Ag₂S, similaires à ceux présents dans les composés ternaires décrits dans la partie précédente. Ces défauts cristallins pourraient contribuer à la fluorescence dans ce matériau. Le confinement quantique pourrait aussi jouer un rôle dans le mécanisme de PL mais son effet devrait être minime car la plupart des synthèses donnent des QDs de taille supérieure au rayon de Bohr excitonique. Des exemples de synthèses d'Ag₂S et la taille des particules seront donnés dans le chapitre 4 de ce manuscrit.

3. Synthèse des quantum dots

Les synthèses colloïdales de QDs ternaires I-III-VI₂, souvent adaptées des synthèses de composés binaires II-VI, sont plus difficiles à mettre en place car il est nécessaire de contrôler la réactivité des deux cations (Cu⁺ et In³⁺ dans le Cu-In-S ; Ag⁺ et In³⁺ dans le Ag-In-S) par

rapport aux précurseurs de soufre et aux ligands dans le milieu réactionnel. La réactivité des précurseurs est déterminée par leur nature (acide ou base de Lewis), la température et le temps de réaction, le ratio et la concentration des précurseurs, la nature du solvant et le pH du milieu. Dans le cas de la synthèse des composés ternaires, la nature des précurseurs de cations et leur ratio s'avèrent être un point critique à contrôler afin d'avoir la composition finale du QD qui donnera les meilleures propriétés optoélectroniques.

3.1. La synthèse organométallique

3.1.1. Le modèle de LaMer et Dinegar : la nucléation et la croissance de particules

Les étapes réactionnelles de la synthèse colloïdale ont été décrites par LaMer et Dinegar ⁶⁴ en 1950. D'après ce modèle, l'obtention de particules monodisperses en synthèse colloïdale organique passe par trois phases représentées par la figure 1.10 :

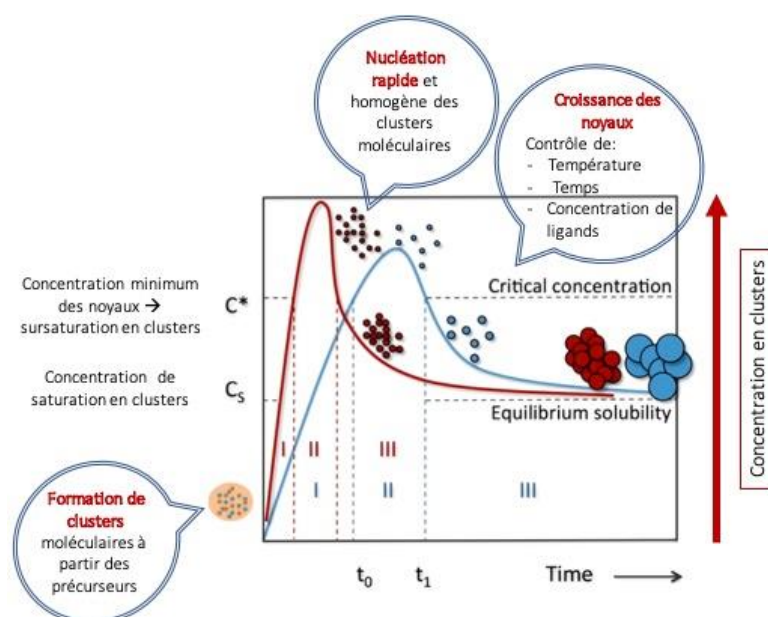


Figure 1.10 : Représentation schématique adaptée ^{29,65} du modèle proposé par LaMer et Dinegar. La phase de nucléation doit être rapide afin de réduire la concentration des clusters. Si cette dernière augmente pendant la réaction, il peut y avoir nucléation pendant la phase de croissance, provoquant une perte de la monodispersité.

La 1^{ère} phase consiste à produire des clusters moléculaires (ou monomères) à partir des atomes de métaux et de ligands thiols jusqu'à la sursaturation du milieu. Dès que le seuil de sursaturation est atteint, les clusters forment des particules de taille et de morphologie uniforme, les germes, en grande quantité et en un temps très court. Cette 2^{ème} phase est celle de la nucléation et elle est exothermique car il faut libérer de l'énergie pour créer des liaisons covalentes fortes entre chaque constituant du composé cristallin final. La nucléation entraîne la diminution rapide des clusters afin de maintenir leur concentration en dessous du seuil de sursaturation. Cette étape doit se faire très rapidement pour ne pas former de germes additionnels. Pour des précurseurs très réactifs, la nucléation est plus rapide (courbe rouge), engendrant la formation de plus de particules et de plus petites tailles qu'avec des précurseurs moins réactifs (courbe bleue). En effet, plus les précurseurs sont réactifs et plus on forme de clusters dans le milieu réactionnel et plus vite on sature le milieu réactionnel pour donner les germes. Ces germes capturent ensuite ces clusters et croissent pour donner des particules plus grosses et de taille homogène. Cette 3^{ème} phase est celle de la croissance. Il faut s'assurer que la concentration des clusters soit au-dessus du seuil de solubilité lors de la croissance. Si ce n'est pas le cas, les clusters se dissolvent et se déposent sur les grosses particules. Cette phase additionnelle de croissance, appelée mûrissement d'Ostwald, résulte en de particules polydisperses.

3.1.2. La synthèse organométallique : injection à chaud ou « *heat-up* » ?

Afin d'obtenir des particules monodisperses en solution, il est essentiel de séparer les phases de nucléation et de croissance. Dans la synthèse organométallique, deux méthodes sont couramment utilisées pour synthétiser des nanoparticules monodisperses. La première méthode, appelée injection à chaud, consiste à injecter un ou plusieurs précurseurs dans le solvant chaud. L'injection permet la formation contrôlée de germes de taille homogène. L'injection à chaud nécessite des précurseurs très réactifs pour activer la nucléation et présente des inconvénients comme la reproductibilité et la difficulté de réaliser les synthèses à plus grande échelle.

La deuxième méthode, appelée « *heat-up* », consiste à chauffer de manière contrôlée (rampe de montée en température fixe) le milieu réactionnel contenant tous les précurseurs. Les clusters se forment de plus en plus rapidement avec l'augmentation de la température. Une fois le milieu saturé en clusters, la phase de nucléation commence pour former des germes. Le temps de réaction devient un paramètre critique durant la croissance homogène des germes et éviter le murissement d'Ostwald. Il est important de connaître la réactivité des précurseurs, l'affinité des ligands aux précurseurs ainsi que la vitesse de chauffe afin de mieux séparer la phase de nucléation et de croissance. La distribution en taille de particules est souvent plus grande dans le cas du « *heat-up* » mais reste la méthode la plus utilisée pour synthétiser les quantum dots à grande échelle.

3.2. La synthèse aqueuse

La synthèse aqueuse est plus simple à mettre en place que la synthèse organométallique mais le mécanisme réactionnel est plus difficile à comprendre car il y a plus de paramètres à considérer. Le produit de solubilité des constituants dans l'eau, le pH du milieu et l'affinité des ions métalliques sont autant de paramètres à prendre en compte lors de la synthèse des nanocristaux. La théorie des acides (durs/mous) et bases (dures/molles) prédit que les acides forts réagiront préférentiellement avec les bases fortes alors que les acides faibles réagiront avec les bases faibles. Quelques exemples d'acides durs/mous et bases dures/molles sont données sur la figure 1.11.

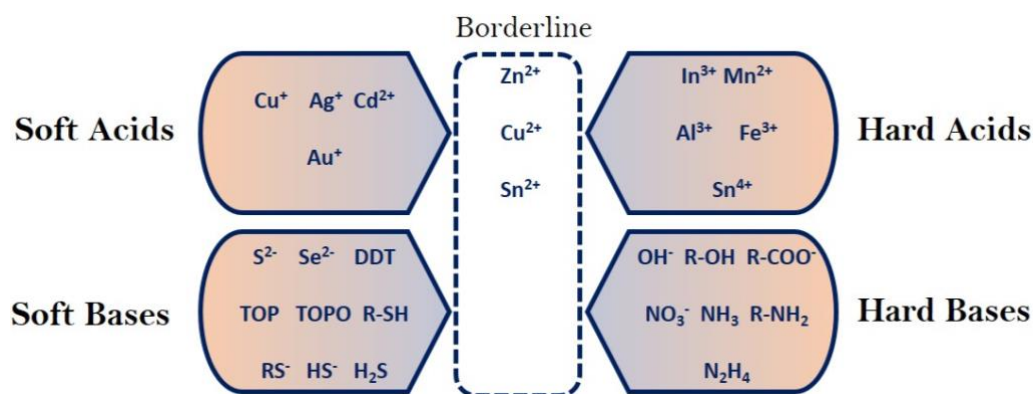


Figure 1.11 : Exemples d'acides (durs/mous) et de bases (dures/molles) utilisés en synthèse organométallique et aqueuse. 66

Ces couples acide/base sont très souvent associés dans les synthèses aqueuses des composés ternaires afin de moduler la réactivité des ions métalliques en solution. Par exemple, les ions In^{3+} réagissent préférentiellement avec les carboxylates alors que les ions Cu^+ ou Ag^+ préfèrent se lier avec les thiols. La synthèse aqueuse se fait souvent à pH supérieur à 9 pour déprotoner les ligands thiols et activer la liaison soufre et l'ion monovalent. Le pH basique favorise aussi la formation des carboxylates et la formation de complexes solubles entre les carboxylates et les ions trivalents. Ainsi, le pH du milieu module la réactivité des couples acide/bases. L'ion hydroxyle étant une base forte, il va aussi réagir avec des ions en solution pour former des hydroxydes de métaux qui peuvent former des précipités blancs. Plus le produit de solubilité de l'hydroxyde est faible et plus facilement il se forme à faible pH.

Les sels de métaux réagissent dans l'eau instantanément contrairement aux précurseurs utilisés dans la synthèse organométallique. Ainsi, la phase de nucléation et de croissance sont difficilement séparables. De ce fait, la polydispersité est plus grande dans le cas de la synthèse aqueuse. La faible température ($\leq 100^\circ\text{C}$) de synthèse donne des particules moins cristallines avec plus de défauts, conduisant à des particules moins luminescentes. Il est possible de réduire les défauts en faisant des particules par la voie hydrothermale où la pression élevée permet d'augmenter la température de l'eau au-delà de 100°C . Cependant, cette approche détruit souvent les ligands et le mécanisme réactionnel n'est souvent pas connu. De ce fait, la voie hydrothermale est difficile à optimiser.

Toutefois, malgré les inconvénients des synthèses aqueuses, elles restent des méthodes propres où l'on obtient des nanocristaux qui peuvent être utilisés facilement dans le milieu biologique. Les ligands thiols sont biocompatibles et il n'y a pas la contrainte de transfert des particules

dans l'eau après la synthèse. Selon les composés synthétisés, on peut obtenir des rendements quantiques $> 50\%$ et des particules très stables dans le temps.

3.3. Synthèse de QDs cœur/coquille

Le rendement quantique de fluorescence (PLQY) dépend du nombre de défauts cristallins au sein des QDs. La température de synthèse influe sur la cristallinité des QDs et donc sur le nombre de défauts intrinsèques. Ces derniers peuvent souvent être réduits ou éliminés post synthèse par recuit. Les défauts surfaciques quant à eux sont passivés par les ligands pendant la synthèse. Or, la liaison QD-ligand est souvent faible, avec une adsorption et désorption dynamique à la surface. De plus, les lacunes et les liaisons pendantes ne sont pas complètement passivées. Ce sont autant de chemins de recombinaison non-radiative des excitons qui diminuent la probabilité de fluorescence. Une stratégie plus efficace pour passer ces défauts est la croissance hétéro-épitaxiale d'un matériau inorganique appelé coquille sur les QDs émissifs. La structure obtenue, appelée cœur/coquille, est souvent plus stable et plus luminescente. La croissance de la coquille est aisée si les paramètres de mailles du matériau cœur et coquille sont proches ($< 10\%$ de différence).

La première synthèse de QDs cœur/coquille a été proposée par Hines et Guyot-Sionnest⁴ où des QDs cœur/coquille de CdSe/ZnS ont été synthétisés. La croissance du ZnS passive les défauts de surface, entraînant un gain de PLQY. Les bandes de valence et de conduction du CdSe se situant dans le gap du ZnS, la structure cœur/coquille CdSe/ZnS obtenue est de Type I avec un confinement de l'exciton uniquement dans le CdSe. En 1997, Bawendi *et al.*⁶⁷ ont montré que le PLQY passait par un maximum lors de la croissance d'une coquille de CdS sur des QDs de CdSe. En effet, l'épaisseur de la coquille joue un rôle important dans la passivation des défauts de surface. Ils ont montré que pour des QDs de CdSe de taille ~ 3.9 nm, le PLQY atteignait son maximum de 50% pour une épaisseur de CdS de 1.3 monocouche, soit 0.8 nm. Au-delà, le PLQY diminuait. Ceci s'explique par le fait qu'il faut un certain nombre d'atomes de coquille pour passiver tous les défauts de surface. Quand l'épaisseur de la coquille augmente, la contrainte exercée à l'interface cœur-coquille devient trop importante, ainsi créant des dislocations qui sont des défauts cristallins non-radiatifs, engendrant ainsi une diminution de PLQY.

Kim *et al.*⁶⁸ ont synthétisé des QDs cœur/coquille de CdSe/CdTe et CdSe/ZnTe de type II et type II inversé respectivement. Ils ont constaté une délocalisation de l'électron et le trou dans le cœur et coquille respectivement pour le CdSe/ZnTe et inversement pour le CdSe/CdTe. La

délocalisation de l'exciton dans la coquille implique que l'émission se décale vers le rouge car l'exciton occupe une plus grande distance que s'il était parfaitement confiné dans le cœur. Ils ont également déterminé que les structures de type II étaient moins émissives que celles de type I. La figure 1.12 illustre les possibles structures cœur/coquille avec les différents matériaux selon les énergies de la BC et de la BV ainsi que les paramètres de maille des composés.

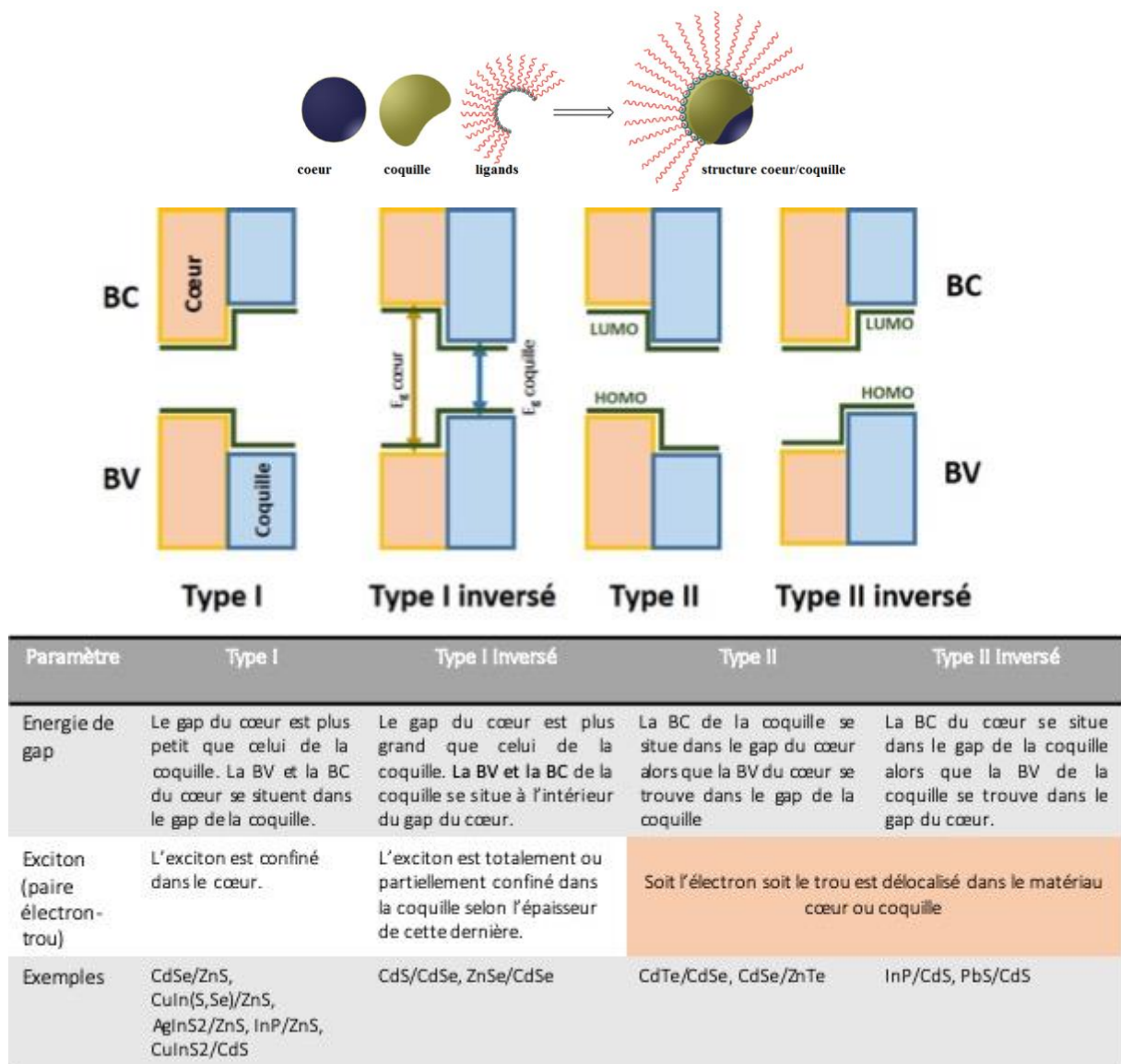


Figure 1.12 : Structure cœur/coquille⁶⁹ et les différents types de structures qui peuvent être synthétisées.

Dans le cadre de ma thèse, seuls les composés cœur/coquille de type I ont été synthétisés (CuInS₂/ZnS, CuIn(S,Se)/ZnS et AgInS₂/ZnS) afin que l'exciton soit confiné dans le cœur. Le confinement de l'exciton dans les QDs cœur à grand gap permet de cibler des plus grandes

longueurs d'onde d'émission. De plus, la croissance hétéro-épitaxiale se fait facilement car les paramètres de mailles des composés chalcopyrites ternaires sont très proches de ceux du ZnS (différence de paramètre de maille <10%). Dans les chapitres 2 et 3 suivants, on donnera des exemples de synthèse de cœur/coquille de Cu-In-S/ZnS et Ag-In-S/ZnS dans le milieu organique et aqueux et le gain de PLQY après la croissance de la coquille.

L'état de l'art des synthèses des différents composés étudiés a été détaillé dans les chapitres 2, 3 et 4 de ce manuscrit. Les équipements utilisés pour l'analyse des propriétés physico-chimiques et photophysiques sont précisés dans l'annexe B du manuscrit.

4. Application des QDs dans le milieu biologique

Afin de comprendre le fonctionnement des cellules, il est important de pouvoir visualiser les processus biochimiques qui ont lieu entre les molécules. L'imagerie de fluorescence est la technique utilisée pour mettre en évidence les molécules et étudier l'interaction des molécules au niveau cellulaire. Les fluorophores organiques sont les plus largement utilisés car ils sont biocompatibles et non-toxiques. Cependant, ils sont très sensibles à l'environnement biologique (pH, température, interaction avec les molécules biologiques) et se dégradent vite sous irradiation (phénomène de photo-blanchiment).⁷⁰ De plus, du fait de la nature moléculaire de ces fluorophores, il est possible de suivre une molécule cible à la fois. Les quantum dots sont des outils remarquables pour les applications biologiques. Ils sont très luminescents et résistants au photo-blanchiment. De plus, du fait la grande surface des QDs, il est possible de changer la chimie de surface et suivre plusieurs biomolécules en même temps. La surface des QDs est facilement modifiée en couplant des biomolécules comme l'ADN, les protéines et les anticorps par des réactions chimiques simples (Figure 1.13) et suivre le trajet de ces molécules dans les cellules. De ce fait, les QDs peuvent être utilisés comme marqueurs pour l'imagerie cellulaire ou bien comme sondes biologiques.⁷¹

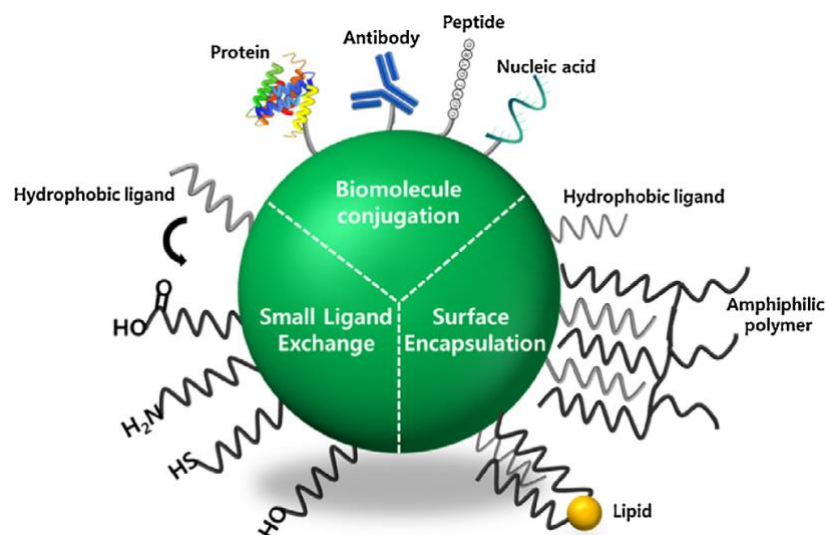


Figure 1.13 : Représentation schématique de la modification de la chimie de surface des QDs avant leurs utilisations en milieu biologiques. 72

4.1. Les quantum dots en tant que marqueurs fluorescents dans l'infrarouge

Bruchez *et al.*²³ furent les premiers à utiliser des QDs de CdSe/CdS encapsulés dans la silice comme marqueurs fluorescents et ont montré que les QDs étaient résistants au photoblanchiment contrairement au fluorophore organique fluorescéine. Bien qu'il existe des études similaires sur les composés binaires toxiques^{73,74,75}, leur utilisation *in vivo* est interdite. Les composés ternaires sont des alternatives comme démontrés par Pons *et al.*³¹ et Park *et al.*⁷⁶ sur l'utilisation du CIS et CISE, avec un meilleur transport des QDs dans le cas où la chimie de surface est compatible avec le milieu biologique. Shamirian *et al.*,⁷⁷ Chang *et al.*,⁷⁸ et Wang *et al.*⁷⁹ ont utilisé l'AgInS₂ pour l'imagerie cellulaire. Dans tous ces cas, aucune cytotoxicité aiguë n'a été détectée et la croissance cellulaire se déroule normalement.

Bien que l'émission dans le visible ne soit pas un inconvénient pour les études cellulaires *in vitro*, cela devient un problème pour les études *in vivo*. En effet, la fluorescence des QDs émettant dans la gamme du visible s'atténue très vite au travers des tissus comme précisé dans la partie 1.3 de ce chapitre. Les QDs doivent idéalement émettre au-delà de 700 nm pour une détection optimale sans atténuation de la fluorescence et sans le bruit lié à l'auto fluorescence du milieu biologique, tout en étant non-toxiques. Les QDs d'Ag₂S ont attiré beaucoup d'attention car ils permettent d'accéder facilement à des émissions supérieures à 1000 nm contrairement aux QDs ternaires. Hong *et al.*⁸⁰ ont visualisé la croissance d'une tumeur dans une souris à l'aide de QDs d'Ag₂S émettant à 1200 nm et fonctionnalisés avec du 6PEG. Ils ont

constaté que ces QDs de diamètre hydrodynamique de 12.8 nm s'accumulaient au niveau de foie et de la rate alors qu'ils étaient complètement éliminés par les autres organes. Tan *et al.*⁸¹ ont quant à eux fonctionnalisé les QDs avec du S-nitrosothiol. Ils ont aussi vu que les QDs de s'accumulaient préférentiellement au niveau du foie. La circulation sanguine a été suivie en temps réel dans les souris par Li *et al.*⁸² avec des QDs d'Ag₂S-DHLA-PEG. Les grosses particules supérieures à 5 nm ont tendance à s'accumuler plus facilement au niveau du foie, ce qui indique que les QDs ne peuvent pas être filtrés par les reins (les capillaires glomérulaires font un diamètre d'environ 5 nm) et éliminés par l'urine. Les QDs sont transportés au foie pour être détruits et si le milieu biologique n'arrive pas à les éliminer, ils s'accumulent dans le foie. Ainsi, avant d'utiliser les QDs comme agents de contraste *in vivo*, il est nécessaire de s'assurer que les QDs soient non-toxiques, que la chimie de surface est compatible avec le milieu biologique et que les particules sont suffisamment petites (<5 nm) pour être éliminées facilement par le corps. Il devient aussi moins fastidieux quand ces QDs sont synthétisés directement dans l'eau car on s'affranchit du transfert de phase et on peut utiliser des ligands qui sont biocompatibles.

4.2. Les quantum dots comme sondes biologiques dans le mécanisme de FRET

L'imagerie de fluorescence ne suffit pas quand on souhaite étudier les interactions biochimiques qui se font à une distance entre 1-100Å. Il nécessite d'avoir un outil à haute résolution qui permet de sonder ces distances nanométriques. Une technique simple largement utilisée en biologie cellulaire est le transfert d'énergie de type Förster (FRET). Décrit par Theodore Förster en 1948, le FRET est un transfert d'énergie non-radiatif par interaction coulombienne sans transfert d'électron entre un donneur et un accepteur qui sont séparés d'une distance $r \leq 10\text{nm}$. Il y a transfert d'énergie entre le donneur et l'accepteur si le spectre d'émission du donneur recouvre une partie du spectre d'excitation/absorption de l'accepteur. La figure 1.14 est un exemple de FRET entre la fluorescéine et la rhodamine.

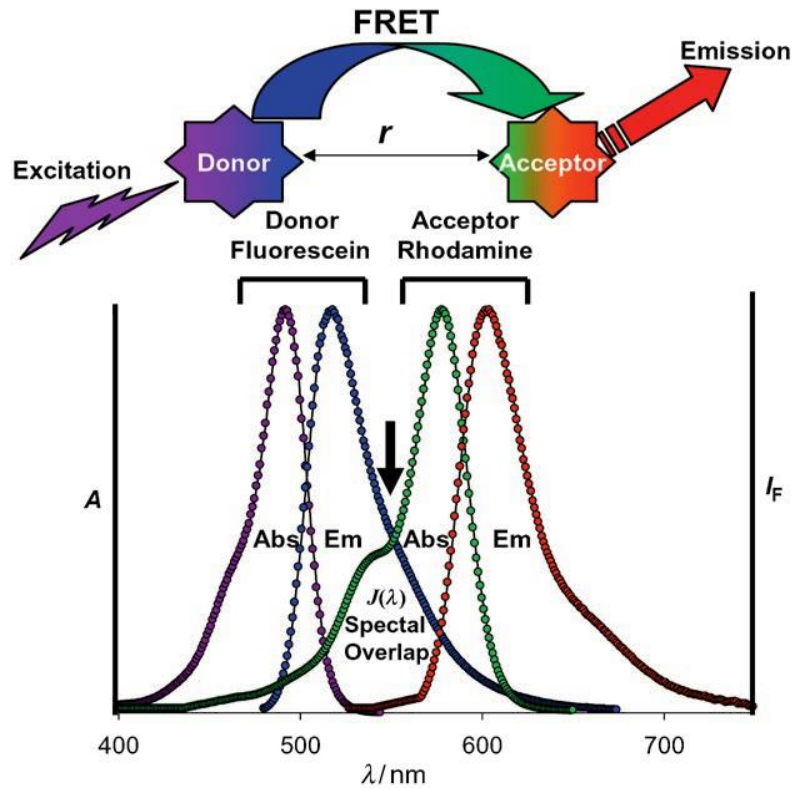


Figure 1.14 : Représentation schématique du FRET entre la fluorescéine (donneur) et la rhodamine (accepteur) séparés d'une distance r . 83

La distance r , le rendement quantique du donneur et le recouvrement ($J(\lambda)$) des spectres sont autant de paramètres qui influencent le taux de FRET, k_{FRET} . Ce dernier est défini par l'équation (1.6) :

$$k_{FRET} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (1.6)$$

Où τ_D est le temps de vie de fluorescence du donneur en l'absence de l'accepteur.

r est la distance donneur-accepteur.

R_0 est la distance de Förster où l'efficacité du FRET est à 50% et $r=R_0$

On peut aussi définir l'efficacité du FRET, η_{FRET} , par l'équation (1.7) :

$$\eta_{FRET} = \frac{k_{FRET}}{\tau_D^{-1} + k_{FRET}} = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6} \quad (1.7)$$

L'équation (1.7) montre que l'efficacité du FRET dépend de la distance donneur-accepteur. Le processus FRET affecte les propriétés optiques du donneur et résulte en une baisse de l'intensité de luminescence I et du temps de vie de fluorescence (τ). On peut ainsi écrire plus simplement l'équation (1.7) en fonction des propriétés optiques du donneur en présence et en l'absence de l'accepteur (équation (1.8)) qui sont mesurables expérimentalement. L'accepteur peut soit atténuer la fluorescence du donneur soit l'éteindre complètement.

$$\eta_{FRET} = 1 - \frac{I_{DA}}{I_D} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D} \quad (1.8)$$

Où I_{DA} est l'intensité de fluorescence du donneur en présence de l'accepteur

I_D est l'intensité de fluorescence du donneur en l'absence de l'accepteur.

τ_{DA} est le temps de vie de fluorescence du donneur en présence de l'accepteur.

τ_D est le temps de vie de fluorescence du donneur en l'absence de l'accepteur.

Les QDs binaires ont été les premiers à être utilisés comme sondes biologiques avec le mécanisme de FRET. Medintz *et al.*⁸⁴ ont utilisés des QDs de CdSe/ZnS fonctionnalisés avec la protéine MBP (maltose-binding protein) qui est un récepteur du maltose en milieu biologique. En présence de maltose, l'intensité de fluorescence du QD diminue et dépend de la quantité de maltose dans le milieu. Xia *et al.*⁸⁵ ont mis en place une sonde de TNT (2,4,6-trinitrotoluène) en présence de QDs de CdSe/ZnS et de nano-bâtonnets d'or qui sont des supprimeurs de luminescence. En l'absence de TNT, les QDs sont attachés aux nano-bâtonnets d'or par l'interaction des ligands et il n'y a pas de fluorescence. En présence de TNT, les QDs sont enlevés de la surface et retrouvent leur fluorescence. Goldman *et al.*⁸⁶ ont fait une étude similaire en remplaçant les nano-bâtonnets d'or par un fluorophore organique. Une sonde FRET a été mise en place pour la détection de l'hormone estradiol par Long *et al.*⁸⁷ en utilisant les QDs comme donneurs et le fluorophore Cy 5.5 comme accepteur. Le couple lanthanide (donneur)-QDs (accepteur) a aussi été étudié et résumé dans la revue de Cardoso Dos Santos *et al.*⁸⁸ Il est surprenant d'avoir autant d'études sur les composés binaires toxiques et une seule sur les QDs d'AgInS₂ malgré sa non-toxicité. Evstigneev *et al.*⁸⁹ ont récemment démontré le mécanisme de FRET en utilisant les QDs d'AgInS₂/ZnS comme donneurs et les QDs CdSe/ZnS comme accepteurs. Pour aller plus loin, on pourrait envisager des études plus poussées similaires à celles faites avec les QDs binaires et plus spécifiquement avec l'AgInS₂ qui présente une meilleure luminescence et un temps de vie plus long que le CIS comme le sera démontré dans les chapitres 2 et 3 suivants.

Chapitre 2 : Les composés Cu-In-S et Cu-In-S-Se

1. État de l'art

1.1. Synthèse en milieu organique

Le composé CuInS₂ est le matériau ternaire le plus étudié sous forme de nanocristaux ; il fut le premier à être synthétisé par Castro *et al.*^{90,91}. Le remplacement du cadmium dans le CdS par le cuivre et l'indium permet d'obtenir des émissions dans le proche infrarouge en modulant la taille et la composition du Cu-In-S. Plus les particules sont riches en Cu et plus l'émission est décalée vers les grandes longueurs d'onde. L'introduction du sélénium pour donner le composé quaternaire Cu-In-S-Se permet d'aller dans l'infrarouge en abaissant le *gap* global du composé. Le tableau 2.1 ci-dessous résume les synthèses les plus prometteuses ainsi que les propriétés optiques des QDs de Cu-In-S, Cu-In-Se et Cu-In-S-Se en milieu organique.

Tableau 2.1 : Résumé des synthèses de CIS, CISe et CISSe en milieu organique.

Méthode	Précurseurs et Solvant	Structure cristalline et morphologie	λ_{em}	PLQY	Ref.
Cu-In-S					
Injection à chaud	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O, In(Ac) ₃ , DMF, 1-thioglycerol, H ₂ S (réaction entre FeS + H ₂ SO ₄), Zn(Ac) ₂ .2H ₂ O	Chalcopryrite, sphérique. CIS : 2.35 nm CIS/ZnS : 3.09 nm	660-700 nm	9-15%	92
	Cu(NO ₃) ₂ , In(Ac) ₃ , S poudre, Zn(Ac) ₂ , OA, TOP, MA	Chalcopryrite, polyédrique. CIS/ZnS : 5-15 nm	650-800 nm	30%	93
	CuI, In(Ac) ₃ , Zn(DDTC) ₂ , Zn(St) ₂ , DDT, OLA, OA, ODE, S poudre, TOP	Chalcopryrite, sphérique. 3 nm	523-619 nm	Jusqu'à 47%	94
Heat-up	CuI, In(Ac) ₃ , Zn(Ac) ₂ , DDT, OLA, ODE	Chalcopryrite, sphérique. CIS/ZnS : 2.68 nm	CIS : 725 nm CIS/ZnS : 675 nm	CIS : 1.3% CIS/ZnS : 65%	95
	CuI, In(Ac) ₃ , DDT, OLA, OA, ODE, 1-octanethiol, Zn(Ac) ₂	Chalcopryrite, pyramidal. ZCIS/ZnS : 4 nm ZCIS/ZnS/ZnS : 7.8 nm	572-537 nm	ZCIS : 30% ZCIS/ZnS : 64% ZCIS/ZnS/ZnS : 77%	96
	CuI, In(Ac) ₃ , DDT, ZnCl ₂	Chalcopryrite, polyédrique. CIS : 2.9 nm CIS/ZnS : 5.4 nm	CIS/ZnS : 520-700 nm	CIS : jusqu'à 5% CIS/ZnS : jusqu'à 81%	97
	Cu(Ac) ₂ , In(Ac) ₃ , SnCl ₂ .2H ₂ O, DDT, ODE, Zn(Ac) ₂	Chalcopryrite, pyramidal. 5 nm	Cu-In-Sn-S : 701-894 nm Cu-In-Sn-S/ZnS : 628-785 nm	Jusqu'à 75%	98
	CuI, In(Ac) ₃ , DDT, ZnSt ₂ , MA, ODE	Chalcopryrite, sphérique. CIS : 2.4 nm. CIS/ZnS : 3.3 nm	CIS : 630-800 nm CIS/ZnS : 570-630 nm	CIS : jusqu'à 8% CIS/ZnS : 65% at 625 nm	99

	CuI, In(Ac) ₃ , ZnSt ₂ , DDT	Chalcopyrite, pyramidal. CIS : jusqu'à 3.3 nm	CIS : 630-780 nm CIS/ZnS : 671 nm. CIS/CdS : 709 nm	CIS : 5.8% CIS/ZnS : 67% CIS/CdS : 86%	100
	CuCl ₂ .2H ₂ O, InCl ₃ .4H ₂ O, Zn(Ac) ₂ , Zn-oleate, DDT, ODE	Chalcopyrite, sphérique. CIS : 2.5 nm CIS/ZnS : 3.5 nm CIS/ZnS/ZnS : 4.3 nm	CIS : 670 nm CIS/ZnS : 576 nm CIS/ZnS/ZnS : 559 nm	CIS : 31.8% CIS/ZnS : 76.4% CIS/ZnS/ZnS : 80%	101
Cu-In-Se					
	CuCl, CuI, InI ₃ , InCl ₃ , (Me ₃ Si) ₂ Se, TOP, OA	Cubique + chalcopyrite, sphérique. 2-6 nm	650-975 nm	25%	102, 103
	CuI, In(Ac) ₃ , DDT, OA, ODE, tTBP-Se, TOP-Se, Zn(St) ₂	Chalcopyrite, sphérique. 2.5-3.5 nm	600-850 nm	CISe : 3-4% CISe/ZnS : 10- 26%	104
Injection à chaud	Cu(acac) ₂ , In(acac) ₃ , DDT, ODE, TBP-Se, Zn-oleate, Zn(EtX) ₂ , TOP, OLA	Chalcopyrite + sphalérite, sphérique. 1-3 nm	650-750 nm	Jusqu'à 40%	32
	LiN(SiMe ₃) ₂ , TOP-Se, CuCl, InCl ₃ , TOP, Zn(Et) ₂	Chalcopyrite CISe : 3-8 nm	750-1100 nm	CISe : 15% CISe/ZnSe : 60%	105
	Cu(Ac) ₂ , In(Ac) ₃ , Zn(Ac) ₂ , ODE, DDT, OLA, Se poudre, S poudre	Chalcopyrite, sphérique. 3 nm	545-850 nm	40-60% après croissance de coquille ZnS	106
<i>Heat-up</i>	CuI, InCl ₃ , Se poudre, TOP, TOOP, HDA, ODE	Chalcopyrite, sphérique. 1.2 – 5.6 nm	838-918 nm	1.9-5%	107
	Sélénourée, CuI, InCl ₃ , TOP, OLA, ODE, DDT, Zn(EtX) ₂ , Di-n-octylamine (DOA), Zn(Ac) ₂	Chalcopyrite Sphérique : 3 nm Polyédrique : 5nm	650-1030 nm	Jusqu'à 50%	108
Cu-In-S-Se					
<i>Heat-up</i>	CuI, In(Ac) ₃ , Se poudre, DDT, OLA, TBP, ODE, Zn(St) ₂	Chalcopyrite, polyédrique CISSe : 2.8-3.4 nm CISSe/ZnS : 3.8 nm	722-830 nm	CISSe : 1.2% CISSe/ZnS : 40.7%	109
Injection à chaud	CuI, In(Ac) ₃ , DDT, Se powder, TOP, OLA	Chalcopyrite ~2.9-6.6 nm	~900-1030 nm	CISSe : jusqu'à 5% CISSe/Cd ou Zn- oleate : jusqu'à 50%	110

Abréviations - DDT : dodécane-thiol, TOP : trioctylphosphine, OLA : oleylamine, MA : acide myristique, St: stearate, Ac : acetate, OA : acide oléique, ODE : octadécène, DMF : diméthyl formamide, EtX : ethylxanthate, HDA : hexadécylamine, TBP : tributylphosphine, TOOP : trioctylphosphite, acac : acétylacétionate.

La synthèse des QDs est constituée de deux étapes : la synthèse des QDs cœurs émissifs suivie de la synthèse d'une coquille inorganique qui sert à protéger le cœur et à éliminer les défauts de surface.

1.1.1. Synthèse des QDs cœurs

La méthode d'injection à chaud est utilisée lorsque le précurseur de soufre est très réactif (H_2S , S poudre dissout dans l'oleylamine). L'injection se fait à $T \leq 180^\circ\text{C}$ dans un mélange contenant les précurseurs métalliques dissous dans le solvant pour favoriser la nucléation rapide. La température du milieu réactionnel est ensuite élevée rapidement à $T \geq 210^\circ\text{C}$ pour faire croître les noyaux. Les QDs sont monodisperses avec une morphologie bien définie. Cependant, la méthode d'injection à chaud donne des PLQY inférieurs à ceux de la méthode du « *heat-up* ». Cette dernière utilise des précurseurs moins réactifs et il est nécessaire de chauffer le milieu à au moins 210°C pour débiter la nucléation par décomposition des complexes métalliques formés entre le DDT et les précurseurs de Cu et In, suivi de la croissance des QDs à 230°C . Le DDT sert aussi de ligand qui passive mieux les défauts de surface et la température de synthèse plus élevée diminue les défauts intrinsèques dans les QDs. Les synthèses de QDs cœurs de CIS permettent d'atteindre des émissions jusqu'à 800 nm.

1.1.2. Synthèse de cœur/coquille de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$

On poursuit ensuite avec la croissance d'une coquille de ZnS par injection à chaud des précurseurs à $T \geq 230^\circ\text{C}$ sans purification préalable de la solution de QDs cœurs.

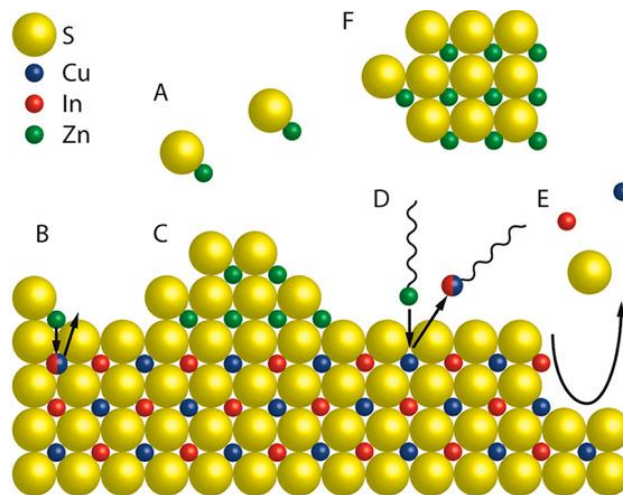


Figure 2.1 : A. Formation homogène de monomères de ZnS dans le milieu. B. Les ions Zn^{2+} des monomères adsorbés à la surface du cœur diffusent à l'intérieur, formant un alliage. C. Croissance hétéroépitaxiale du ZnS . D. Échange de cations entre le Zn^{2+} en solution et le Cu^+ et In^{3+} à la surface du cœur, entraînant la diminution de la taille des QDs. E. Destruction des QD cœurs sous l'effet des précurseurs de coquille. F. Formation des monomères de ZnS en solution.¹¹¹

L'émission se décale très souvent vers les faibles longueurs d'onde et on perd l'émission proche infrarouge. La figure 2.1 illustre les possibles mécanismes de croissance de ZnS sur les QDs cœur de CuInS₂. Les monomères de ZnS se forment d'abord en solution (A) avant de se déposer à la surface du cœur. Lors du dépôt de ces monomères, les ions Zn²⁺ peuvent diffuser à l'intérieur du cœur et former un alliage de Zn-Cu-In-S (B) en surface. Les monomères de ZnS peuvent se déposer sur le QD de manière hétéro-épitaxiale (C) sans formation d'alliage. Les ions Zn²⁺ en solution peuvent substituer les ions Cu⁺ et/ou In³⁺ en surface (D). Les précurseurs de coquille, en particulier les carboxylates, peuvent corroder la surface des QDs cœur (E). Il a été démontré que l'acide acétique ou l'acétate de zinc pouvait provoquer la corrosion des QDs cœur d'InP^{112,113} et de ZCIS¹¹⁴ lors de la croissance de la coquille. Ce phénomène, appelé « *etching* », est le résultat de l'échange de cations Cu⁺ et In³⁺ par le Zn²⁺ qui est accentué lorsque le précurseur de zinc est très réactif. Ceci résulte en un rétrécissement des QDs cœur émissifs et un décalage vers le bleu de l'émission.

L'introduction du sélénium dans le cœur permet d'accéder aux émissions dans le proche infrarouge. En effet, comme le montre la figure 2.2, le *gap* du matériau massif CuInSe₂ est inférieur à celui du CuInS₂. En changeant la quantité de Se ou de S dans le composé quaternaire Cu-In-S-Se, on fait varier le *gap* entre 1.04 eV et 1.53 eV. Ceci est vrai pour les QDs.

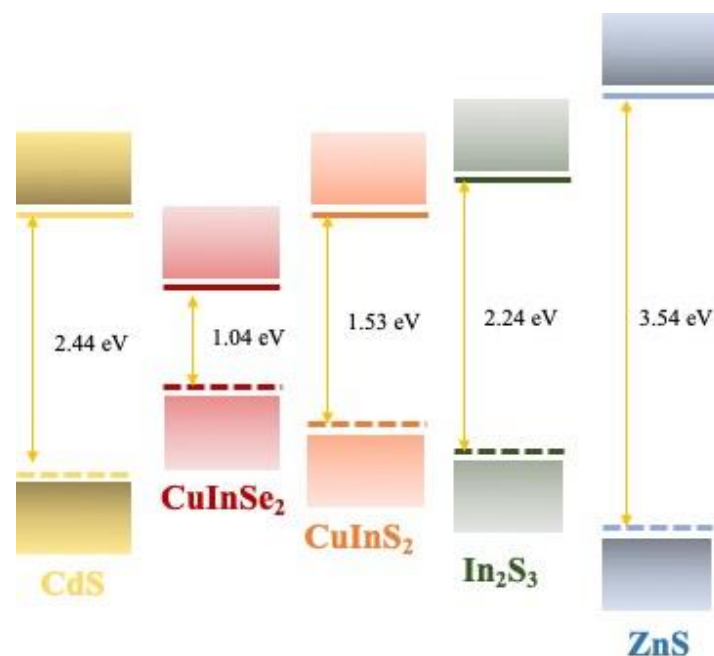


Figure 2.2 : Comparaison des gaps de différents composés.

1.2. Synthèse en milieu aqueux

Afin de s'affranchir des contraintes liées au transfert des particules dans l'eau, il est possible de synthétiser les QDs de CIS directement dans l'eau. Le tableau 2.2 résume les différentes méthodes de synthèse du CIS et du CISe.

Tableau 2.2 : Résumé des synthèses de CIS et de CISe en milieu aqueux

Méthode	Précurseurs et Solvant	Structure cristalline et morphologie	λ_{em}	PLQY	Ref.
Cu-In-S					
<i>Heat-up</i>	CuCl ₂ .2H ₂ O, InCl ₃ .4H ₂ O, GSH, Na-citrate, Na ₂ S, Zn(Ac) ₂ , thiourée. 20mL H₂O 95°C, 40 min, pH= 5.5.	Chalcopyrite. CIS : 2.1 nm CIS/ZnS : 3.8 nm	543-625nm	38% (Cu : In= 1 :4 et coquille ZnS)	115
	CuCl ₂ .2H ₂ O, InCl ₃ .4H ₂ O, GSH, Na ₂ S, Zn(Ac) ₂ , thiourée, 125mL H₂O, 100°C, 4h, pH =8.5 (core)	Chalcopyrite, sphérique.	CIS : 777 nm (Cu : In=1 : 4) CIS/ZnS : 700-777 nm	CIS : 4.5% CIS/ZnS :15.9%	116
Hydrothermale	CuCl ₂ .2H ₂ O, InCl ₃ .4H ₂ O, MPA, NaOH, thiourée 10.5 mL H₂O, 150°C, 23h, pH=11.3	Chalcopyrite. 2-4 nm	660 nm	3.3%	117
	CuCl ₂ .2H ₂ O, InCl ₃ .4H ₂ O, GSH, thiourée, Zn(Ac) ₂ , ZnCl ₂ , Na-citrate, Na ₂ S 150°C, 23h, pH=11.3	ZCIS : 4.6-5.5 nm	475-672 nm	35% pour Cu : In : Zn = 1 : 2 : 5 (600 nm)	118
	In(NO ₃) ₂ .5H ₂ O, Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O, GSH, Na ₂ S 100°C, 6-20h, pH=8	Chalcopyrite, sphérique + polyédrique. 3.69, 7.01, 13.59 nm (6h, 8h, 10h)	550 nm + 700 nm	14% (Cu : In= 1 : 4)	119
Micro-onde	Cu(NO ₃) ₂ , InCl ₃ .4H ₂ O, GSH, Na ₂ S, Zn(Ac) ₂ , NaOH 19.2 mL H₂O, 100°C, 5min, pH=8.5	Chalcopyrite CIS : 2.8 nm. CIS/ZnS : 3.3nm	550-680 nm	24% for Cu : In = 1 :4 (600 nm)	-
Cu-In-Se					
Hydrothermale	In(OH) ₃ , CuCl ₂ , TGA, NaHSe (Se + NaBH ₄), NH ₄ OH, H ₂ O	Chalcopyrite, sphérique. CISe : 3.6 nm CISe/ZnS : 3.9 nm	612-686 nm	11.6-23.3%	120

A ce jour, il n'existe aucune synthèse aqueuse de CISSe car les précurseurs de sélénium sont trop réactifs par rapport aux précurseurs de soufre. Les synthèses aqueuses peuvent se faire à pression ambiante, soit par le « *heat-up* » ou par micro-onde. La synthèse en micro-onde permet d'accélérer la cinétique réactionnelle car les molécules d'eau absorbent fortement les radiations micro-ondes. On chauffe le milieu « de l'intérieur » contrairement au chauffage classique d'un bain d'huile ou d'un chauffe-ballon. Alors qu'on est limité à 100°C dans ces 2 méthodes de

synthèse, la voie hydrothermale permet d'accéder à des températures supérieures à 100°C en travaillant à haute pression.

Contrairement aux synthèses en milieu organique, le milieu aqueux permet d'utiliser des molécules biocompatibles comme ligands pour stabiliser les QDs. En général le ligand utilisé a une extrémité thiol et l'autre acide carboxylique. La figure 2.3 montre 3 exemples de ligands biocompatibles qui sont utilisés en synthèse aqueuse. Le GSH, la cystéine et la pénicillamine sont des zwitterions à pH supérieur à 9.2, 10.3 et 10.5 respectivement. La synthèse aqueuse est plus facile à réaliser mais la réactivité des précurseurs est plus difficilement modulable car les précurseurs sont sous forme d'ions dans l'eau. Il est fréquent d'ajouter le ligand thiol et des acides carboxyliques pour moduler la réactivité des ions Cu^+ et In^{3+} . Une fois déprotonée, la fonction thiolate (R-S^-) se lie préférentiellement au Cu^+ alors que les carboxylates se lient à l' In^{3+} . L'acide citrique ou le citrate de sodium sont ajoutés pour réduire la réactivité des ions In^{3+} en solution en formant un complexe de citrate d'In moins réactif. (Théorie HSAB décrite dans le chapitre 1).

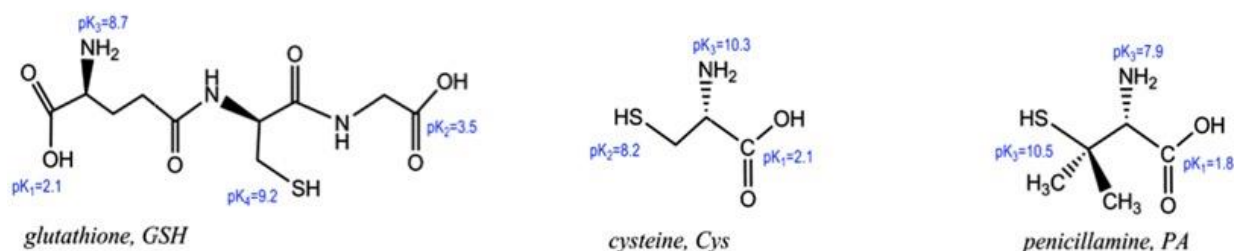


Figure 2.3 : Exemples de ligands biocompatibles utilisés en synthèse aqueuse des QDs.¹²¹

Malgré la croissance de la coquille de ZnS, le PLQY des QDs reste moins élevé en milieu aqueux. La température de synthèse étant limitée à 100°C, les QDs cœur sont moins cristallins avec un nombre de défauts plus important que dans la synthèse organique haute température. De plus, la croissance d'une coquille épaisse et cristalline de ZnS n'est pas faisable à 100°C. On constate souvent que les propriétés photophysiques optimales sont obtenues lorsque le rapport des précurseurs de Cu : In est de 1 : 4. La synthèse hydrothermale est une exception avec un PLQY maximal pour des rapports de Cu : In variables. La figure 2.4 résume les paramètres qui affectent l'émission et le PLQY, la taille des QDs étant le paramètre le plus évident. La composition joue un rôle dans le nombre de défauts intrinsèques qui contribuent à la luminescence des QDs ternaires. Il est possible qu'il existe un nombre optimal de défauts qui optimisent les propriétés optiques de ces composés. Le rapport Cu : In = 1 : 4 pourrait générer

ce nombre optimal de défauts cristallins, ce qui expliquerait le PLQY maximal dans ces conditions de synthèse. La passivation des défauts de surface (liaisons pendantes, lacunes) par une coquille de ZnS réduit le nombre de chemins de recombinaison non-radiatifs entraînant une augmentation du PLQY des QDs cœur.

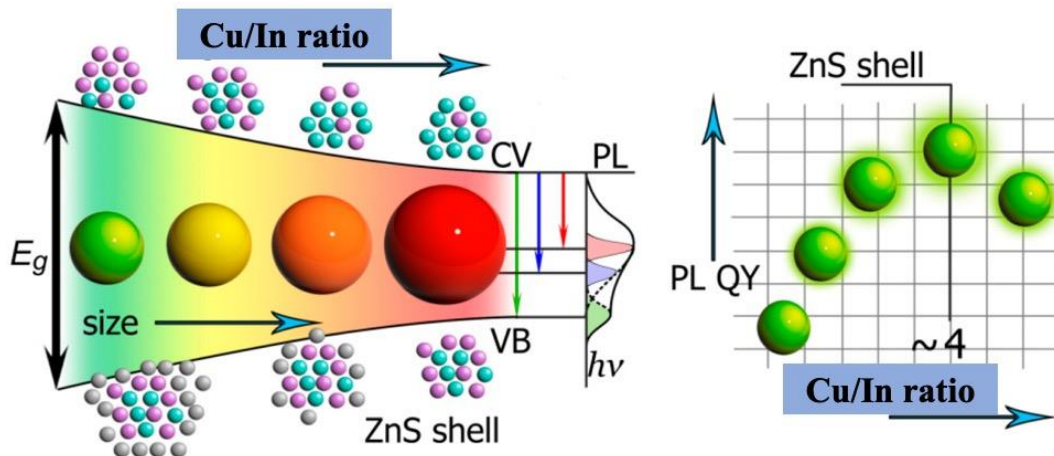


Figure 2.4 : A droite - Influence de la taille, la composition des QDs et l'effet de la coquille de ZnS sur λ_{em} .
A gauche - Le PLQY maximal est obtenu lorsque le rapport des précurseurs de Cu : In = 1 : 4. 122

2. Synthèse organique de Cu-In-S-Se par injection à chaud

On a fait le choix d'étudier ce composé en milieu organique car on peut couvrir une large gamme de longueur d'onde dans le visible et l'infrarouge. En adaptant la synthèse de McDaniel *et al.*,¹¹⁰ on a pu atteindre 950 nm après la croissance d'une coquille de ZnS. On a ensuite transféré les particules dans l'eau, non sans difficultés. La synthèse est constituée de 2 étapes et résumée sur la figure 2.5.

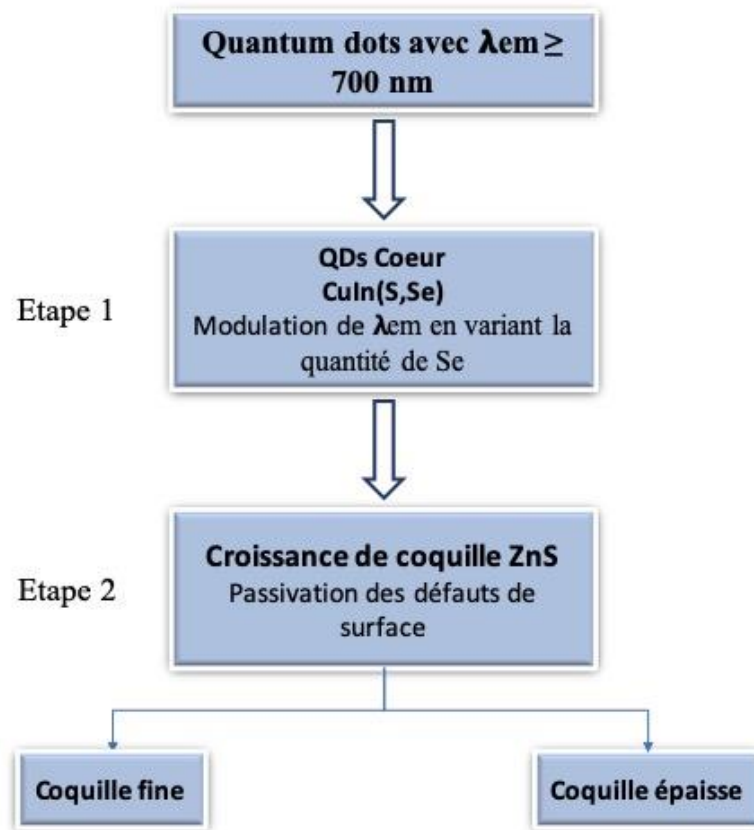


Figure 2.5 : Schéma de la synthèse organique de Cu-In-S-Se/ZnS.

2.1. Synthèse organique des QDs cœur Cu-In-S-Se

1 mmol de CuI, 1 mmol d'In(Ac)₃, 5 ml de DDT et 1 ml d'OLA sont mélangés dans un ballon tricol, sous agitation pendant 1h à 110°C pour éliminer toute trace d'oxygène et dissoudre les précurseurs métalliques et former le réactif moléculaire schématisé sur la figure 2.6 ci-dessous :

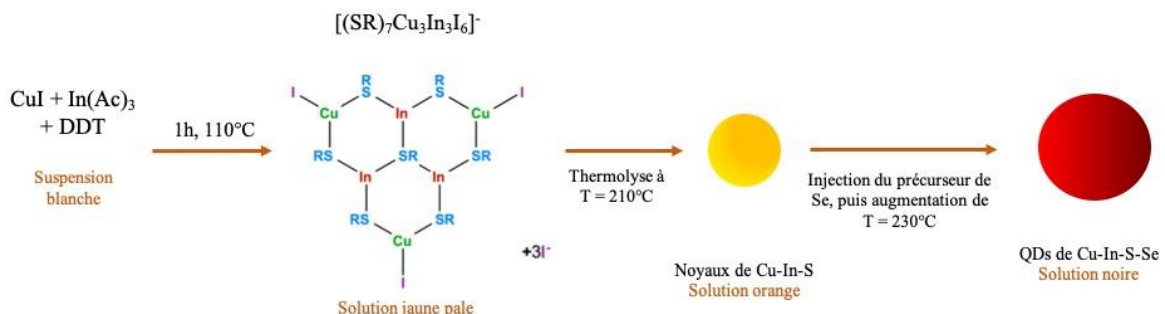


Figure 2.6 : Représentation schématique de la synthèse des QDs cœur de Cu-In-S-Se avec le complexe intermédiaire qui se répète plusieurs fois et dont la structure est proposée par Gromova *et al.* 123

La solution jaune transparente qui en résulte est ensuite chauffée à 210°C sous argon avec une rampe de température de 20°C/min pour décomposer le réactif moléculaire qui génère les noyaux de CuInS₂ stabilisés par le DDT. La solution vire à l'orange. On injecte ensuite le précurseur de Se à 210°C pendant 10 min et on laisse réagir 10 min de plus pour former les noyaux de Cu-In-S-Se. Ensuite, la température est élevée à 230°C pour faire croître les particules de Cu-In-S-Se pendant 10 min.

Le rapport de Cu : In = 1 a été choisi afin que l'émission soit dans le proche infrarouge. De plus, selon McDaniel *et al.*¹¹⁰, le temps de croissance de 10 min permettrait d'obtenir des particules de taille ~3.5 nm indépendamment de la quantité de Se. On s'attend aussi à avoir la composition finale CuInSeS pour des QDs cœur lorsque 2 mmol de Se sont injectés. On a étudié l'influence de différentes quantités de Se sur les propriétés optiques des QDs. Le tableau 2.3 résume les volumes de solvants utilisés pour les différentes quantités de Se afin de dissoudre tout le sélénium.

Tableau 2.3 : Quantité et volume injectés du précurseur de Se.

Quantité de Se à injecter	Volume de DDT (ml)	Volume d'OLA (ml)	Volume total de solution (ml)
1 mmol	0.25	0.75	1
1.5 mmol	0.375	1.125	1.5
2 mmol	0.5	1.5	2

2.2. Passivation de la surface par croissance de coquille ZnS

2.2.1. Coquille fine

La solution de précurseurs de coquille, contenant 1 mmol de Zn(St)₂, 5 ml d'ODE, 2.5 ml d'OA et 2.5 ml de DDT est préparée le jour de la synthèse pour éviter la solidification de celle-ci. Cette suspension blanche est injectée à 230°C pendant 2.5h dans une solution de 1 ml de QDs cœurs dilués dans 9 ml d'ODE. Cette synthèse a été faite sur 2 types de QDs cœur (1 mmol et 2 mmol Se).

2.2.2. Coquille épaisse

Deux solutions, S₁ et S₂, sont préparées et injectées l'une après l'autre dans la solution de QDs cœur. S₁ (2 mmol de Zn(Ac)₂ + 16 ml d'ODE + 4 ml d'OLA) est injectée pendant 3h dans la

solution de QDs cœurs à 210°C et S₂ (2 mmol de Zn(St)₂ + 10 ml ODE + 5 ml OA + 5 ml de DDT) est injectée dans la solution de QDs cœur/coquille fine à 230°C pendant 3h.

3. Résultats de la synthèse organique des QDs

3.1. QDs cœur de Cu-In-S-Se

3.1.1. Propriétés photophysiques

La variation de la quantité de Se dans les QDs cœur permet de varier le *gap* du composé ternaire Cu-In-S-Se entre celui du CuInS₂ et CuInSe₂. La figure 2.7 montre les spectres d'absorption (a) et d'émission (b) des QDs cœur. On constate l'apparition d'un épaulement à ~750 nm et ~800 nm dans les spectres d'absorption des QDs synthétisés avec 1.5 mmol et 2 mmol de Se respectivement. Aucun épaulement n'est visible dans le cas des QDs obtenus avec 1 mmol de Se. L'élargissement des pics excitoniques est lié aux défauts intragap qui masquent l'absorption excitonique et son apparition dépend du nombre de niveaux d'énergie intragap. Il est possible que l'absence de l'épaulement dans le cas des QDs cœur synthétisés avec 1 mmol de Se soit le résultat d'un plus grand nombre de défauts intrinsèques. Les spectres de PL obtenus à une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{ex} = 450$ nm se décale de 714 nm à 945 nm avec l'augmentation de Se. Le décalage de l'épaulement dans les spectres d'absorption ainsi que celui de λ_{em} vers les grandes longueurs d'onde est une indication de la diminution du *gap* des QDs lorsqu'ils sont enrichis en Se. Le décalage de Stokes élevé et les spectres de PL larges tendent à confirmer la présence des défauts émissifs dans ces QDs. Le spectre asymétrique des QDs cœur (1 mmol de Se) au-delà de 750 nm est attribué à la présence de gros QDs qui émettent entre 750-850 nm.

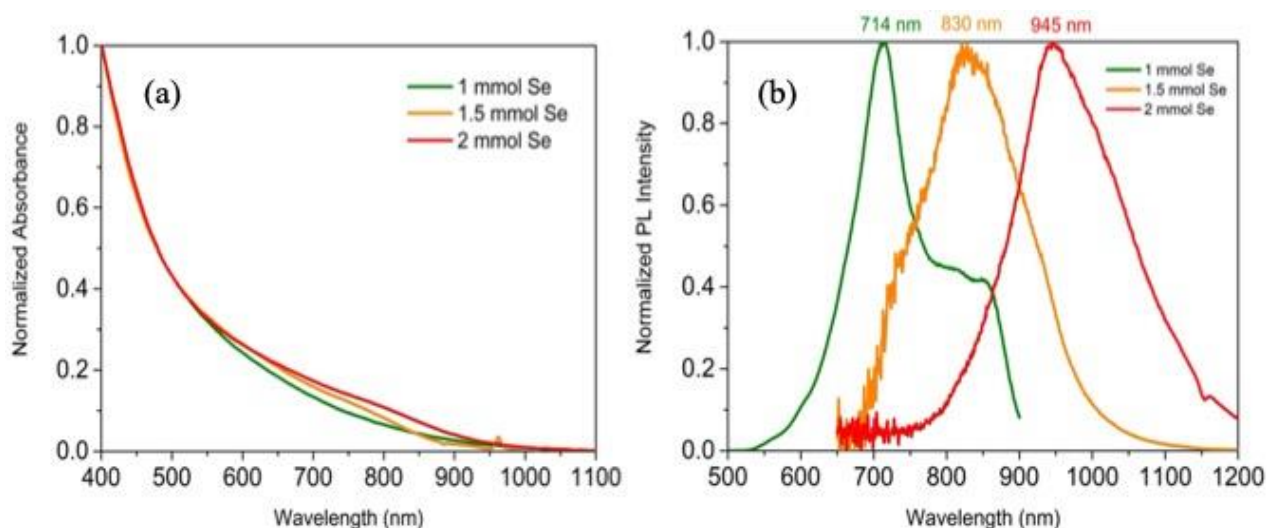


Figure 2.7 : (a) Spectres d'absorption et (b) d'émission des QDs cœur de Cu-In-S-Se synthétisés avec 1, 1.5 et 2 mmol de Se.

3.1.2. Propriétés structurales

La diffraction des rayons X (DRX) sur les QDs cœur (1 mmol et 2 mmol de Se) révèle que les particules sont nanométriques du fait de la largeur des pics de diffractions. Les diffractogrammes des 2 types de QDs cœur (figure 2.8) sont identiques et les pics de diffraction se situent entre ceux des références du CuInS₂ (ICDD : 00-038-0777) et CuInSe₂ (ICDD : 00-040-1487), tous deux ayant la structure chalcopyrite. Il est possible d'estimer la taille des cristallites par l'équation de Scherrer (équation (2.1)) :

$$a = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.1)$$

Où a est la taille des cristallites,

K est le facteur de forme et dépend de la géométrie des particules. Ici, K est pris à 0.9 pour des particules sphériques,

λ est la longueur d'onde du rayon X. (0.15406 nm pour Cu α),

β est la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction après la correction de l'élargissement des pics due à l'équipement de mesure en radians,

θ est l'angle de diffraction en radians.

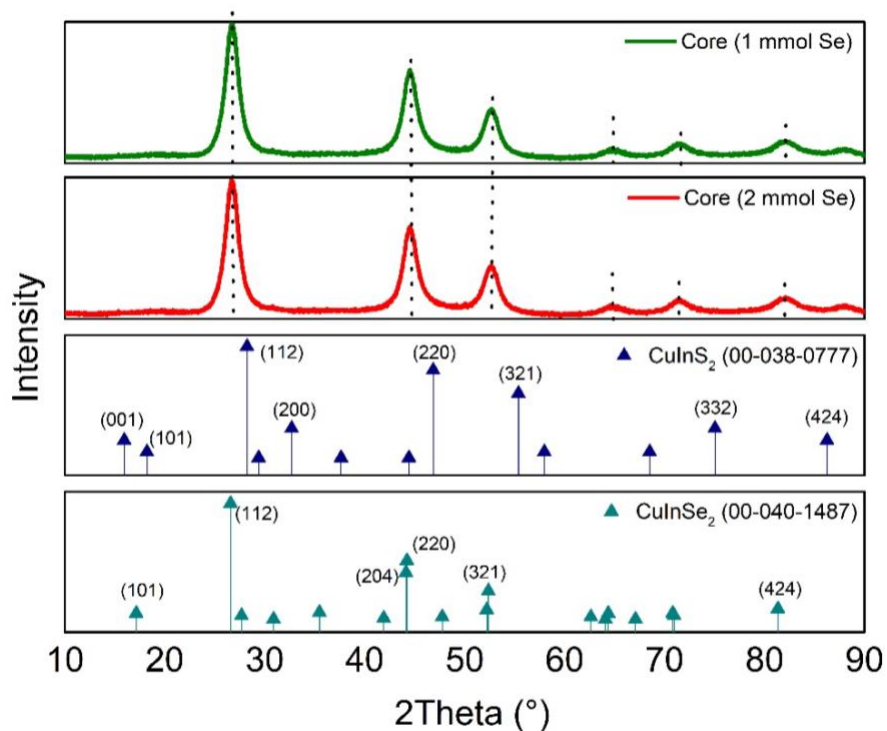


Figure 2.8 : Diffractogrammes des QDs cœur synthétisés avec 1 mmol et 2 mmol de Se.

Le tableau 2.4 ci-dessous résume les calculs faits avec la formule de Scherrer et à partir des 3 premiers pics de diffraction pour estimer la taille des QDs cœur obtenus avec 1 mmol de Se. La taille moyenne déterminée à partir des 3 positions est de 4.7 nm. De même, la taille moyenne des QDs cœur (2 mmol de Se) a été estimée à 4.9 nm avec l'équation de Scherrer. La taille des QDs est quasi-indépendante de la quantité de Se.

 Tableau 2.4 : Valeurs de 2θ et β utilisées pour estimer la taille des QDs cœur (1 mmol Se).

Position du pic ($2\theta^\circ$)	$\beta_{\text{pic}} (^\circ)$	$\beta_{\text{equip.}} (^\circ)$	$\beta_{\text{calc.}} = \beta_{\text{pic}} - \beta_{\text{equip.}}$ ($^\circ$)	a (nm)
26.6	1.6	0.06	1.54	5
44.2	1.6	0.06	1.54	4.8
52.6	1.7	0.07	1.63	4.2

3.2. QDs cœur/coquille fine de Cu-In-S-Se/ZnS

3.2.1. Propriétés photophysiques

On a poursuivi avec la croissance d'une coquille fine sur les QDs cœur (1 mmol et 2 mmol de Se). On constate une augmentation de l'intensité de PL (figure 2.9) après la croissance de la coquille de ZnS sans décalage de λ_{em} vers le bleu et ce pour les 2 types de QDs cœur étudiés. Ceci implique qu'on a bien passivé les défauts de surface et que le ZnS se dépose de manière hétéroépitaxiale sur la surface du cœur sans diffusion de Zn^{2+} à l'intérieur du cœur. L'intensité de PL est plus élevée dans le cas de QDs cœur émettant à 714 nm qu'à 945 nm. Le soufre et le sélénium ayant des tailles différentes, ceci induit une plus grande déformation des tétraèdres de la structure chalcopyrite, provoquant l'apparition d'un plus grand nombre de défauts pour les composés de Cu-In-S-Se riches en sélénium. Plus le nombre de défauts est élevé et plus le nombre de chemins de recombinaison non-radiatives est élevé, abaissant ainsi la luminescence.

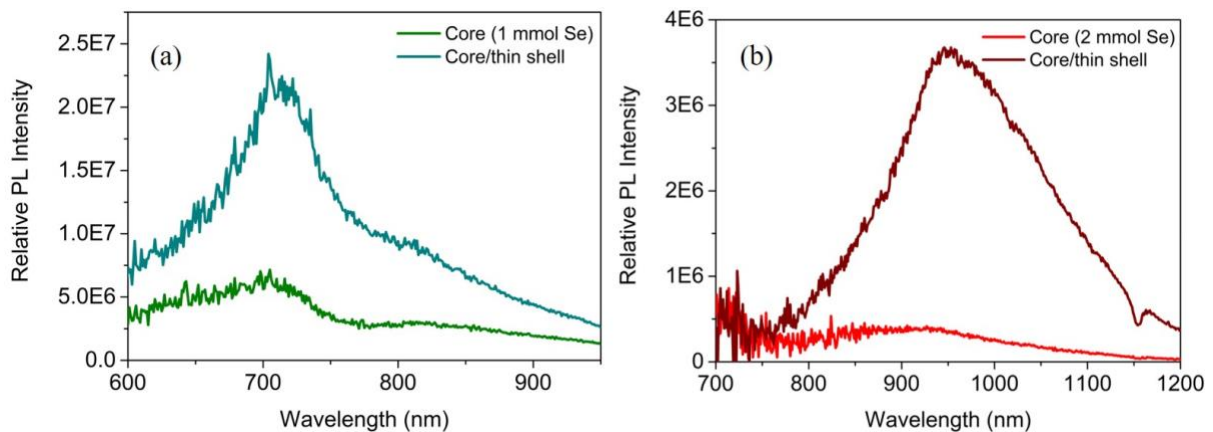


Figure 2.9 : Spectres de PL des QDs avant et après passivation avec une coquille de ZnS en partant de (a) 1 mmol de Se et (b) 2 mmol de Se dans le cœur.

3.2.2. Propriétés structurales et composition

La croissance de la coquille est confirmée par DRX. En effet, après la croissance du ZnS, on constate un léger décalage des pics de diffraction vers les grands angles visibles sur les diffractogrammes de la figure 2.10. Le ZnS ayant des paramètres de maille plus petits que ceux du Cu-In-S-Se, les pics de diffraction du ZnS cubique (ICDD : 04-003-6940) sont décalés vers les grands angles. Ainsi, le décalage des pics de diffraction des QDs cœur/coquille fine s'explique par la présence du ZnS cristallin. Cependant, après la croissance de la coquille, les pics de diffraction sont élargis notamment dans le cas de l'échantillon préparé avec 1 mmol de Se, indiquant une diminution de la taille des particules. Les valeurs déterminées à l'aide de

l'équation de Scherrer sont rapportées dans le tableau 2.5. Or, on ne constate pas de décalage des émissions vers le bleu après la croissance du ZnS.

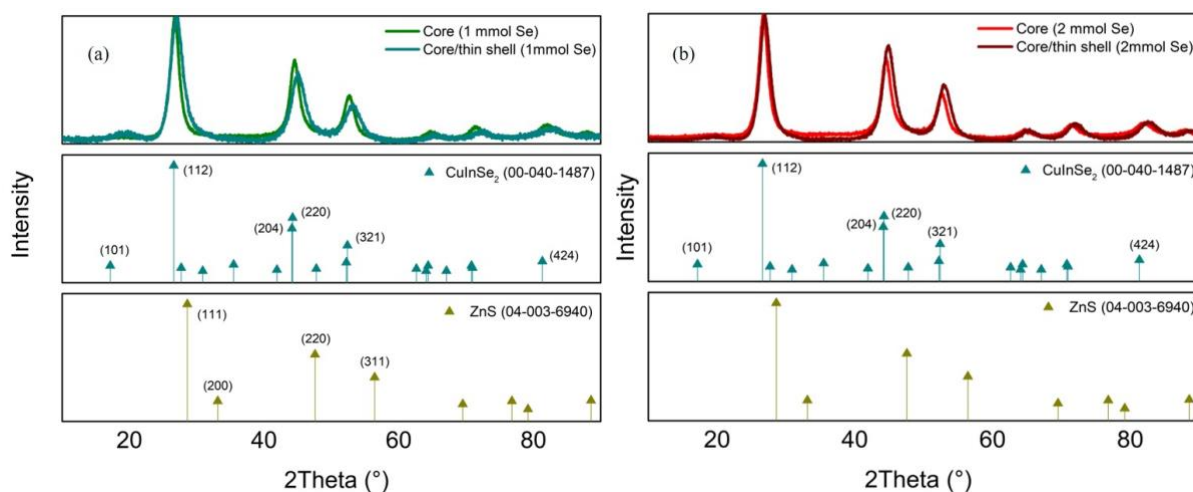


Figure 2.10 : Diffractogrammes des QDs avant et après passivation avec la coquille fine de ZnS montrant le léger décalage vers les grands angles après la croissance de ZnS et ce quel que soit les QDs cœur de départ.

Tableau 2.5 : Taille des QDs estimée par l'équation de Scherrer.

Particules		Taille (nm) déterminée par Scherrer
1 mmol Se	Cœur	4.7
	Cœur/coquille fine	3.9
2 mmol Se	Cœur	4.9
	Cœur/coquille fine	4.5

Afin de confirmer la présence de la coquille de ZnS, l'analyse élémentaire par EDX a été faite sur les QDs cœur et cœur/coquille fine purifiés par un mélange de chloroforme/méthanol et acétone. Les résultats, résumés dans le tableau 2.6, confirme bien la présence de sélénium dans les 2 types de QDs cœur. L'analyse EDX révèle que les QDs cœur (1 mmol Se) ont la composition finale **CuInS_{2.6}Se_{0.4}** et les QDs cœur (2 mmol Se) ont la composition finale **CuInS_{1.7}Se**. Les QDs cœur synthétisés contiennent plus de soufre que prévu par la synthèse de référence.¹¹⁰ Il y a 2.5 fois plus de sélénium dans les QDs cœur (2 mmol Se).

Lorsque l'on fait croître la coquille fine, on retrouve du zinc dans les QDs cœur/coquille avec un rapport de **Cu : In : S : Se : Zn = 1 : 1.2 : 3.9 : 0.35 : 1.2** dans les QDs cœur/coquille fine (1 mmol Se) et un rapport de **Cu : In : S : Se : Zn = 1 : 1.0 : 1.9 : 1.3 : 1.2** dans les QDs

cœur/coquille fine (**2 mmol Se**). Les rapports de Cu : In et Zn : Cu sont constants et proches de 1 dans les 2 types de QDs cœur/coquille. La présence de l'iode provient du précurseur du cuivre, CuI. Les précurseurs de coquille sont injectés dans les solutions de QDs cœur sans purification préalable de ces derniers. Gromova et al.¹²³ ont proposé la formation du réactif moléculaire [(SR)₇Cu₃In₃I₆]- dans lequel les atomes d'iode sont liés au cuivre. Ce réactif moléculaire se décompose pour donner les QDs de CuInS₂. Lors de la synthèse de la coquille, les atomes d'iode se trouve en solution. Ces derniers pourraient agir comme ligands de surface en se liant aux atomes de Zn de la coquille de ZnS, les rendant difficile à éliminer malgré plusieurs cycles de purification.

Tableau 2.6 : Composition des QDs cœur et cœur/coquille fine obtenue par analyse EDX.

% atomique		Cu	In	S	Se	Zn	I
1 mmol Se	Cœur	19.4 ±2	22.3 ±0.6	49.8 ±1	8.5 ±1	-	-
	Coquille fine	12.6 ±2	15.1 ±1	47.8 ±3	4.4 ±2	15.7 ±0.9	4.3 ±0.4
2 mmol Se	Cœur	21.3 ±1	23.3 ±0.6	35.9 ±2	19.5 ±3	-	-
	Coquille fine	15 ±0.3	15.7 ±0.9	29.1 ±2	19.6 ±3	17.4 ±0.6	3.2 ±0.2

3.3. QDs cœur/coquille épaisse

3.3.1. Propriétés photophysiques

La croissance de la coquille épaisse (core + S₁ + S₂) a été réalisée sur les QDs cœur synthétisés avec 2 mmol de Se. L'intérêt d'une coquille épaisse est d'apporter une meilleure passivation de la surface des QDs et de conférer une plus grande stabilité à la photo-dégradation ou la dégradation chimique.

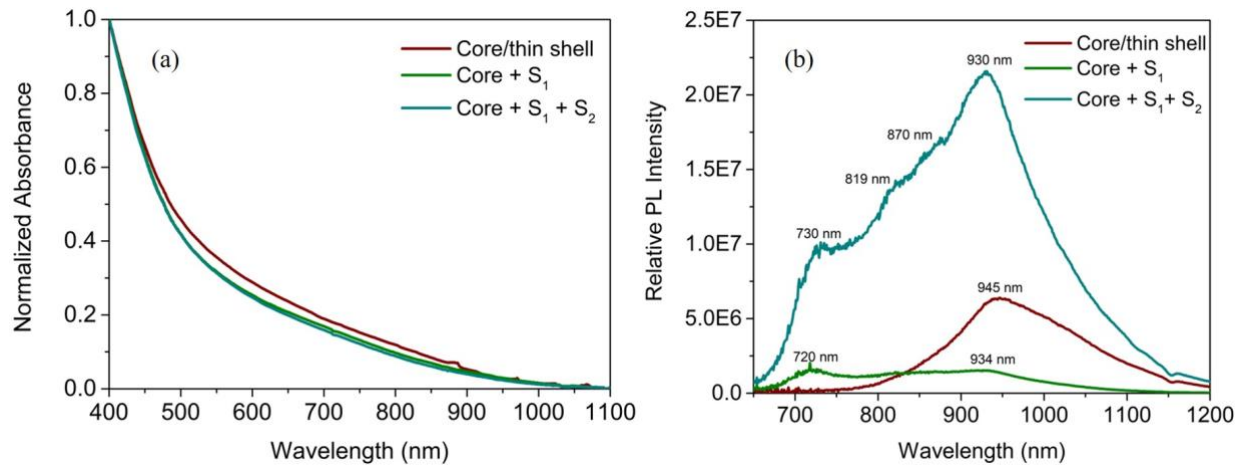


Figure 2.11 : Spectres (a) d'absorption et (b) d'émission après croissance de différents types de coquilles.

Comme le montre la figure 2.11, il n'y a pas de changement significatif dans l'absorption des différents QDs cœur/coquille. Toutefois, on constate une augmentation de l'intensité de PL d'un facteur 2.5 entre la coquille fine et la coquille épaisse, accompagnée d'un décalage du maximum d'émission de 15 nm vers les petites longueurs d'onde quand on passe de la coquille fine à la coquille épaisse. L'étape intermédiaire où l'on injecte la solution S_1 contenant uniquement de l'acétate de zinc (sans source de soufre) influence très peu l'intensité de PL. Cependant, lors de cette étape, d'autres longueurs d'onde d'émission apparaissent à **720 nm**, **930 nm** et **une bande large entre 750 et 900 nm**. L'injection de la solution S_2 fait augmenter la PL à chaque longueur d'onde. On peut distinguer 4 émissions sur le spectre de PL du cœur/coquille épaisse (en bleu) à **730 nm**, **819 nm**, **870 nm** et **930 nm**. L'acétate de zinc peut provoquer le phénomène de « *etching* » pendant la croissance de la coquille. Ceci résulte en un rétrécissement des QDs cœur émissifs et un décalage vers le bleu de l'émission. L'acétate de zinc étant très réactif à haute température, il devient difficile de contrôler le « *etching* » identique sur chaque QD cœur. Ceci résulte en une certaine polydispersité en taille qui pourrait être à l'origine de l'apparition de plusieurs pics d'émission. Le mélange des solutions S_1 et S_2 favoriserait la croissance d'une coquille épaisse qui passive mieux les défauts de surface, expliquant l'augmentation plus importante de la PL qu'avec la coquille fine.

3.3.2. Structure et morphologie des particules

La DRX montre qu'on a bien la phase chalcopyrite avant et après la synthèse de la coquille (Figure 2.12). On constate aussi le léger décalage des pics de diffraction vers les grands angles, attestant de la présence du ZnS cristallin. Toutefois, tout comme avec la synthèse de la coquille fine, on constate un léger élargissement des pics de diffraction.

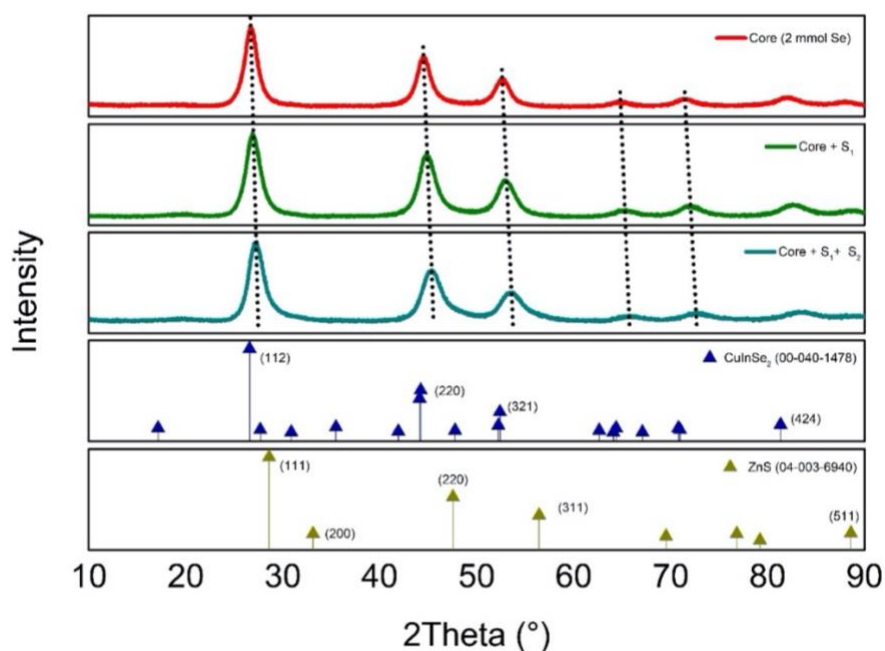


Figure 2.12 : Diffractogrammes des QDs cœur de départ (en rouge), des QDs après injection de la solution S₁ (en vert) et les QDs cœur-coquille épaisse (en bleu) avec le décalage vers les grands angles en pointillé.

Afin de confirmer cette diminution en taille après la synthèse de la coquille, l'imagerie par microscopie électronique à transmission (MET) a été faite sur les QDs cœur (2 mmol Se) et les QDs cœur/coquille épaisse. Les images au MET de la figure 2.13 montrent que les QDs cœur sont pyramidaux et présentent une bonne cristallinité et une faible polydispersité ((a) et (b)), avec une taille moyenne de 6.5 nm. Les QDs cœur/coquille épaisse sont quant à eux polydisperses ((c) et (d)) avec une taille moyenne de 5.3 nm. Cette polydispersité expliquerait l'apparition des différentes longueurs d'onde sur les spectres d'émission des QDs cœur/coquille épaisse.

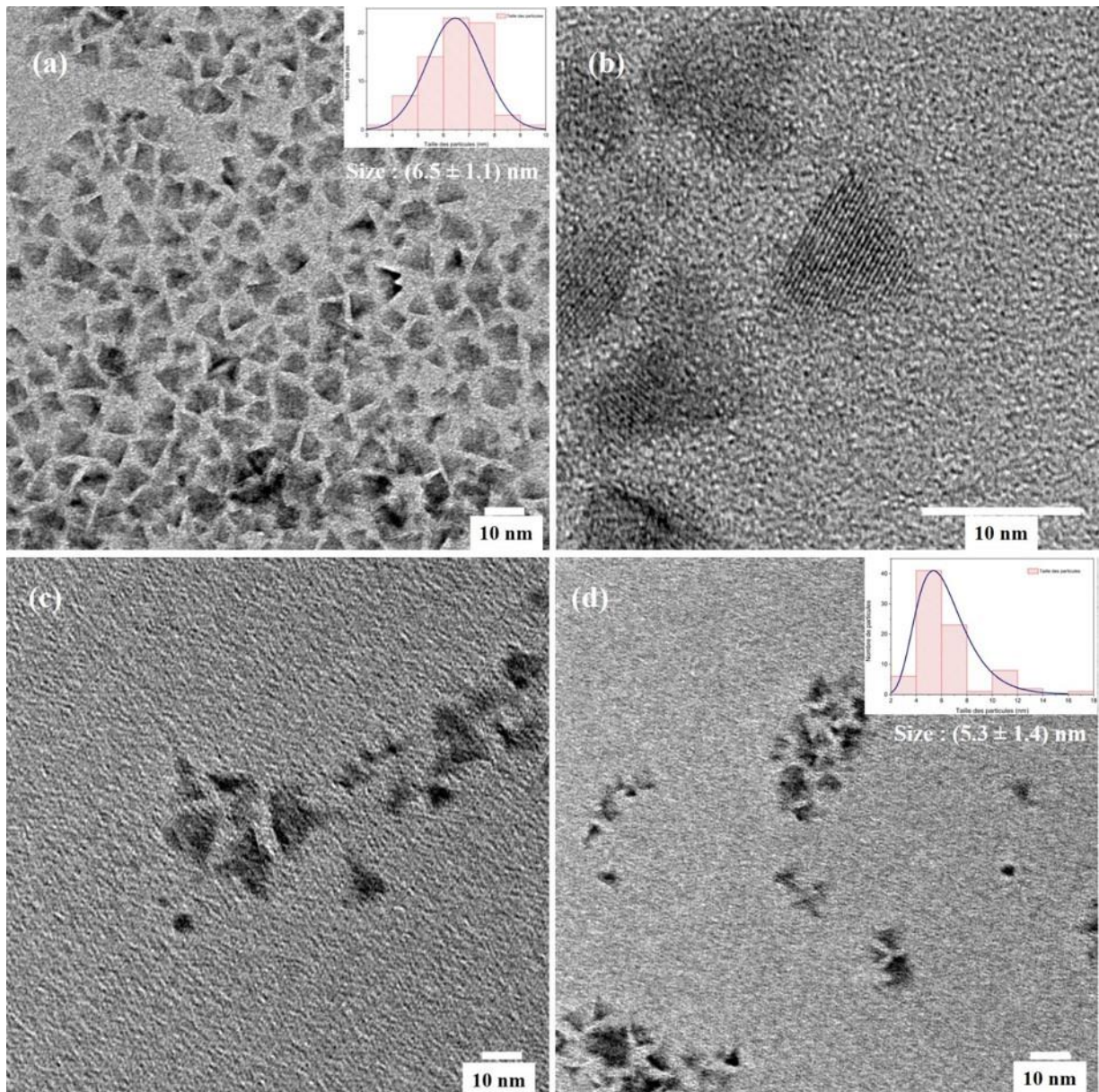


Figure 2.13 : Images MET (a) des QDs cœur (2 mmol Se) et la distribution en taille des particules avec une forme pyramidale cristalline et (b) des plans atomiques bien définis à haute résolution. Les images (c) et (d) sont celles des QDs cœur/coquille épaisse montrant l'existence de QDs de tailles différentes. (Voir Annexe B.5)

L'analyse EDX (cf. Tableau 2.7) révèle une nette augmentation en Zn et une diminution conséquente en Cu et In après l'injection de S₂. La perte de Cu et In pourrait correspondre à la diminution en taille des QDs induite par l'acétate de zinc (injection de S₁). La composition des **QDs cœur** est **CuInS_{1.7}Se**, celle des **QDs cœur/coquille fine** est **CuInZn_{1.2}S_{1.9}Se** et celle des **QDs cœur/coquille épaisse** est **CuIn_{1.2}Zn_{3.8}S_{4.5}Se₂**. Les QDs cœur/coquille épaisse contiennent 3 fois plus de Zn, 2.6 fois plus de S et 2 fois plus de Se que ceux avec une coquille fine, indiquant bien la nature épaisse de la coquille de ZnS. L'augmentation de Se pourrait s'expliquer par son intégration dans la coquille en formant du ZnSSe.

Tableau 2.7 : Comparaison de la composition des QDs cœur, cœur/coquille fine et cœur coquille épaisse.

% atomique	Cu	In	S	Se	Zn	I
Cœur	21.3 ±1	23.3 ±0.6	35.9 ±2	19.5 ±3	-	-
Cœur/coquille fine	15 ±0.3	15.7 ±0.9	29.1 ±2	19.6 ±3	17.4 ±0.6	3.2 ±0.2
Cœur/coquille épaisse	7.9 ±0.9	9.1 ±1	35.8 ±5	17.2 ±4	30 ±5	-

3.3.3. Optimisation de la coquille épaisse et fractionnement des QDs

L'étape de « *etching* » n'a pas été contrôlée efficacement, induisant l'apparition de QDs de tailles différentes. Il est possible que la température de 210°C lors de l'injection de S₁ soit trop élevée et l'acétate de zinc trop réactif à cette température. On a remplacé l'acétate de zinc par le stéarate de zinc dans la solution S₁. On a ensuite continué avec l'injection de S₂. L'intensité de PL augmente d'un facteur 1.5 après le remplacement de l'acétate de zinc (A) par le stéarate de zinc (B) mais malgré la plus faible réactivité du stéarate de zinc, on obtient toujours plusieurs émissions, illustré par les spectres d'émission de la figure 2.14 (a).

Il est possible de séparer les QDs cœur/coquille épaisse de la solution B en fonction de leur taille (figure 2.14 (b)). Pour cela, on ajoute progressivement un mélange d'anti-solvants (chloroforme/méthanol + acétone) dans 1 ml de la solution B jusqu'à ce qu'elle devienne trouble. En général, il faut ajouter 1 ml de chloroforme/méthanol et 2 ml d'acétone pour précipiter 1 ml de solution de QDs. La solution est ensuite centrifugée à 8000 tpm pendant 2min. On précipite ainsi la 1^{ère} fraction qui est dispersée dans de l'hexane. On rajoute le mélange d'anti-solvants dans le surnageant transparent jusqu'à ce qu'il devienne trouble. On centrifuge ce mélange à 8000 tpm pendant 2 min pour précipiter la 2^{ème} fraction. Cette méthode, appelée précipitation sélective, permet de séparer les grosses particules émettant à 930 nm (Fraction 1) des plus petites particules émettant entre 650 et 800 nm (Fraction 2). Les rendements quantiques des QDs cœur/coquille fine et la fraction 1 des QDs cœur/coquille épaisse, mesurés avec une sphère d'intégration, sont de 2 et 3% respectivement.

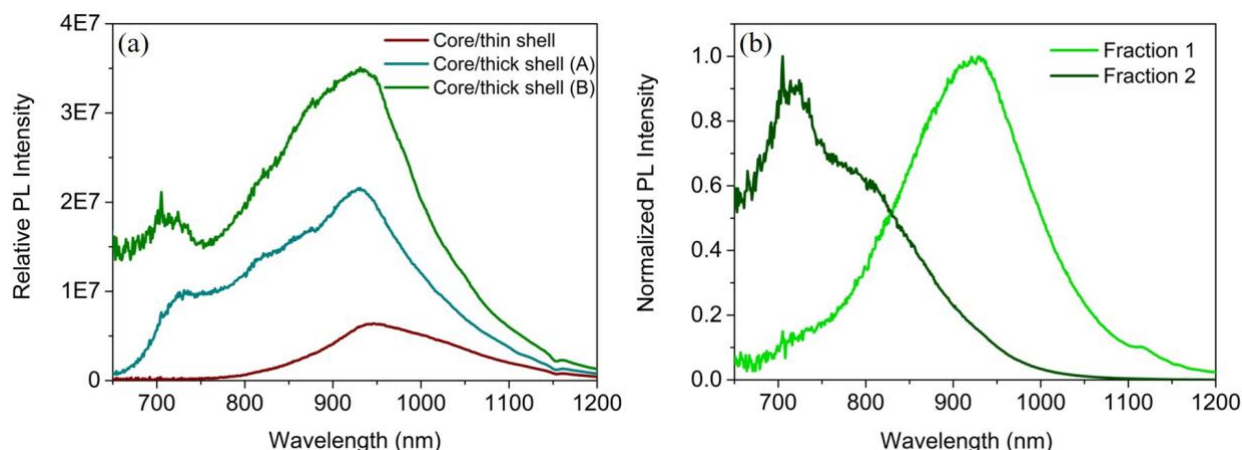


Figure 2.14. (a) Comparaison des intensités relatives de PL des 3 différentes synthèses de coquille. En remplaçant l'acétate par le stéarate de zinc, il est possible d'augmenter la PL des QDs cœur/coquille épaisse. (b) Par précipitation sélective de la solution B, il est possible d'isoler 2 fractions distinctes.

3.3.4. Transfert de phase des QDs

Afin d'utiliser les QDs en milieu biologique, il est essentiel de les rendre compatibles avec le milieu biologique. Le transfert de la phase organique vers la phase aqueuse se fait par l'échange de ligands organiques hydrophobes (DDT, TOP, OA) pour des ligands organiques hydrophiles (glutathion, acide mercaptopropionique, pénicillamine, DHLA). Cette étape délicate et compliquée engendre souvent une perte de luminescence car le fait d'enlever les ligands hydrophobes crée des défauts de surface qui sont des chemins de recombinaison non-radiatifs.^{124, 125} L'échange de ligands est d'autant plus difficile lorsque les ligands hydrophobes sont des thiols, ces derniers étant liés plus fortement à la surface du Zn-Cu-In-S au niveau des atomes de cuivre ou de zinc. On a testé l'échange de ligands proposé par Tamang et al.¹²⁶ sur les QDs de CdSe/CdS/ZnS, CIS/ZnS, InP/ZnS recouverts par le TOPO, DDT et l'acide stérique respectivement, mais sans succès sur les QDs cœur/coquille épaisse. On a donc entrepris le transfert de ces QDs dans l'eau sans échange de ligands. Pour cela, on a utilisé la méthode proposée par Wang et al.¹²⁷ et qui consiste à utiliser l' α -cyclodextrine comme une cage pour piéger les ligands organiques hydrophobes (Figure 2.15).

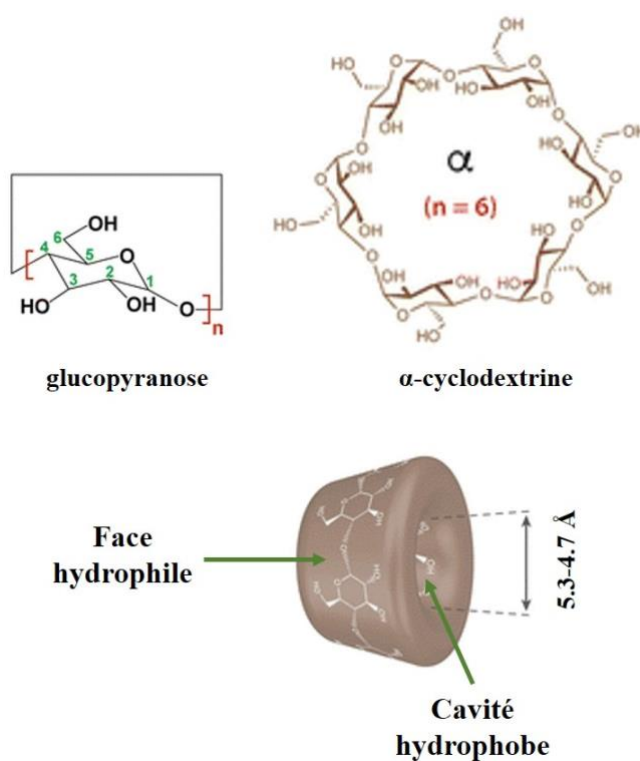


Figure 2.15 : Représentation schématique de la molécule d'α-cyclodextrine qui est un polymère de 6 unités de glucopyranose formant une couronne dont la face extérieure est hydrophile et la cavité hydrophobe.¹²⁸

Protocole de transfert de phase :

Une solution de 1 ml QDs à une concentration de 0.5 mg/ml dans l'hexane est mélangée vigoureusement à 1 ml d'une solution d'α-cyclodextrine à une concentration de 5mM pendant 20h. La phase organique colorée marron clair est au-dessus de la phase aqueuse incolore. Au bout de 20h, la phase aqueuse est légèrement colorée et trouble alors que la phase organique est toujours très colorée. On extrait la phase aqueuse à l'aide d'une seringue et on centrifuge la solution à 5000 tpm pendant 60s. Le précipité marron obtenu est dispersé dans 1 ml d'eau déionisée. L'intensité de PL est ensuite mesurée sur cette solution à $\lambda_{ex} = 450$ nm.

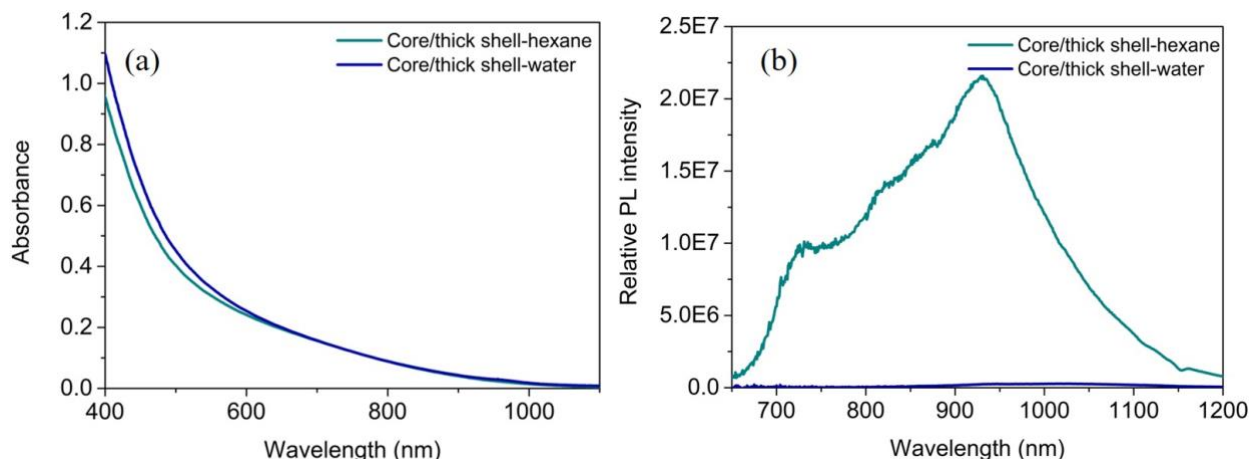


Figure 2.16 : (a) Spectres d'absorption et (b) d'émission des QDs avant et après le transfert dans l'eau.

Le spectre d'absorption (figure 2.16 (a)) de la phase aqueuse révèle bien l'absorption caractéristique des QDs. Cependant, l'intensité de PL est très faible à 930 nm et nulle en-dessous de 900 nm. Il semblerait que les petites particules soient restées dans la phase organique et que très peu de grosses particules aient été transférées dans l'eau par l' α -cyclodextrine. La surface des grosses particules étant plus grande, elles peuvent accommoder plus de molécules d' α -cyclodextrine car il y a moins de gêne stérique. Toutefois, les QDs transférés sont stables dans l'eau pendant ~ 24 h et précipitent au-delà.

3.4. Conclusion

La synthèse organique de Cu-In-S-Se permet d'atteindre des émissions dans le proche infrarouge. La croissance d'une coquille de ZnS augmente considérablement l'intensité de PL mais entraîne aussi une plus grande dispersion en taille et l'apparition de plusieurs pics d'émission. Le phénomène de « etching » par le précurseur de zinc rend le contrôle de la taille compliqué. De plus, malgré la passivation de surface des QDs cœur par une coquille épaisse, le rendement quantique reste faible (inférieur à 5% dans tous les cas). Si l'on souhaite utiliser ces QDs en milieu biologique, il est impératif de les transférer dans l'eau. Cette étape a été malheureusement inefficace et infructueuse. Par conséquent, dans la suite on s'est focalisé essentiellement sur la synthèse aqueuse des QDs qui a le grand avantage de ne pas nécessiter de transfert de phase.

4. Synthèse aqueuse de type « *heat-up* » de Cu-In-S

On a souhaité adapter la synthèse de AgInS₂ proposée par Stroyuk *et al.*¹²⁹ qui donne le plus haut rendement quantique (~60%) dans l'eau pour les QDs de Ag-In-S/ZnS. La concentration en QDs est aussi plus élevée. Par contre, une synthèse génère des tailles différentes de QDs qui peuvent être séparées par précipitation sélective. Toutefois, le protocole nécessite certaines modifications que ce soit pour l'obtention de CIS ou de AIS. On note que le glutathion (GSH – forme totalement réduite), ligand dans cette synthèse, est biocompatible car déjà présent dans l'organisme.¹³⁰

4.1. Protocole de synthèse

4.1.1. QDs cœur de Cu-In-S

Dans 2.5 mL d'eau déionisée, on ajoute 2.4 ml de 0.5M GSH (1.2×10^{-3} mol) et 0.8 ml de 1.0M InCl₃ (8×10^{-4} mol) dissout dans 0.25 M HNO₃. Ce mélange est laissé sous agitation pendant 5 min. Le GSH se dissout difficilement dans l'eau à la concentration utilisée. Il est nécessaire d'ajouter 0.5 ml de NH₄OH pour faciliter la dissolution et de filtrer ensuite cette solution pour enlever les cristaux qui n'ont pas dissouts. Le pH de la solution mère de GSH est maintenu à 3. Puis, on ajoute 1.0 ml de 5M NH₄OH pour ajuster le pH à 7.5. Un précipité blanc d'hydroxyde d'indium se forme et se dissout uniquement lors d'un ajout supplémentaire de 0.35 ml de NH₄OH. On y ajoute ensuite 2 ml de 0.1M de Cu(NO₃)₂ (2×10^{-4} mol). Un précipité jaune se forme suite à la réduction des ions Cu₂₊ en Cu₊ par le GSH. 0.2 ml de NH₄OH est ajouté pour dissoudre le précipité et pour avoir une solution incolore. On finit avec l'ajout de 1.0 ml de 1.0M Na₂S (1×10^{-3} mol) et 0.25 ml de 2.0M acide citrique (5×10^{-4} mol). Le Na₂S est le précurseur de soufre et l'acide citrique sert à réduire la réactivité de l'indium en formant un complexe soluble de citrate d'indium moins réactif. Dès l'ajout du Na₂S, la solution devient jaune foncé et le pH augmente à 12.5. Avec l'acide citrique, la solution finale est à pH 8.5. On laisse réagir la solution pendant 1h à 100°C.

4.1.2. QDs cœur/coquille de Cu-In-S/ZnS

4.1.2.1. Estimation de la concentration de QDs cœur

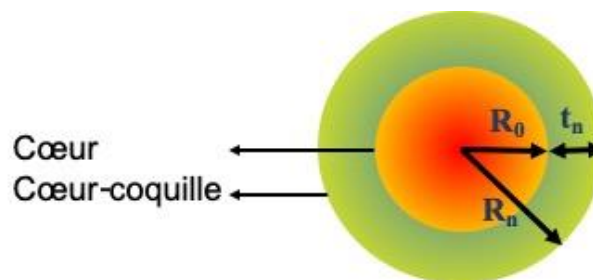
La concentration des QDs cœur a été estimée avec la loi de Beer-Lambert donnée par l'équation (2.2) :

$$A = \varepsilon \times l \times C \quad (2.2)$$

Où A est l'absorption à une longueur d'onde donnée, ε est le coefficient d'absorption molaire, l est le chemin optique (1 cm avec la cuvette utilisée) et C est la concentration molaire de la solution de QDs.

La solution mère, diluée 20 fois, a une absorption de 0.267 à 400 nm. Selon la loi de Beer-Lambert et $\varepsilon=22600 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ déterminé par Sandroni et al.¹³¹ pour des QDs CIS non-stœchiométriques, la concentration C de la solution mère est estimée à 236 μM de QDs. On a utilisé 4 ml de la solution mère contenant 9.45 μmol de QDs (n_0) pour la synthèse de la coquille. La quantité d'acétate de zinc et de thiourée, précurseurs de la coquille de ZnS, est calculée en considérant que les QDs cœur ont une taille moyenne de 2.5 nm (valeur prise dans la publication de référence).

Le calcul est décrit ci-dessous pour la première monocouche (MC) de ZnS :



R_0 : rayon du QDs cœur

R_n : rayon du QD cœur/coquille avec n MC de ZnS

t_n : épaisseur de la coquille ($\sim 0.31 \text{ nm}$ pour 1MC)

Volume de la coquille de ZnS (V_{1MC}) = Volume du QD cœur/coquille - Volume du QD cœur = $\frac{4}{3} \times \pi \times (R_n^3 - R_0^3)$.

Quantité d'atomes de Zn et S nécessaire pour 1MC = $n_{1MC} = V_{1MC} / (V_{Zn^{2+}} + V_{S^{2-}}) = V_{1MC} / 0.04 \text{ nm}^3 = 195$

Quantité d'acétate de zinc/thiourée nécessaire pour 1MC = $n_0 \times n_{1MC} = 1.84$ mmol de précurseur de Zn et de S.

On a donc dissous la quantité d'acétate de zinc et de thiourée nécessaires dans 3.5 ml d'eau.

4.1.2.2. Synthèse de QDs cœur/coquille

On chauffe 4 ml de la solution non-fractionnée de QDs cœur à 100°C. Une fois la température atteinte, la solution de précurseurs de coquille est injectée rapidement sous agitation et sous argon. On laisse le mélange atteindre 100°C à nouveau et on laisse réagir pendant 1h pour faire croître la 1^{ère} MC de ZnS.

Pendant ce temps, une deuxième solution d'acétate de zinc et de thiourée est préparée pour la 2^{ème} MC de ZnS. Les quantités de précurseurs nécessaires sont calculées selon la méthode décrite précédemment en prenant en compte le changement de taille des QDs.

Une fois la synthèse de la 1^{ère} MC finie, on injecte rapidement la solution de précurseurs de coquille pour faire croître la 2^{ème} MC à 100°C pendant 1h. Dans cette étape, une solution de 1.5 ml contenant 1 mmol de GSH à pH 9.5 est aussi ajoutée afin que la surface des QDs soit correctement passivée et pour assurer la stabilité des particules en solution et éviter la précipitation de ces dernières pendant la synthèse.

4.2. Résultats

4.2.1. Fractionnement de la solution mère de QDs cœur

La solution qu'on obtient à la fin de la synthèse est une solution de QDs polydisperses. Ces derniers sont séparés en fonction de leur taille par précipitation sélective avec l'ajout progressif du 2-propanol. Les grosses particules précipitent en premier car plus lourdes. Par exemple, la fraction 1 (F1) précipite suite à l'ajout de 3.5 ml de 2-propanol dans 5 ml de solution de QDs cœur et la centrifugation de la suspension à 8000 tpm pendant 5 min. On sépare le surnageant transparent de ce 1^{er} précipité (F1) et on y ajoute 0.1 ml de 2-propanol pour faire précipiter la 2^{ème} fraction (F2) à 8000 tpm pendant 5 min. Cette opération d'ajout de 2-propanol et de centrifugation est itérée plusieurs fois jusqu'à ce que le surnageant devienne incolore et ne présente plus de luminescence. Le tableau 2.8 ci-dessous résume le volume de 2-propanol ajouté pour isoler chaque fraction. Les fractions sont ensuite dispersées dans 1 ml d'eau déionisée pour les analyses photophysiques.

Tableau 2.8 : Volume de 2-propanol ajouté au surnageant pour séparer les différents QDs en fonction de leur taille.

Fractions	Volume de 2-propanol ajouté pour précipiter chaque fraction (ml)
F1	3.5
F2 à F4	0.1
F5 à F11	0.2
F12	0.4

Les grosses particules sont plus concentrées dans la solution que les petites. Plus on avance dans la séparation des QDs et plus la quantité de QDs récoltés à chaque fraction diminue. Ainsi, F1 est plus concentrée en QDs que les autres. La figure 2.17 montre les 12 fractions séparées sous la lumière blanche et sous excitation UV à 365 nm. Les fractions deviennent de plus en plus claires et la couleur d'émission se décale vers les petites longueurs d'onde.



Figure 2.17 : Les différentes fractions séparées sous lumière blanche (haut) et sous excitation UV à 365 nm.

4.2.2. Propriétés photophysiques

4.2.2.1. Absorption et émission

Les spectres d'absorption des solutions (figure 2.18 (a)) montre le déplacement d'un épaulement initialement à 472 nm pour F2 vers les faibles longueurs d'onde jusqu'à 447 nm pour F12. Cet épaulement devient plus marqué pour les petites particules. L'émission maximale (figure 2.18 (b)) se décale aussi de 670 nm pour F2 à 540 nm pour F12, avec 4 paires de fractions quasi-identiques (F3-F4, F5-F6, F7-F8 et F9-F10) et une perte de luminescence pour les petites particules. Les fractions F7 à F11 contiennent une autre émission plus faible à 540 nm qu'il est difficile de séparer. Pour ces fractions, on constate l'apparition d'un deuxième épaulement moins marqué dans les spectres d'absorption à ~400 nm très probablement due à l'émission à 540 nm. Il existe probablement deux types de QDs de tailles différentes mais très proches dans les fractions F7 à F11, leurs tailles similaires les rendant difficiles à séparer.

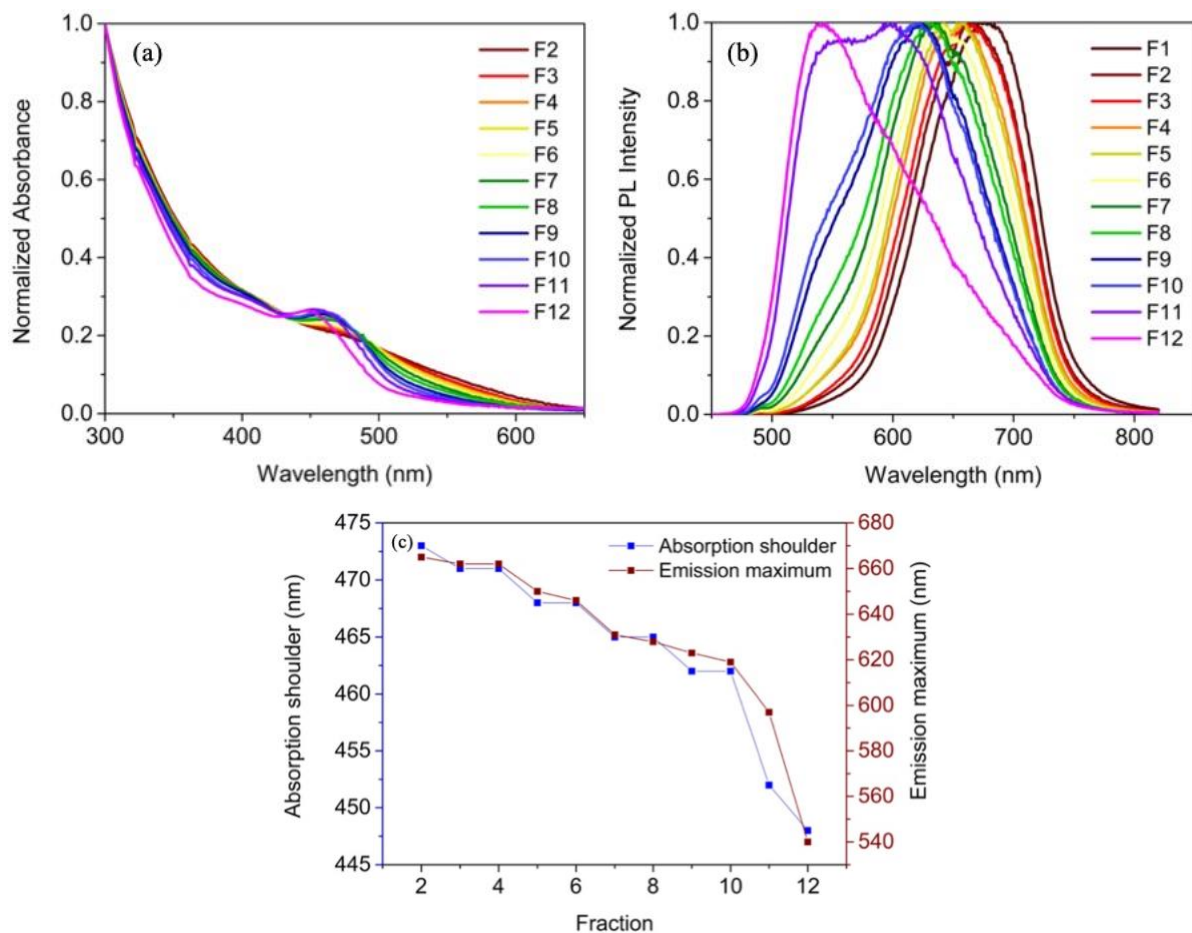


Figure 2.18 : Spectres (a) d'absorption et (b) d'émission des 12 fractions séparées de la solution mère de QDs cœur Cu-In-S. (c) Résumé des positions de l'épaulement et de l'émission maximum des différentes fractions.

La figure 2.18 (c) résume la position des épaulements et λ_{em} pour chaque fraction. Le décalage vers les faibles longueurs d'onde de l'épaulement et de λ_{em} indique l'effet de confinement quantique et que les QDs sont séparés en fonction de leurs tailles. Le grand décalage de Stokes et la largeur des spectres d'émission tendent vers la présence de défauts intrinsèques responsables de la PL. L'épaulement plus marqué de F5 à F12 pourrait indiquer que ces fractions contiennent moins de défauts intragaps qui masqueraient moins l'absorption excitonique.

4.2.2.2. Temps de vie de photoluminescence et rendement quantique

Le temps de vie de luminescence indique les chemins possibles de recombinaison de charge impliqués dans les QDs. Comme précisé dans le 1^{er} chapitre, le signal de décroissance obtenu par la méthode de mesure de TCSPC peut être simulé par une somme de fonctions exponentielles (fit exponentiel par la suite), chacune correspondant à un chemin de recombinaison de charge. Le temps de vie de luminescence a été mesuré sur 4 fractions différentes : F1, F3, F5 et F7 à chaque λ_{em} correspondante. La précision de ce fit exponentiel est donnée par le facteur χ^2 qui doit être le plus petit possible.

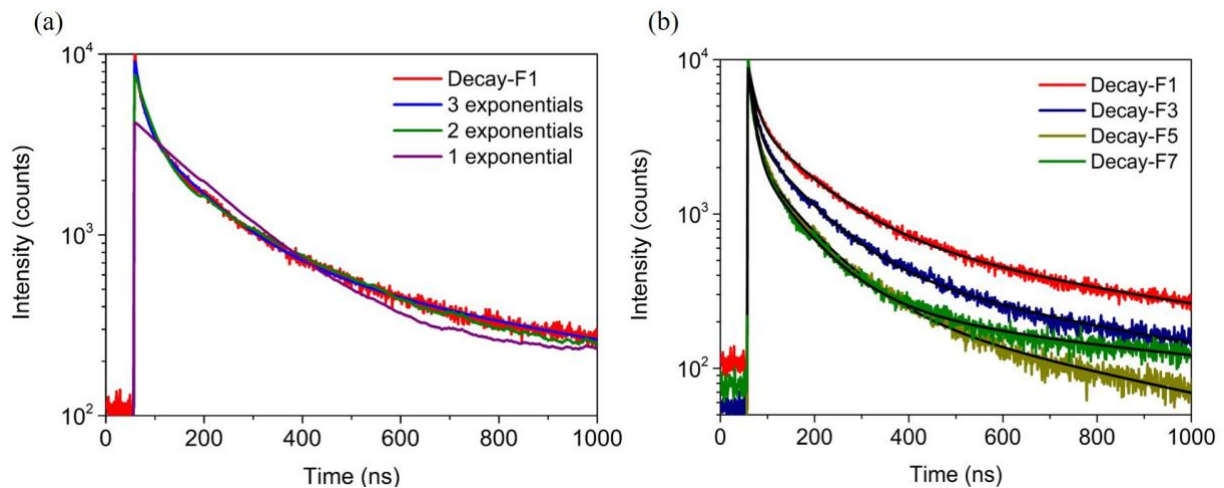


Figure 2.19 : (a) Le temps de vie de PL est simulé avec différents nombres de fonctions exponentielles, le meilleur fit étant avec 3 fonctions exponentielles (courbe bleue). (b) Trois fonctions exponentielles sont nécessaires pour simuler les temps de vie de PL des différentes fractions.

La figure 2.19 (a) ci-dessus illustre les différents nombres de fonctions exponentielles utilisés pour simuler le temps de vie de PL de F1. Chaque fonction exponentielle correspond à un chemin de recombinaison. Dans le cas de F1, une ($\chi^2 = 26.1$) ou deux ($\chi^2 = 3.8$) fonctions

exponentielles ne suffisent pas à simuler correctement le temps de vie de PL. Ceci implique qu'il y a plus de deux chemins de recombinaison dans les QDs F1. Trois fonctions exponentielles ($\chi^2 = 1.43$) simulent parfaitement le temps de vie de PL, indiquant qu'il y a au moins trois chemins possibles de recombinaison de charges contribuant à la PL, de même pour les autres fractions (figure 2.19 (b)). Chaque chemin de recombinaison (temps de vie en ns et contribution en %) est décrit dans le tableau 2.9 ci-dessous :

Tableau 2.9 : Résumé des 3 chemins de recombinaison dans 4 fractions différentes avec le temps de vie et la contribution de chaque chemin.

Fraction	τ_1 (ns) – A ₁ (%)	τ_2 (ns) – A ₂ (%)	τ_3 (ns) – A ₃ (%)	χ^2	PLQY (%)
F1	14.9 - 9.3%	115.2 - 40.6%	558.2 - 50.1%	1.43	2
F3	13.0 - 13.2%	102.6 - 44.1%	559.8 - 42.8%	1.65	2
F5	13.0 - 18.4%	101.0 - 44.6%	619.5 - 37%	1.65	1.4
F7	11.8 - 20.6%	88.7 - 44.7%	580.2 - 34.7%	1.61	1.5

Les temps de vie courts (τ_1) de l'ordre de la dizaine de ns sont souvent attribués aux défauts de surface comme les liaisons pendantes dues à une mauvaise passivation de la surface des QDs. Si l'on considère le modèle de recombinaison « free-to-bound », les temps de vie moyens (τ_2) de l'ordre de la centaine de ns et les temps de vie longs (τ_3) de plusieurs centaines de ns peuvent être attribués aux défauts intrinsèques accepteurs peu profonds et profonds situés proche de la surface et dans le volume des QDs respectivement.

La contribution du temps de vie court τ_1 augmente de 9.3% à 20.6%, le temps de vie moyen τ_2 reste quasi-inchangé alors que τ_3 diminue en contribution et passe de 50% à 35% de F1 à F7. Lorsque la taille des QDs diminue, la majorité des atomes sont concentrés à la surface (rapport surface/volume augmente). De ce fait, la probabilité d'avoir des défauts de surface augmente alors que celle des défauts intrinsèques profonds diminue. La taille des QDs ne semble pas affecter τ_2 .

L'analyse de la composition par EDX (figure 2.20) des fractions F1, F3, F5 et F7 montre que la composition des QDs est indépendante de la taille des QDs et est proche de CuIn_{1.7}S_{3.5}.

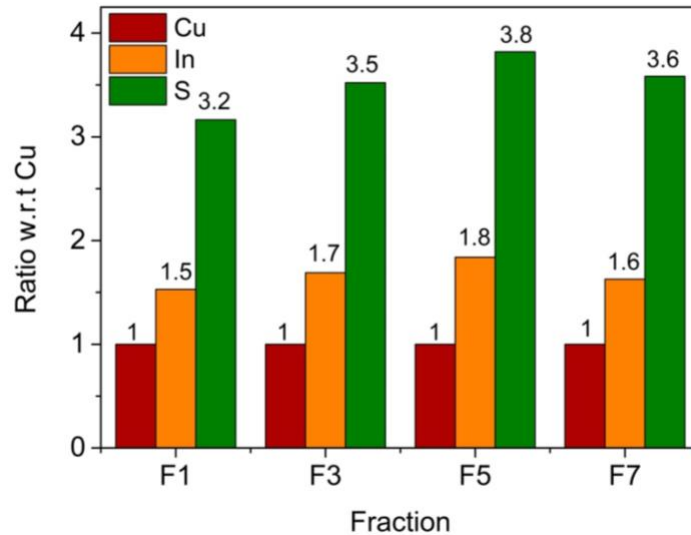


Figure 2.20 : Analyse de la composition des QDs cœurs des fractions F1, F3, F5 et F7.

4.2.2.3. Influence de la coquille

La croissance de la coquille entraîne une hausse de l'intensité de PL comme le montre la figure 2.21 ci-dessous des solutions non-fractionnées de QDs cœur et cœur/coquilles sous lumière blanche et sous une excitation UV à 365 nm.

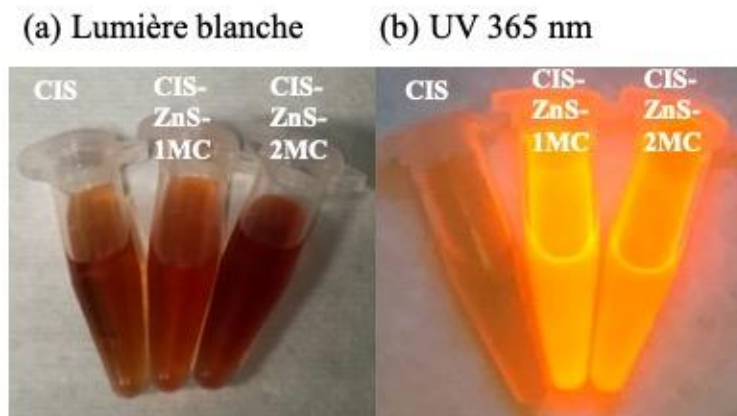


Figure 2.21 : Les solutions non-fractionnées de CIS, CIS-ZnS-1MC (une monocouche de ZnS) et CIS-ZnS-2MC (deux monocouches de ZnS) sous (a) lumière blanche et (b) sous excitation UV à 365 nm.

La présence du ZnS est confirmée par la disparition de l'absorption du cœur à ~ 475 nm sur les spectres des QDs cœur/coquille et par l'apparition d'un épaulement à ~ 300 nm sur le spectre d'absorption du CIS-ZnS-2MC correspondant au *gap* du ZnS (figure 2.22 (a)). L'intensité de PL augmente et λ_{em} se décale de 670 nm à 650 nm après la croissance de la 1^{ère} monocouche (MC) de ZnS. La croissance de la 2^{ème} monocouche entraîne la diminution de l'intensité de PL

avec un décalage de λ_{em} à 640 nm (figure 2.22 (b)). La baisse de PL pourrait indiquer que la coquille est plus épaisse que prévu et que la concentration de QDs cœur estimé est supérieure à la concentration réelle. Ainsi, il se peut qu'il y ait plus de 2 MC de ZnS sur les QDs cœur, provoquant des contraintes importantes à l'interface cœur-coquille. Ces contraintes pourraient générer des défauts comme des dislocations qui sont des chemins additionnels de recombinaison non-radiatives. La force de compression exercée par la coquille sur le cœur pourrait diminuer la taille du cœur, ce qui expliquerait le léger décalage de λ_{em} vers le bleu après la croissance de la 2^{ème} monocouche de ZnS. La coquille de ZnS devient alors suffisamment épaisse pour que son absorption soit visible.

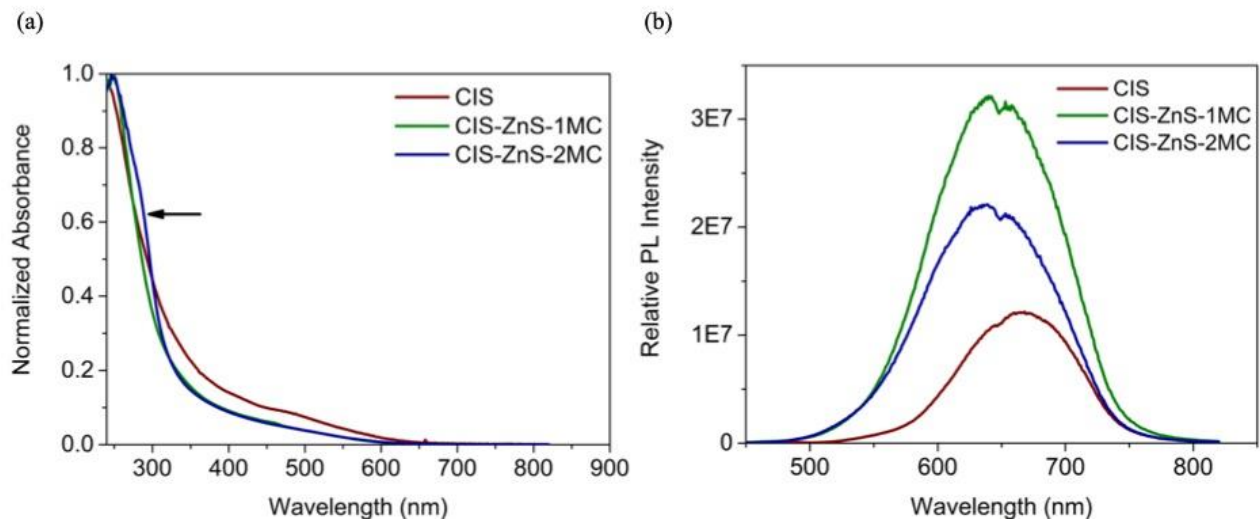


Figure 2.22 : Spectres (a) d'absorption et (b) d'émission des QDs non-fractionnés de non-fractionnés de CIS, CIS-ZnS-1MC et CIS-ZnS-2MC à $\lambda_{ex} = 420$ nm.

La passivation de la surface des QDs sert à éliminer ou diminuer les défauts de surface, augmentant ainsi le temps de vie moyen de la PL (figure 2.23) et le PLQY. En effet, le PLQY augmente de 2% à 18% après la croissance de la première monocouche de ZnS et chute à 14% après la croissance de la deuxième monocouche. Le temps de vie des 2 types de QDs cœur/coquille, simulé par trois fonctions exponentielles, est donné dans le tableau 2.10 ci-dessous. Il y a bien une diminution de la contribution de τ_1 à 2.4% quand on passe du QD cœur au QD cœur/coquille CIS-ZnS-1MC.

Tableau 2.10 : Temps de vie de PL des 2 types de QDs cœur/coquille

QDs cœur/coquille	τ_1 (ns) – A ₁ (%)	τ_2 (ns) – A ₂ (%)	τ_3 (ns) – A ₃ (%)	PLQY (%)
CIS	14.9 - 9.3%	115.2 - 40.6%	558.2 - 50.1%	2
CIS-ZnS-1MC	16.7 – 2.4%	164.4 – 35.7%	614.6 – 62.2%	18
CIS-ZnS-2MC	18.4 – 3.1%	159.2 – 39.6%	620.5 – 57.4%	14

Le temps de vie τ_2 augmente de ~50-60 ns et diminue en contribution. Ceci pourrait s'expliquer par la diminution des défauts intrinsèques de surface (lacunes d'atomes de Cu ou d'In) par la diffusion des ions Zn^{2+} dans ces sites lacunaires. La contribution de τ_1 et τ_2 légèrement plus élevée dans le cas des QDs cœur/coquille-2MC pourrait être interprétée par les contraintes exercées à la surface des QDs cœur par la coquille épaisse. Ces contraintes génèrent des dislocations à l'interface du cœur et de la coquille, entraînant des défauts supplémentaires dans la structure cœur/coquille. Donc, le PLQY diminue quand la coquille est trop épaisse.

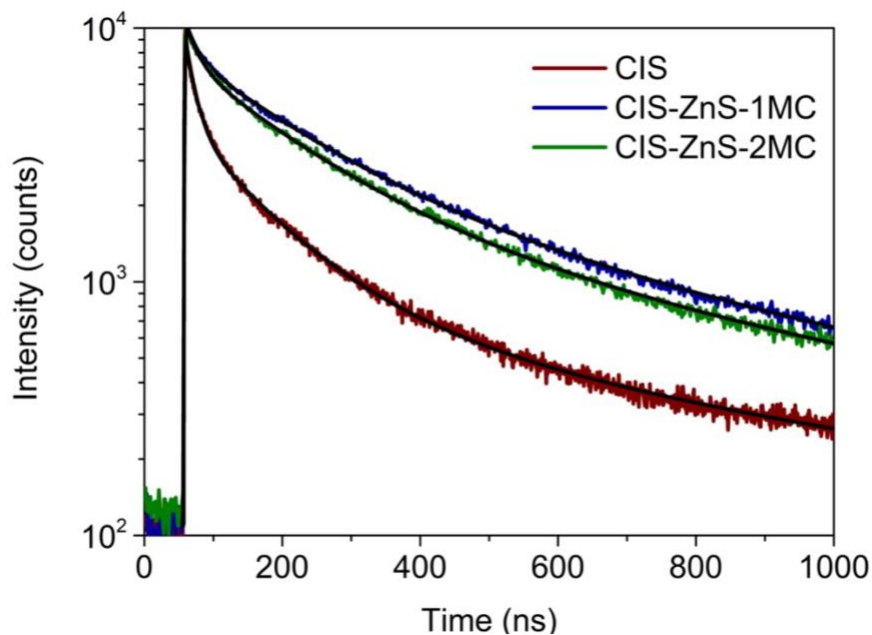


Figure 2.23 : Temps de vie de PL des QDs cœur CIS et cœur/coquille CIS-ZnS-1MC et CIS-ZnS-2MC. Le temps de vie augmente après passivation car les défauts de surface sont réduits.

4.2.3. Propriétés structurales

Les diffractogrammes de la figure 2.24 montrent les QDs sont dans la phase chalcopyrite (ICDD 00-038-0777).

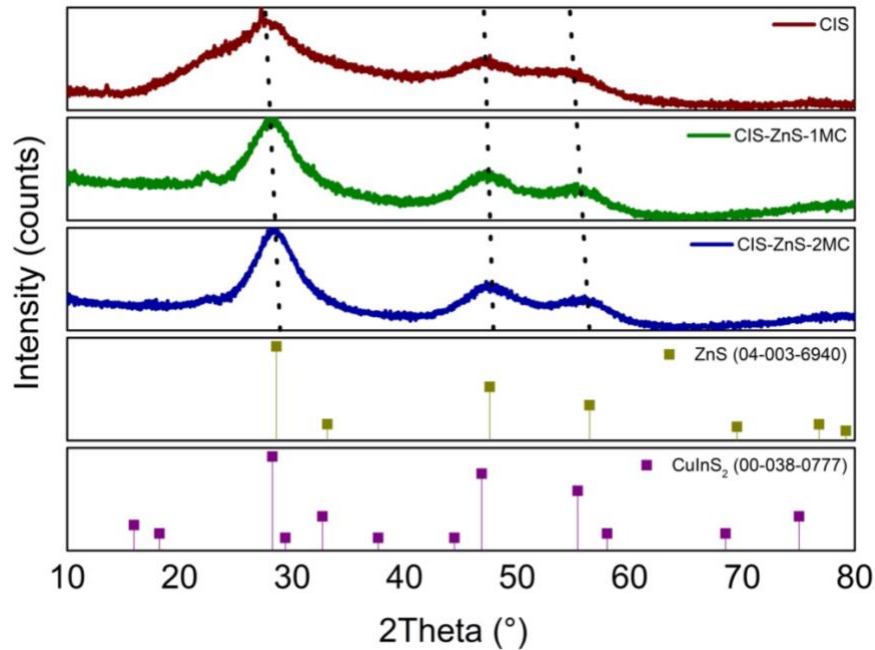


Figure 2.24 : Diffractogrammes des QDs cœur de CIS (en rouge), CIS-ZnS-1MC (en vert) et CIS-ZnS-2MC (en bleu).

Le rétrécissement des pics lors de la croissance des coquilles indique que les particules deviennent plus grosses pendant la synthèse de la coquille. Le léger décalage des pics de diffraction vers les grands angles confirme la présence du ZnS. Le pic large entre $2\theta = 20^\circ$ et 30° dans le diffractogramme des QDs cœur est attribué à la présence d'une phase amorphe. En effet, une mauvaise purification n'élimine pas les molécules organiques (GSH, acide citrique) en solution. Ces molécules sont amorphes et leur présence en diffraction est illustrée par des pics larges et faibles en intensité situés entre $2\theta = 20^\circ$ et 30° . Les tailles des QDs cœur/coquille (1 MC) et (2 MC) ont été estimées à 2.1 nm et 2.7 nm respectivement par l'équation de Scherrer. Une monocouche de ZnS a une épaisseur de ~ 0.31 nm. On a donc fait croître ~ 1 monocouche de plus en passant de CIS-ZnS-1MC à CIS-ZnS-2MC.

L'analyse de la composition par EDX a été faite sur les trois types de QDs. Le résultat est résumé sur la figure 2.25 ci-dessous.

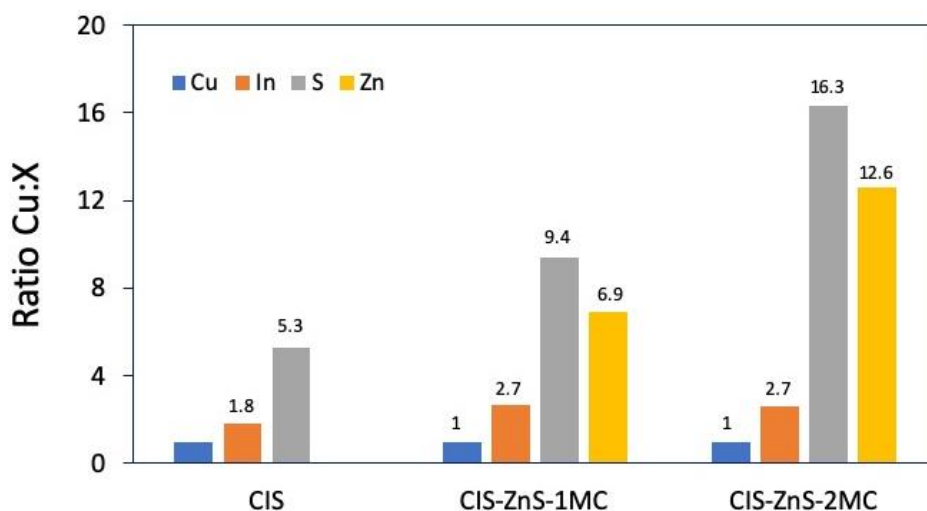


Figure 2.25 : Composition des QDs cœur de CIS, cœur/coquille CIS-ZnS-1MC (une monocouche de ZnS) et CIS-ZnS-2MC (deux monocouches de ZnS).

Les QDs cœur non-fractionnés de CIS ont la composition $\text{CuIn}_{1.8}\text{S}_{5.3}$. La quantité de S plus élevée que dans les QDs fractionnés est attribuée à la présence de ligands GSH qui n'ont pas été correctement éliminés pendant la purification. Après la croissance de la première monocouche de ZnS, la composition des QDs devient $\text{CuIn}_{2.7}\text{Zn}_{6.9}\text{S}_{9.4}$. Quand le rapport des compositions est fait entre les QDs CIS-ZnS-1MC et CIS, on constate que la quantité d'In a augmenté de 1.5 fois. Cette augmentation de l'indium peut être interprétée par la perte de Cu par les QDs cœur. Les ions Cu^+ en surface peuvent réagir avec les ions S^{2-} libérés par la thiourée (théorie HSAB). Par conséquent, certains ions de cuivre quittent la surface des QDs et sont remplacés par les ions de zinc. L'introduction du zinc diminue le gap global des QDs et décale la PL vers le bleu. La croissance du ZnS se fait ensuite sans perte de Cu. La composition des QDs après la croissance de la deuxième monocouche est $\text{CuIn}_{2.7}\text{Zn}_{12.6}\text{S}_{16.3}$. Le rapport de Cu : In reste inchangé entre les deux types de QDs cœur coquille. Le gap des QDs n'est pas modifié et λ_{em} reste inchangée. Les QDs CIS-ZnS-2MC contiennent 1.8 fois plus de Zn et 1.7 fois plus de S que les QDs CIS-ZnS-1MC. Les résultats de la DRX et de l'EDX indiquent qu'on a fait croître plus de 2 monocouches autour des QDs cœur. La coquille est bien épaisse.

4.3. Conclusion

La synthèse des QDs en milieu aqueux est moins contraignante que celle dans le milieu organique. L'adaptation de la synthèse de AIS à celle du CIS permet d'avoir d'une solution de QDs polydisperses. Ces derniers sont facilement séparés par leur taille et ont des propriétés photophysiques qui dépendent de l'effet de confinement quantique. Les QDs cœur de CIS ont de PLQY inférieurs à 5%. La croissance d'une coquille épaisse a été faite sur l'ensemble de la solution de QDs cœur. L'évolution de la PL vers le bleu, la diminution des défauts de surface (diminution de la contribution de τ_1 après la croissance du ZnS) et les résultats de la DRX et l'EDX tendent à confirmer la nature épaisse de la coquille de ZnS. Toutefois, le PLQY reste modeste (inférieur à 20%) par rapport aux QDs d'AgInS₂ obtenus dans la synthèse de référence où les QDs cœur ont des PLQY proches de 30%. La synthèse d'une seule monocouche de ZnS suffit à augmenter le PLQY jusqu'à 60%. Les propriétés photophysiques exceptionnelles des QDs d'AIS nous a incités à travailler sur ce composé. Le chapitre 3 décrit les stratégies d'optimisation qui permettent d'améliorer le PLQY jusqu'à 73% dans l'eau. L'évolution des propriétés photophysiques des QDs d'AIS ont été analysées et discutées pour chaque stratégie d'optimisation.

Chapitre 3 : Le composé Ag-In-S

1. État de l'art

La synthèse des QDs de AgInS₂ est relativement récente par rapport aux QDs à base de cuivre. La première synthèse aqueuse de AgInS₂ fut décrite par Luo *et al.*¹³² par la méthode de l'injection lente à chaud du précurseur de soufre, le Na₂S, dans une solution d'acétate d'Ag et In à pH 8-8.5 maintenue à 95°C. Le meilleur rendement quantique de ~3% a été obtenu avec une composition de départ de Ag : In : S = 1 : 10 : 10. Suite à la passivation de surface par l'injection lente de Zn(Ac)₂, le PLQY fut augmenté à 15% à $\lambda_{em} = 596$ nm. La méthode d'injection à chaud n'est pas courante pour la synthèse du cœur et donne des PLQY plus faibles. La méthode du « *heat-up* » reste la méthode la plus utilisée pour synthétiser les QDs d'AgInS₂ dans l'eau. Les précurseurs de métaux les plus couramment utilisés sont le nitrate d'Ag, le nitrate ou chlorure d'In. Ces précurseurs étant très réactifs, un acide carboxylique ou un sel de carboxylate (acide citrique ou citrate de sodium) est ajouté dans le milieu réactionnel contenant le ligand thiol (GSH, DPA, MAA, PAA) pour réduire la réactivité des ions In³⁺ par rapport aux ions Ag⁺. Le Na₂S reste le précurseur de soufre de choix malgré sa haute réactivité. Le pH des milieux réactionnels est fixé au-delà de 8 afin de déprotoner les ligands. En 2017, Raevskaya *et al.*¹³³ ont synthétisé des QDs de AIS stabilisés par du MAA. Les QDs cœur/coquilles AIS/ZnS obtenus après passivation avec les ions Zn²⁺ ont des PLQY élevés de l'ordre de 40-50%. Cependant, l'inconvénient de cette synthèse est la polydispersité en taille des QDs. Toutefois, les QDs sont facilement séparés en fonction de leurs tailles par précipitation sélective. Environ 8 à 10 fractions peuvent être séparées avec des émissions allant de ~630 nm à ~710 nm. Le PLQY le plus élevé est obtenu avec un rapport de précurseurs Ag : In : S = 1 : 7 : 10 et Ag : Zn = 1 : 10. Afin de décaler les émissions vers le proche infrarouge, les QDs ont été dopés au cuivre¹³⁴ et le PLQY maximal de 58%, après croissance de ZnS, a été obtenu avec un rapport de précurseurs Cu : Ag : In : S = 0.2 : 2 : 7 : 10. Le même groupe¹²⁸ a optimisé cette synthèse en travaillant dans 10 ml de solution au lieu de ~100 ml et en remplaçant le MAA par le GSH biocompatible et en présence d'acide citrique pour réduire la réactivité des ions In³⁺ en formant un complexe de citrate d'indium moins réactif. Le rapport optimal de précurseurs est A : In : S = 1 : 4 : 5. Les QDs cœur et cœur/coquille ont les PLQY les plus hauts jamais atteints par la méthode du « *heat-up* » avec un PLQY maximal de 32% pour le cœur et 60% pour le système cœur/coquille.

Tableau 3.1 : Résumé des synthèses aqueuses de QDs Ag-In-S.

Méthode	Précurseurs et Solvant	Structure cristalline et morphologie	λ_{em}	PLQY	Réf.
Température ambiante	AgNO ₃ , In(Ac) ₃ , S-N ₂ H ₄ .H ₂ O, polymère multidentate, NaOH	Orthorhombique. Sphérique. 3.9-6.3 nm	689-817 nm	~35%	135
	Ag-mercaptopacetate, In-mercaptopacetate, gelatine, MAA, Na ₂ S, Zn ²⁺ (précurseur non précisé)	Chalcopyrite. ~4 nm	AIS : 580-620 AIS/ZnS : 570-590 nm ZAIS : 542 nm ZAIS/ZnS : 544 nm	-	136
	AgNO ₃ , InCl ₃ , Zn(Ac) ₂ , Na ₂ S, MAA, NaOH, HNO ₃ , glycérol, Na-mercaptopacetate	Chalcopyrite. Sphérique. AIS : 5-6 nm	AIS : 580-625 nm et 725 après un recuit dans du glycérol	AIS : 12% (Ag/In=1 :4) AIS/ZnS : 30%	137
Micro-onde	AgNO ₃ , In(NO ₃) ₃ , Na ₂ S, GSH, Zn(Ac) ₂ .2H ₂ O, NaOH,	Chalcopyrite, sphérique AIS : ~2.5 nm ZAIS : ~3 nm	AIS : 570 nm AIS/ZnS : 553 nm	AIS : 14% AIS/ZnS : 40%	138, 139
	AgNO ₃ , InCl ₃ , MPA, DPA, Na ₂ S, NH ₄ OH, Zn(Ac) ₂ .2H ₂ O	Chalcopyrite. Polygonale ou pyramidale. 3-5.6 nm	587-728 nm	10-66%	140
<i>Heat-up</i>	AgNO ₃ , In(NO ₃) ₃ , Na-PAA, MAA Na-citrate, Zn(NO ₃) ₂ , Na ₂ S	Chalcopyrite. Sphérique. ZAIS : <5 nm	AIS : 595 nm AIS/ZnS : 565 nm	AIS : 1% AIS/ZnS : 20% for (Ag : In=1 :4)	141
	AgNO ₃ , InCl ₃ , MAA, Na ₂ S, NH ₄ OH, Zn(Ac) ₂ .2H ₂ O, CuCl ₂ .2H ₂ O	Chalcopyrite. Sphérique. 2-4 nm	AIS : 630-710 nm AIS/ZnS : up to 680 nm	AIS/ZnS : Jusqu'à 47%	133,142,134
	AgNO ₃ , In(Ac) ₃ , Zn(Ac) ₂ , Na ₂ S, MAA, NaOH	Hexagonal. Sphérique. ~3 nm	550-650 nm	Up to 41.2%	143
	AgNO ₃ , InCl ₃ , Na ₂ S, Na-citrate, NaOH, Zn(Ac) ₂ , GSH	-	600-780 nm	Up to 19%	144
	AgNO ₃ , InCl ₃ , Na ₂ S, acide citrique, NH ₄ OH, Zn(Ac) ₂ , GSH	Chalcopyrite. Sphérique. ~1.5-4 m	AIS : 560-660 nm ZAIS : 520- 620 nm	AIS : jusqu'à 32% AIS/ZnS : jusqu'à 60%	129
Hydrothermale	AgNO ₃ , In(OH) ₃ , (NH ₄) ₂ S, MAA, NH ₄ OH, gelatin, ZnCl ₂ , thiourée	Chalcopyrite. Sphérique. AIS : ~2.4nm AIS/ZnS : ~2.9 nm	AIS : 561-625 nm AIS/ZnS : 535-607 nm	AIS : 3.6- 11.6% AIS/ZnS : 18.4-39.1%	145
	AgNO ₃ , In(NO ₃) ₃ , Na-citrate, GSH, Na ₂ S, NaOH	Chalcopyrite, sphérique 3-6 nm	575-650 nm	Jusqu'à 21.6%	146

	Ag(Ac), In(Ac) ₃ , Zn(Ac) ₂ , Thioacetamide, L-cysteine, NaOH	Cubique. 3-3.2 nm	ZAIS : 560-650 nm (Ag : In = 1 : 6 à 1 : 1)	ZAIS : 26% (Ag : In=1 : 4) ZAIS/ZnS : 26-35%	147
<i>Hot injection</i>	Ag(Ac), In(Ac) ₃ , GSH, NaOH, Na ₂ S, Zn(Ac) ₂	Cubique. AIS : ~3 nm ZAIS : ~4 nm	AIS : 560-660 nm ZAIS : 596 nm	AIS : <3% ZAIS : 15%	132

Abréviations – S-N₂H₄ : complexe de soufre-hydrazine, MAA : acide mercaptoacétique, Ac : acétate, (NH₄)₂S : sulfure d'ammonium, GSH : glutathione, DPA : D-penicillamine, PAA : polyacrylate de sodium,

L'adaptation des synthèses « *heat-up* » en micro-onde permet de réduire le temps de chauffe à 5 min seulement. Martynenko *et al.*¹⁴⁰ ont récemment synthétisé en 5 min à 100°C les QDs cœur AIS et cœur/coquille AIS/ZnS stabilisés avec du MPA et ils ont atteint un PLQY de 66% avec les QDs et cœur/coquille émettant à 638 nm. Les QDs à base d'argent ont été synthétisés à température ambiante et à haute pression par la voie hydrothermale mais le PLQY des QDs reste modeste par rapport aux autres méthodes. Le tableau 3.1 ci-dessus résume les différentes méthodes de synthèse aqueuse de QDs d'AgInS₂ et leurs propriétés.

Les synthèses de Ag-In-S réalisées lors de cette thèse ont été adaptées de la synthèse « *heat-up* » proposée par Stroyuk *et al.*¹²⁹ Cette synthèse est simple donnant des QDs stables qui sont faciles à purifier en précipitant les QDs simplement avec du 2-propanol. Le peu d'étapes rend cette synthèse facile à exécuter à grande échelle. La modification de certains paramètres de synthèse permet d'optimiser les propriétés photophysiques des QDs cœur et cœur/coquille avec des PLQY élevés pour le cœur (38%) et le système cœur/coquille (73%).

2. Synthèse aqueuse d'Ag-In-S/ZnS

2.1. Synthèse « *heat-up* » des QDs cœur

Le protocole de synthèse est similaire à celui décrit dans le chapitre 2 pour la synthèse de QDs de Cu-In-S. Cependant, l'ajout de la solution d'AgNO₃ ne forme pas de précipité comme c'est le cas avec le Cu(NO₃)₂ car les ions Ag⁺ ne peuvent pas être réduits davantage par les ligands GSH. De ce fait, moins de NH₄OH est ajouté dans le milieu réactionnel et le pH de la solution est à 7.5. Le mélange de précurseurs dont le rapport est fixé à Ag : In : S = 1 : 4 : 5, est laissé à 100°C sous agitation pendant 1h pour former les QDs d'Ag-In-S. Les QDs polydisperses sont

séparés en fonction de leur taille par précipitation sélective par l'ajout progressif de 2-propanol et la centrifugation à 8000 tpm pendant 5min pour isoler chaque fraction (voir Annexe A.2 pour les détails de synthèse et de fractionnement).

2.2. Estimation de la concentration molaire de QDs cœur

Une fois la synthèse finie, on a souhaité évaluer la concentration molaire des QDs cœur afin que la synthèse de la coquille de ZnS soit la plus précise possible. N'ayant pas de données sur le coefficient d'extinction molaire des QDs de Ag-In-S non-stœchiométriques, on a procédé de la manière suivante.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été faite afin d'obtenir la masse inorganique des QDs cœur. On précipite les QDs en ajoutant un excès de 2-propanol dans 500 μ l de solution mère non-fractionnée et on sèche sous flux d'argon. La masse (m_0) du précipité est la somme des masses de QDs inorganiques, d'eau et de ligands GSH. Le précipité est chauffé sous flux d'azote de 30°C à 600°C avec une rampe de 0.5°C/min. La courbe de la figure 3.1 montre la perte de masse (~44.6%) du précipité lors du chauffage, correspondant à la désorption/dégradation des ligands de surface. La masse reste quasi-constante à partir de 525 °C jusqu'à 600°C. On suppose que cette masse finale (m_1) correspond à la masse des QDs inorganiques uniquement. La concentration massique (C_m) en QDs cœur est évaluée à ~18.2 mg/ml.

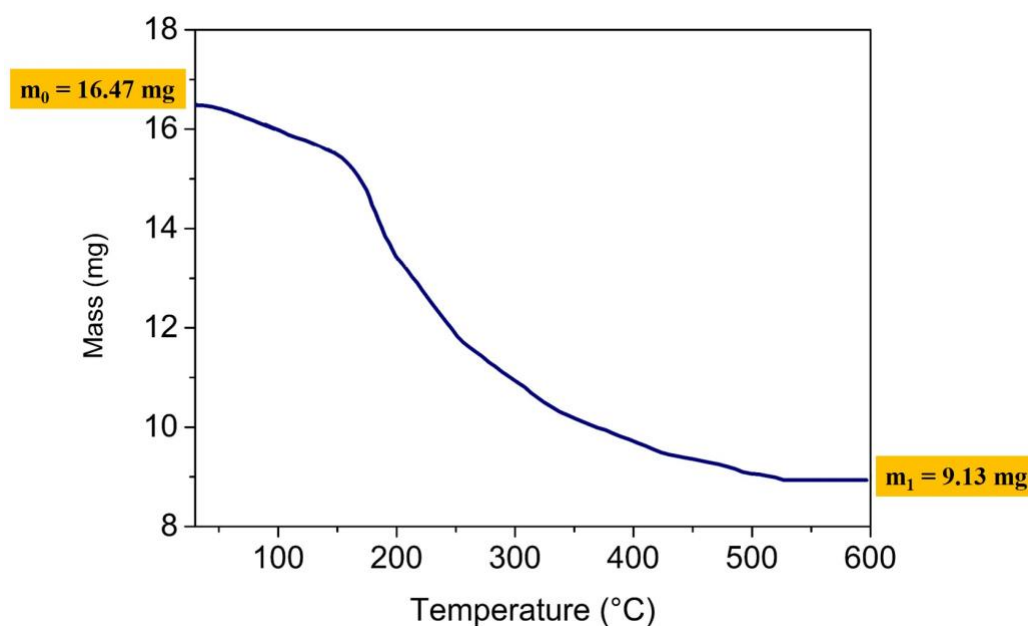


Figure 3.1 : Perte de masse du précipité de QDs lors de l'ATG.

L'imagerie TEM (figure 3.2) a ensuite été faite sur la solution mère non-fractionnée et la taille moyenne (D_0) des QDs a été estimée à 1.8 nm. On détermine ainsi le volume moyen (V_0) d'un QD cœur :

$$V_0 = \frac{4}{3} \pi R_0^3 = 3.05 \times 10^{-27} \text{ m}^3$$

En prenant la masse volumique (d) d'AgInS₂ à 4920 kg/m³, on détermine la masse moyenne (m) d'un QD cœur à 1.50×10^{-2} g ($m = d \times V_0$).

La masse molaire (M) des QDs cœur peut être estimée en utilisant le nombre d'Avogadro ($N_A = 6.022 \times 10^{23}$ particules/mol).

$$M = N_A \times m = 9033 \text{ g/mol}$$

Ainsi, la **concentration molaire (c_0) des QDs cœur** est estimée à **$\sim 1.01 \times 10^{-6}$ mol/ml**. La **quantité totale (n_0) de QDs cœur** dans 10.45 ml de solution est **$\sim 1.1 \times 10^{-5}$ mol**.

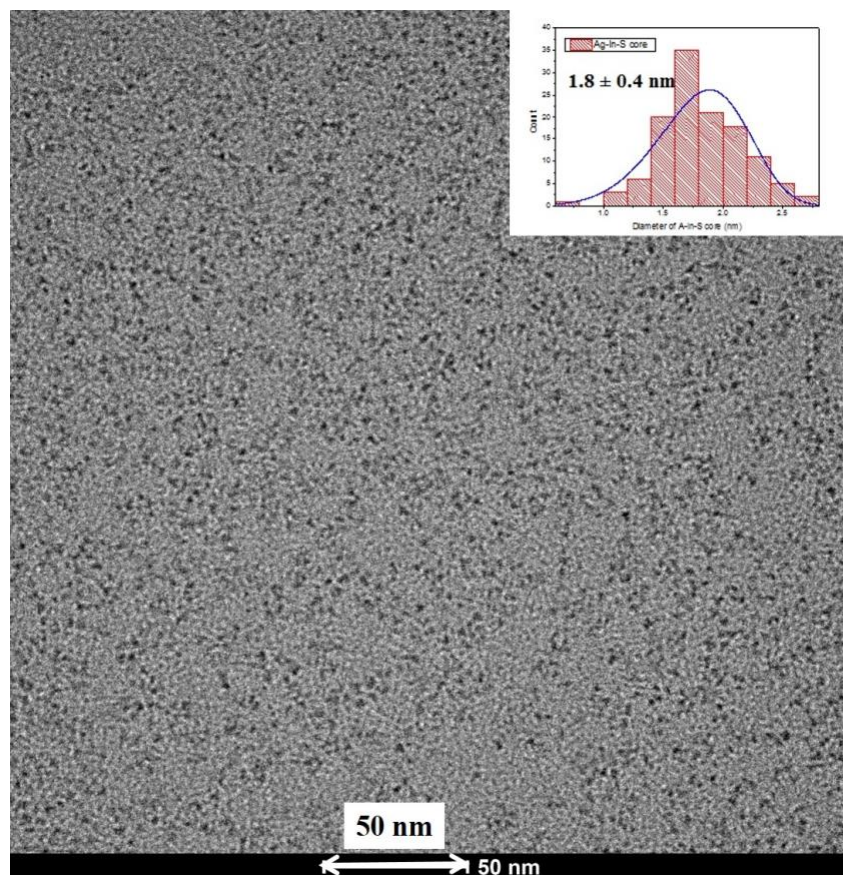


Figure 3.2 : Image TEM des QDs cœur ayant une taille moyenne de 1.8 nm.

2.3. Synthèse des QDs cœur/coquille par injection lente à chaud

On a calculé les quantités de précurseurs de zinc et de soufre par la méthode décrite dans le chapitre 2 (partie 4.1.2.1). Une solution de 10 ml contenant 1.53 mmol d'acétate de zinc, de thiourée et de GSH est injecté à la fin de la synthèse des QDs cœur non fractionnés à 100°C pendant 1h pour synthétiser une monocouche de ZnS. Dans la publication de référence, la solution de QDs cœur est refroidie et l'acétate de zinc et le GSH sont ajoutés à froid. Le mélange est ensuite chauffé à 100°C pendant 10 min sans l'ajout de précurseur de soufre pour faire croître une monocouche de ZnS. Les auteurs ont supposé que l'excès de Na₂S en solution suffirait à agir comme précurseur de soufre pendant la synthèse de la coquille. Le temps de réaction est aussi très court. L'injection à chaud est largement utilisée en synthèse organique mais absente en synthèse aqueuse. En utilisant cette méthode en milieu aqueux, on s'attend à ce que le ZnS passive mieux la surface des QDs avec le dépôt de ZnS plus lent et le temps de chauffe plus long pourrait améliorer la cristallinité du ZnS et diminuer les défauts à l'interface cœur-coquille.

3. Résultats

3.1. Propriétés photophysiques

La précipitation sélective de la solution de QDs cœur permet de séparer 9 fractions comme le montre la figure 3.3 ci-dessous.



Figure 3.3 : En haut – Les 9 fractions de QDs AIS sous lumière blanche. En bas – les 9 fractions sous une excitation UV à 365 nm.

3.1.1. Absorption et émission

L'analyse de l'absorption (figure 3.4 (a)) ne révèle pas de pics marqués sauf un léger épaulement dans les spectres de F5 et F6 à ~425 nm. Les spectres de PL (figure 3.4 (b)) pris à $\lambda_{\text{ex}} = 420$ nm montrent que l'émission va de 675 nm pour les plus grosses particules à 578 nm pour les plus petites. Les fractions F2 et F3 sont équivalentes et émettent à 663 nm, idem pour les fractions F5 et F6 émettent à 634 nm. Il y a donc 7 fractions différentes dans la solution. Le décalage vers les petites λ_{em} avec le nombre de la fraction peut être attribué au confinement quantique. On constate également un décalage de Stokes très grand et des spectres de PL larges comme dans le cas des QDs de Cu-In-S du chapitre 2.

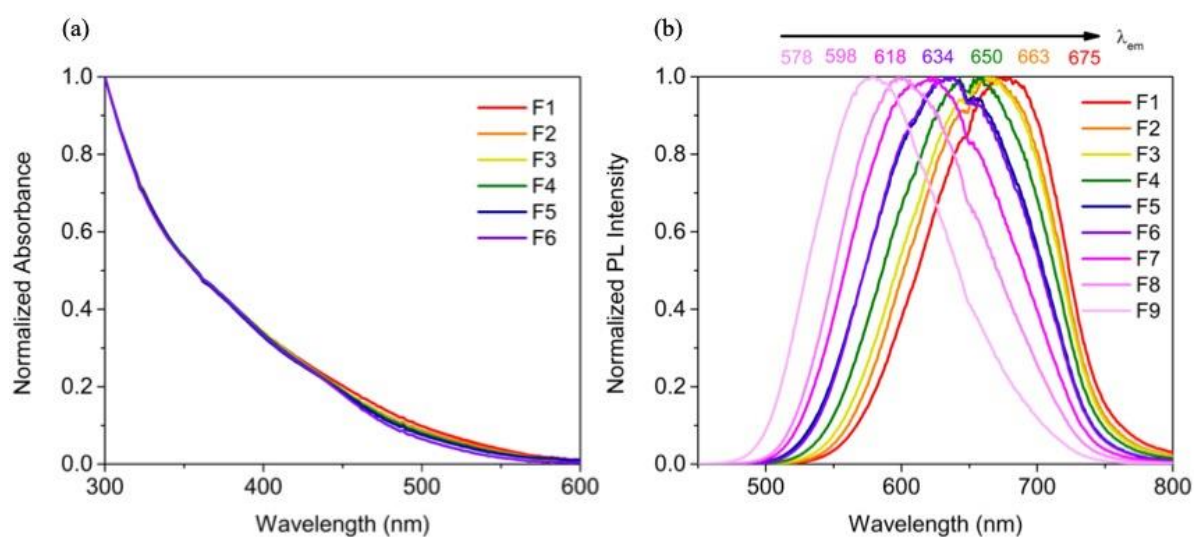


Figure 3.4 : Les spectres (a) d'absorption et (b) de PL des différentes fractions de QDs Ag-In-S cœur.

3.1.2. Temps de vie de PL et PLQY

La figure 3.3 (solutions sous lampe UV) montre que la luminescence est plus élevée avec les QDs d'Ag-In-S qu'avec le QDs Cu-In-S dans les mêmes conditions de synthèse. Afin de mettre en évidence cette différence et son origine, on a mesuré le temps de vie de PL et le PLQY des fractions.

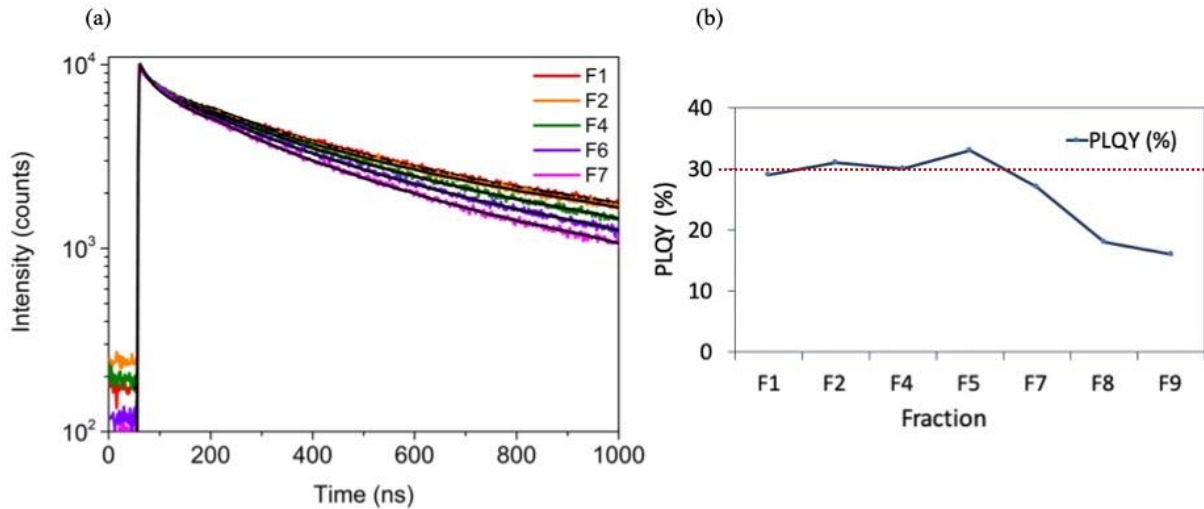


Figure 3.5 : (a) Temps de vie de PL et PLQY des différentes fractions de QDs Ag-In-S cœur.

La figure 3.5 (a) montre le temps de vie de PL des fractions F1 (675 nm), F2 (663 nm), F4 (650 nm), F6 (634 nm) et F7 (618 nm). Les décroissances ont toutes été simulées correctement par trois fonctions exponentielles. Par exemple, si l'on considère F1, la simulation du temps de vie avec deux fonctions exponentielles donne un $\chi^2 = 1.6$. Ce dernier diminue à $\chi^2 = 1.2$ quand trois fonctions exponentielles sont utilisées.

On peut aussi noter une décroissance de l'intensité de PL plus rapide quand la taille des particules diminue comme c'est le cas des différentes fractions de Cu-In-S.

Tableau 3.2 : Détail des 3 temps de vie de PL et le PLQY de quelques fractions.

Fraction		τ_1 (ns) – A ₁ (%)	τ_2 (ns) – A ₂ (%)	τ_3 (ns) – A ₃ (%)	χ^2	PLQY (%)
F1	3 exp	16 ns – 0.9%	219 ns – 20.5%	874 ns – 78.6%	1.2	29
	2 exp	-	178 ns – 18.1%	843 ns – 81.9%	1.6	
F2 = F3		22.5 ns – 1.4%	234 ns – 23.6%	826 ns – 75.0%	1.4	31
F4		18.7 ns – 1.1%	204 ns – 23.1%	741 ns – 75.8%	1.3	33
F5 = F6		16.8 ns – 1.3%	199 ns – 24.7%	702 ns – 74.0%	1.3	30
F7		19.6 ns – 1.6%	193 ns – 27.3%	659 ns – 71.1%	1.3	28

Le PLQY (figure 3.5 (b)) reste quasi-inchangé et proche de 30% pour les 7 premières fractions. Les fractions F8 et F9 ont des PLQY proches de 18% et 16% respectivement. Le tableau 3.2 détaille les différentes contributions de PL. Les temps de vie courts (τ_1) et moyens (τ_2) et leurs

contributions sont inchangés quelle que soit la fraction alors qu'on constate une perte de plus de 200 ns dans le temps de vie long (τ_3) entre F1 et F7 avec une contribution quasi-constante. Si l'on considère le modèle de DAP, τ_1 correspondrait à la recombinaison de charges liés aux défauts de surface, τ_2 correspondait aux DAP proches avec une interaction Coulombienne forte et τ_3 aux DAP plus éloignés avec une interaction Coulombienne réduite. D'après les valeurs de τ_2 et de τ_3 , les DAP proches pourraient se situer plus en surface et les DAP éloignés se situeraient plus à l'intérieur des QDs cœur, ce qui expliquerait la dépendance en taille de τ_3 . En effet, plus la particule est petite et plus la probabilité d'avoir des défauts intrinsèques proches augmente et plus l'interaction Coulombienne augmente. Ainsi, la recombinaison de charges est plus probable et le temps de vie de recombinaison plus rapide.

Il semblerait que les QDs d'AgInS₂ sont moins susceptibles de présenter de défauts de surface que ceux de CuInS₂, avec la contribution de τ_1 étant 10 fois moins importante chez les QDs d'AgInS₂ (~1-2%) que ceux du CuInS₂ (~10-20%).

3.1.3. Effet de la coquille sur les propriétés photophysiques

La solution de QDs cœur/coquille est fractionnée pour séparer les QDs en fonction de leur taille. La figure 3.6 montre les 8 fractions séparées par précipitation sélective, sous lumière blanche et sous excitation UV à 365 nm.



Figure 3.6 : Les 8 fractions sous lumière blanche en haut et sous une excitation UV à 365 nm en bas.

3.1.3.1. Absorption et émission

Les spectres d'absorption (figure 3.7 (a)) présente un épaulement bien marqué pour les plus petites particules à partir de F6. Les spectres de PL sont décalés vers les petites longueurs d'onde avec chaque précipitation et identiques à ceux décrits dans la synthèse de référence. La passivation est efficace car l'on constate une augmentation du PLQY et une diminution des contributions liées aux temps de recombinaisons courts τ_1 . Le PLQY (figure 3.8 (b)) augmente considérablement après la croissance de la coquille avec un PLQY maximal pour F3 à 73%. Toutes les valeurs de PLQY sont plus élevées que celles obtenues par Stroyuk *et al.*¹²⁹

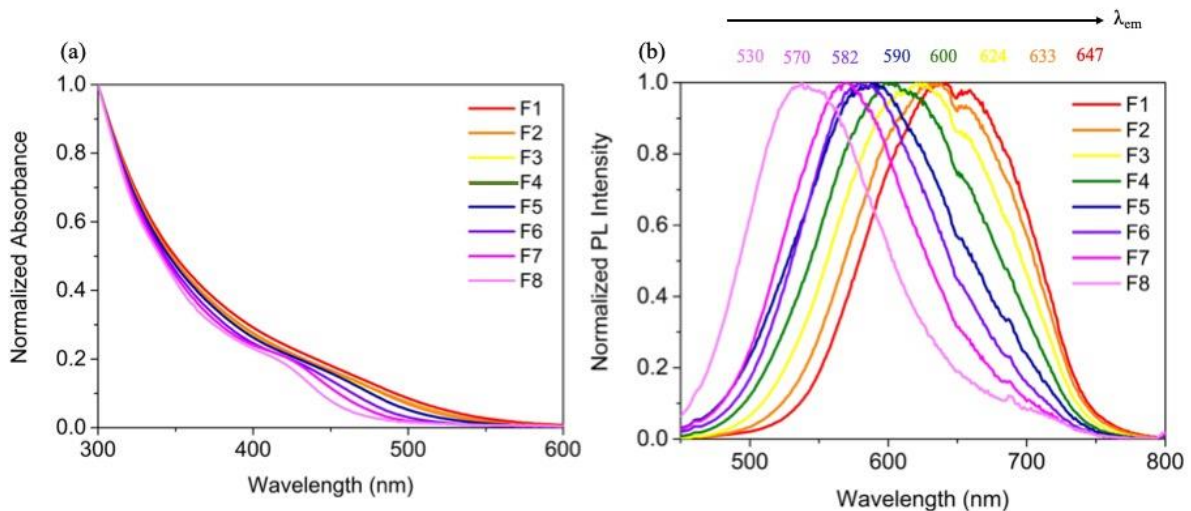


Figure 3.7 : Spectres (a) d'absorption et (b) d'émission des 8 fractions de QDs Ag-In-S/ZnS cœur/coquille.

La méthode de l'injection à chaud avec l'ajout de thiourée comme précurseur de soufre ainsi que le temps de chauffe plus long pourraient contribuer à une meilleure passivation de la surface. Afin de confirmer la passivation de surface, le temps de vie de PL a été mesuré sur quelques fractions (figure 3.8). Le tableau 3.3 illustre le nombre de fonctions exponentielles utilisées, la valeur de χ^2 , les temps de vie et leurs contributions.

Tableau 3.3 : Détail des temps de vie de PL et le PLQY de quelques fractions.

Fraction		τ_1 (ns) – A ₁ (%)	τ_2 (ns) – A ₂ (%)	τ_3 (ns) – A ₃ (%)	χ^2	PLQY (%)
F1	2exp	-	269 ns – 28.3%	895 ns – 71.67%	1.3	57
	3exp	22.9 ns – 0.7%	318 ns – 34.2%	961 ns – 65.1%	1.1	
F3	2exp	-	275 ns – 34.6%	715 ns – 65.4%	1.2	73
	3exp	0.15 ns – 95.5%	281 ns – 1.6%	722 ns – 2.9%	1.1	
F4	2exp	-	231 ns – 32.7%	603 ns – 67.3%	1.3	69
	3exp	23.2 ns – 0.8%	269 ns – 40.7%	642 ns – 58.6%	1.2	
F5	2exp	-	192 ns – 27.2%	533 ns – 72.7%	1.3	58
	3exp	0.15 ns – 96.9%	203 ns – 0.9%	543 ns – 2.2%	1.1	

Les temps de vie de PL des fractions F3 et F5 sont simulés parfaitement par 2 fonctions exponentielles. Sur les figures 3.8 (e) et (f), le temps de vie de F3 peut être simulé parfaitement avec 2 et 3 fonctions exponentielles. Cependant, comme illustré sur le tableau 3.3, le fit avec 3 fonctions exponentielles donne un temps de vie majoritaire très court ($\tau_1 = 0.15$ ns à 95.5%) qui est aberrant chez les composés ternaires, malgré la réduction du facteur χ^2 . La même observation est faite pour F5. Ceci indique que les défauts de surface (liaisons pendantes) ont été totalement passivés par le ZnS. Dans le cas de F1 et F4, il est possible de simuler les temps de vie avec 2 ou 3 fonctions exponentielles. Par exemple, sur la figure 3.8 (c), le temps de vie de F1 est simulé parfaitement par 3 fonctions exponentielles. Toutefois, si l'on fait un zoom entre 0 et 120 ns (Figure 3.8 (d)), 2 fonctions exponentielles simulent moins bien les temps de vie courts. Il est nécessaire d'ajouter une 3^{ème} fonction afin d'accéder aux temps de recombinaison courts malgré leurs contributions faibles (<1%). La diminution de la contribution de τ_1 indique que les défauts de surface ont été partiellement passivés.

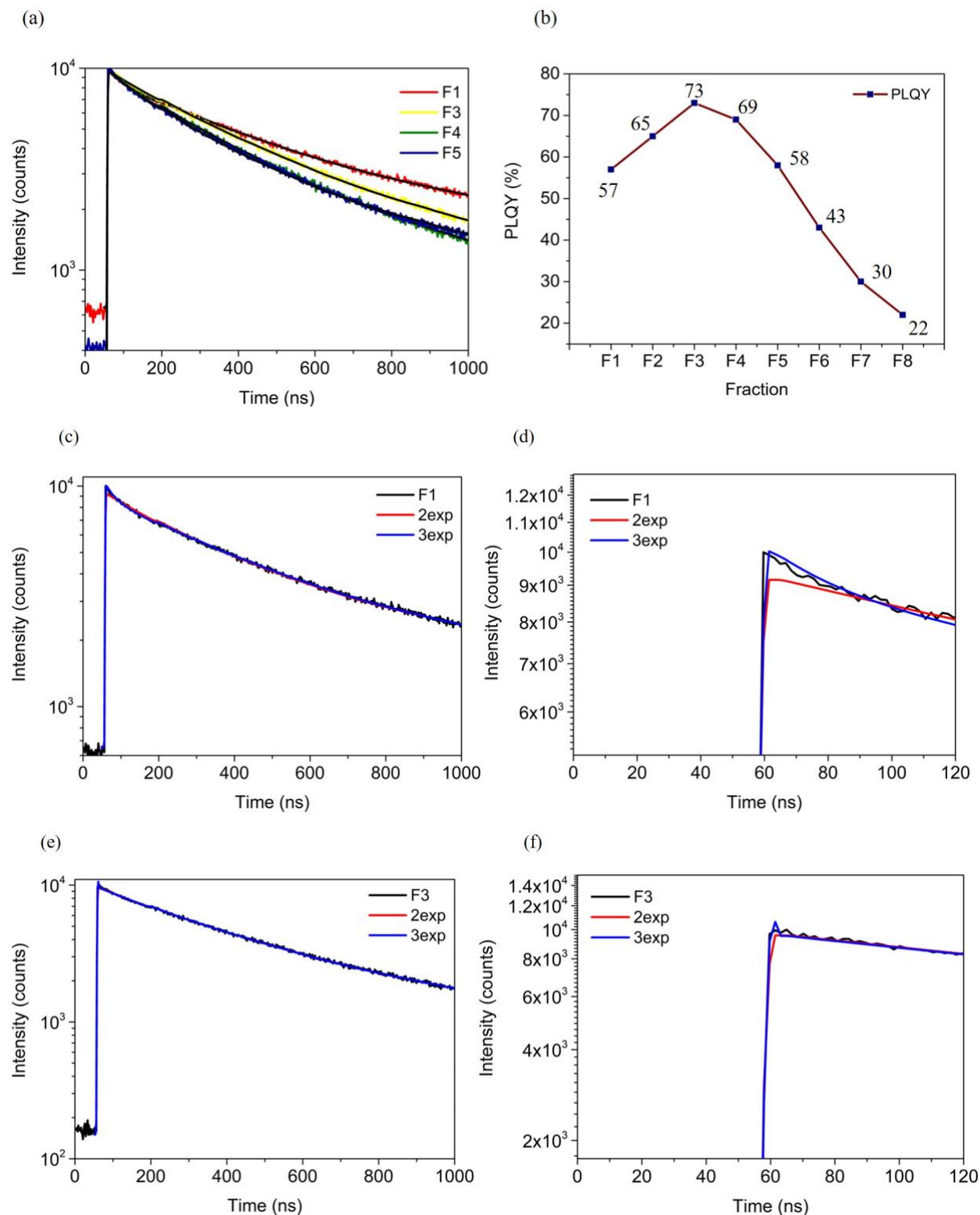


Figure 3.8 : (a) Temps de vie de PL de quelques fractions de QDs cœur/coquille. (b) PLQY de toutes les fractions de Ag-In-S/ZnS. (c) et (d) Simulation des temps de vie de F1 et F3 respectivement par 2 et 3 fonctions exponentielles. (d) et (f) Zoom des temps de vie entre 0 et 120 ns pour F1 et F3 respectivement.

En considérant l'amélioration des résultats photophysiques des QDs cœur/coquille par rapport à la publication de référence, la méthode d'injection lente à chaud des précurseurs de coquille ainsi que le temps de chauffe prolongé sont des paramètres qui contribuent à une meilleure passivation de la surface des QDs en diminuant considérablement les défauts de surface et en les éliminant complètement chez certaines fractions.

3.2. Structure et composition des QDs

Les diffractogrammes de 4 fractions différentes montrent que les QDs cristallisent dans la structure chalcopyrite illustré par la figure 3.9 (a) ci-dessous. La baisse d'intensité est due au fait que la quantité de matière analysée était plus faible pour F5 et F6. Sur la figure 3.9 (b), un très léger décalage des pics de diffraction vers les grands angles est constaté après la croissance de la coquille pour la fraction AIS-ZnS-F3.

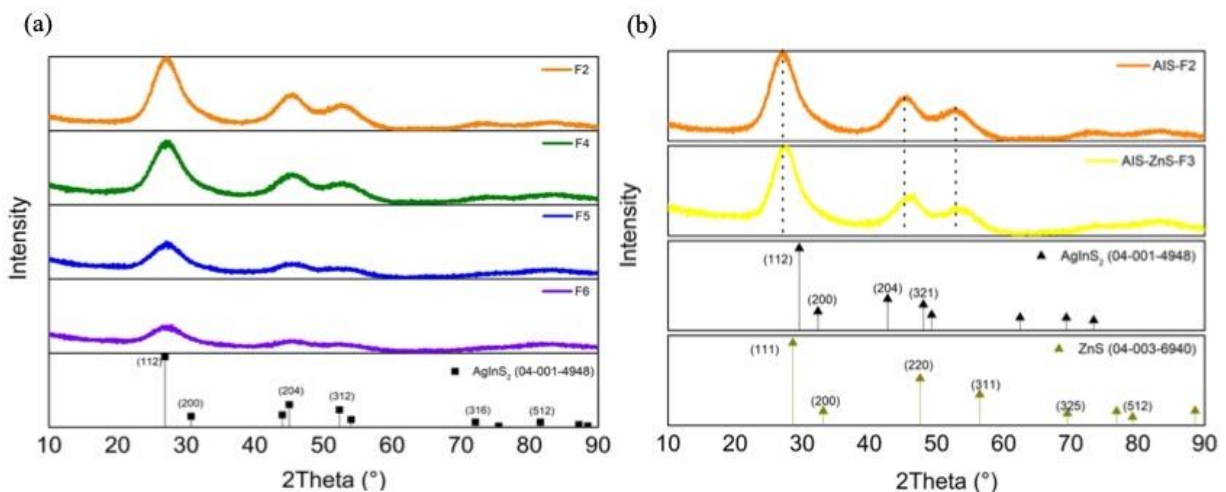


Figure 3.9 : (a) Diffractogrammes des fractions F2, F4, F5 et F6. Les QDs cristallisent dans la structure chalcopyrite correspondant à la référence ICDD : 04-001-4948. (b) Comparaison des diffractogrammes des QDs cœur (F2) et cœur/coquille (F3).

L'analyse de la composition par EDX a été faite sur quelques fractions pour voir l'évolution de la composition des QDs cœur avec la taille des particules. La présence de la coquille de ZnS a aussi été vérifiée. Les résultats de l'analyse EDX sont résumés sur la figure 3.10 ci-dessous :

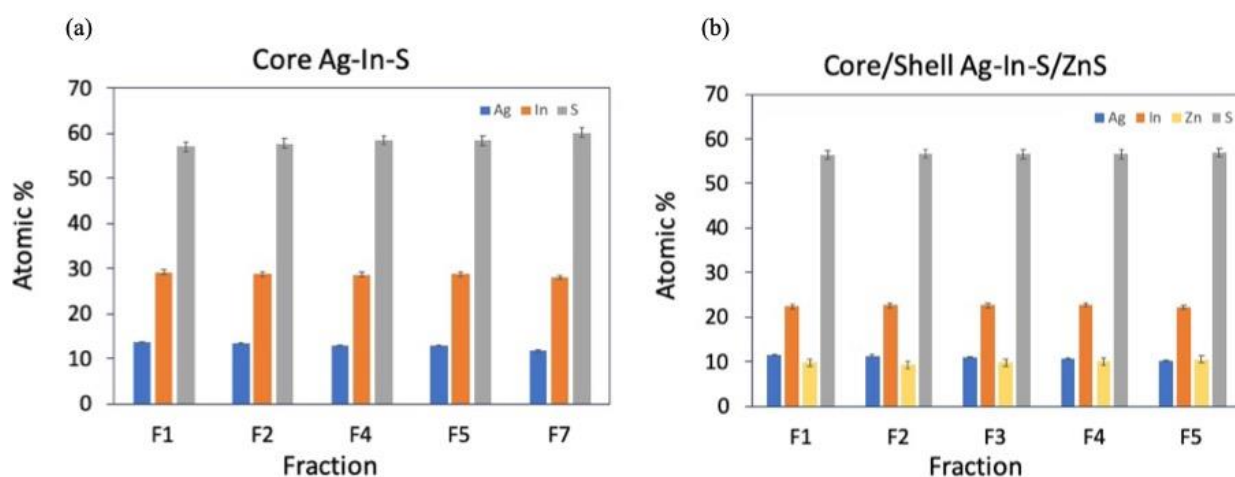


Figure 3.10 : Composition de quelques fractions de QDs cœur et cœur/coquille.

La composition des **QDs cœur** (figure 3.10 (a)) varie peu de F1 à F7 avec un rapport de **Ag : In : S ~ 1 : 2 : 4**. On a donc séparé les fractions en fonction de leur taille et les propriétés photophysiques découlent de l'effet de confinement quantique. **Les QDs sont déficients en Ag avec un rapport d'Ag : In ~ 2**. La présence du zinc et l'augmentation du soufre chez les QDs cœur/coquille confirme la croissance du ZnS. Le rapport d'**Ag : Zn est ~1** pour tous les QDs. La composition des **QDs cœur/coquille** est constante avec **Ag : In : Zn : S ~ 1 : 2 : 1 : 5**.

4. Stratégies d'optimisation de la synthèse

4.1. Effet de l'acide citrique sur la luminescence

Dans la synthèse originale, l'acide citrique est ajouté dans le milieu réactionnel pour réduire la réactivité de l'indium par rapport au soufre. Selon la théorie HSAB, les ions In^{3+} (acides durs) se lient préférentiellement aux citrates (bases dures) qu'aux ions HS^- libérés par le Na_2S . Le complexe In-citrate est moins réactif en solution. L'acide citrique abaisse le pH final de la solution à 7.5. Afin d'étudier l'effet de l'acide citrique sur les propriétés photophysiques des QDs, on l'a enlevé du milieu réactionnel. Il est remplacé par une solution de HCl (2M) pour ajuster le pH du milieu. La réaction se fait dans les mêmes conditions que précédemment.

La solution finale de QDs cœur est polydisperse. Suite à la précipitation sélective, on a séparé 12 fractions comme illustrées sur la figure 3.11 ci-dessous.



Figure 3.11 : En haut – Les 12 fractions sous lumière blanche. En bas – Les 12 fractions sous excitation UV à 365 nm.

On a mesuré l'absorption et l'émission de ces QDs cœur. Les résultats sont illustrés sur la figure 3.12. L'épaulement dans les spectres d'absorption sont mieux définis sans acide citrique. On voit le décalage de cet épaulement vers les petites longueurs d'onde lorsque la taille des particules diminue. Le même comportement est observé pour les spectres de PL, indiquant l'effet de confinement quantique. Les λ_{em} sont légèrement décalées vers les petites longueurs d'onde par rapport à la synthèse originale. Ceci pourrait correspondre à un changement dans la taille et/ou la composition des QDs cœur.

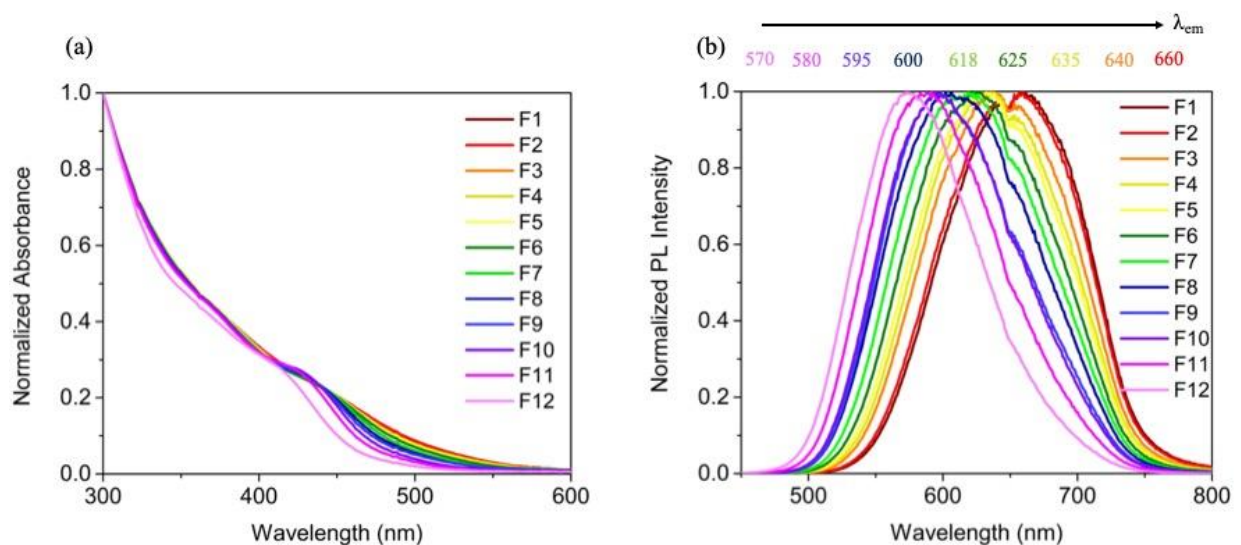


Figure 3.12 : Spectres (a) d'absorption et (b) d'émission des différentes fractions de QDs cœur synthétisés sans acide citrique.

L'analyse EDX a été faite sur quelques fractions afin de voir l'évolution de la composition des QDs synthétisés en l'absence de l'acide citrique. La figure 3.13 ci-dessous illustre la composition de quelques fractions. La composition des différentes fractions reste très proche de celles synthétisées en présence d'acide citrique avec une légère déficience en Ag. L'acide citrique n'influence pas de manière flagrante la composition des QDs mais pourrait jouer sur la cinétique réactionnelle et la taille des QDs, en affectant notamment la réactivité de l'indium. Des mesures de temps de vie et de PLQY ont été faites sur les fractions et résumées dans le tableau 3.4 ci-dessous. Trois fonctions exponentielles ont été utilisées afin de simuler parfaitement les courbes de décroissance de la PL.

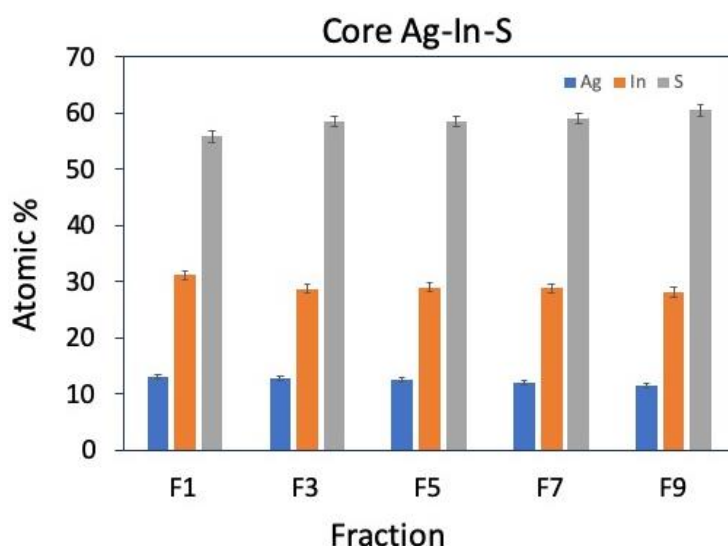


Figure 3.13 : Composition de quelques fractions de QDs cœur Ag-In-S synthétisés en l'absence d'acide citrique.

Tableau 3.4 : Détail des temps de vie de PL et le PLQY de quelques fractions de QDs sans acide citrique.

Fraction	τ_1 (ns) – A ₁ (%)	τ_2 (ns) – A ₂ (%)	τ_3 (ns) – A ₃ (%)	χ^2	PLQY (%)
F1	21 ns – 1%	194 ns – 18.4%	849 ns – 80.7%	1.1	30
F5	20.4 ns – 1.1%	184 ns – 22.3%	733 ns – 76.6%	1.1	33
F7	19.5 ns – 0.9%	188 ns – 21.8%	707 ns – 77.4 %	1.1	30
F9	20.2 ns – 1.7%	180 ns – 28.4%	679 ns – 69.9%	1.2	28

Les valeurs de PLQY et les temps de vie ainsi que leurs contributions, résumés dans le tableau 3.4 ci-dessus, sont similaires aux QDs cœur synthétisés en présence d'acide citrique. Les propriétés optiques et la composition sont faiblement influencées par l'acide citrique. Le léger gain de PLQY et la baisse de la contribution de τ_1 pourrait indiquer que la surface des QDs est mieux passivée par les ligands GSH en l'absence de l'acide citrique. Ce dernier pourrait jouer le rôle de ligand quand il est présent en solution.

4.2. Effet du dopage des QDs cœur par le cuivre

Afin de décaler les λ_{em} le plus vers le proche infrarouge, on a dopé les QDs d'Ag-In-S au cuivre. En effet, le CuInS₂ ayant un *gap* plus petit que celui de l'AgInS₂, l'introduction du Cu en quantité dopante dans l'AgInS₂ permet de varier le *gap* des QDs entre celui du CuInS₂ et de l'AgInS₂.

Raevskaya *et al.*¹³⁴ sont les seuls à avoir synthétisés des QDs d'AgInS₂ dopés au Cu dans l'eau et stabilisés avec du MAA. Ils ont constaté un décalage de λ_{em} de 700 nm à 780 nm quand le rapport des précurseurs Cu : Ag : In : S est varié entre 0.2 : 2 : 7 : 10 à 2 : 2 : 7 : 10. L'intensité de PL est maximale pour les QDs les plus faiblement dopés au cuivre. La λ_{em} des QDs d'AgInS₂ non-dopés est initialement à 630 nm. La taille des QDs non-dopés et dopés est similaire. Le PLQY maximale de 58% est obtenu après passivation avec le ZnS pour la fraction émettant à 645 nm et contenant un rapport de Cu : Ag = 0.27.

On a souhaité synthétiser des QDs d'Ag-In-S dopés au cuivre en s'inspirant de la synthèse de Raevskaya *et al.*¹³⁴ Le protocole de synthèse utilisé est similaire à celui décrit dans la partie 2 de ce chapitre pour synthétiser les QDs d'Ag-In-S. On a introduit du nitrate de cuivre dans la synthèse tel que les rapports de Cu : Ag = 1 : 9 et Cu : Ag : In : S = 1 : 9 : 40 : 50. Toutes les conditions de synthèse sont les mêmes que celles utilisées pour les QDs non-dopés (voir Annexe A.3). L'ajout du cuivre avant le début de la synthèse indique que les ions Cu⁺ sont impliqués dans la phase de nucléation. A la fin de la réaction, on obtient une solution de QDs qui sont séparés en fonction de leur taille (Figure 3.14 (a) et (b)). Parmi les 9 fractions séparées, F4 et F5 sont équivalentes.

Les spectres d'absorption (Figure 3.14 (c)) n'ont pas d'épaule visible, sauf pour les dernières fractions qui en montrent deux vers environ 370 et 420 nm. Les spectres de PL (Figure 3.14 (d)) des fractions sont tous décalés vers les grandes longueurs d'onde par rapport aux QDs d'Ag-In-S où la λ_{em} maximale est à 675 nm. La λ_{em} varie de 695 nm à 635 nm de F1 à F8. Seul

F9 est à 570 nm. Ce décalage indique que le gap des QDs a changé soit suite à un changement de la composition ou soit à une augmentation de la taille des QDs. L'asymétrie des spectres de PL des fractions F1 à F3 est attribuée à la perte d'efficacité du détecteur au-delà de 700 nm. Pour la même raison l'intensité de PL détectée est plus faible que ce qui est réellement émise. Plus λ_{em} est proche de 700 nm et plus l'asymétrie est prononcée.

Le PLQY et le temps de vie de PL ont été mesurés pour quelques fractions (figure 3.15 et tableau 3.5). Le PLQY est sous-estimé pour les fractions F1 à F3 dont λ_{em} est proche de 700 nm car une grande partie du signal de PL est perdue. Un PLQY maximal de 21% est obtenu pour F5.

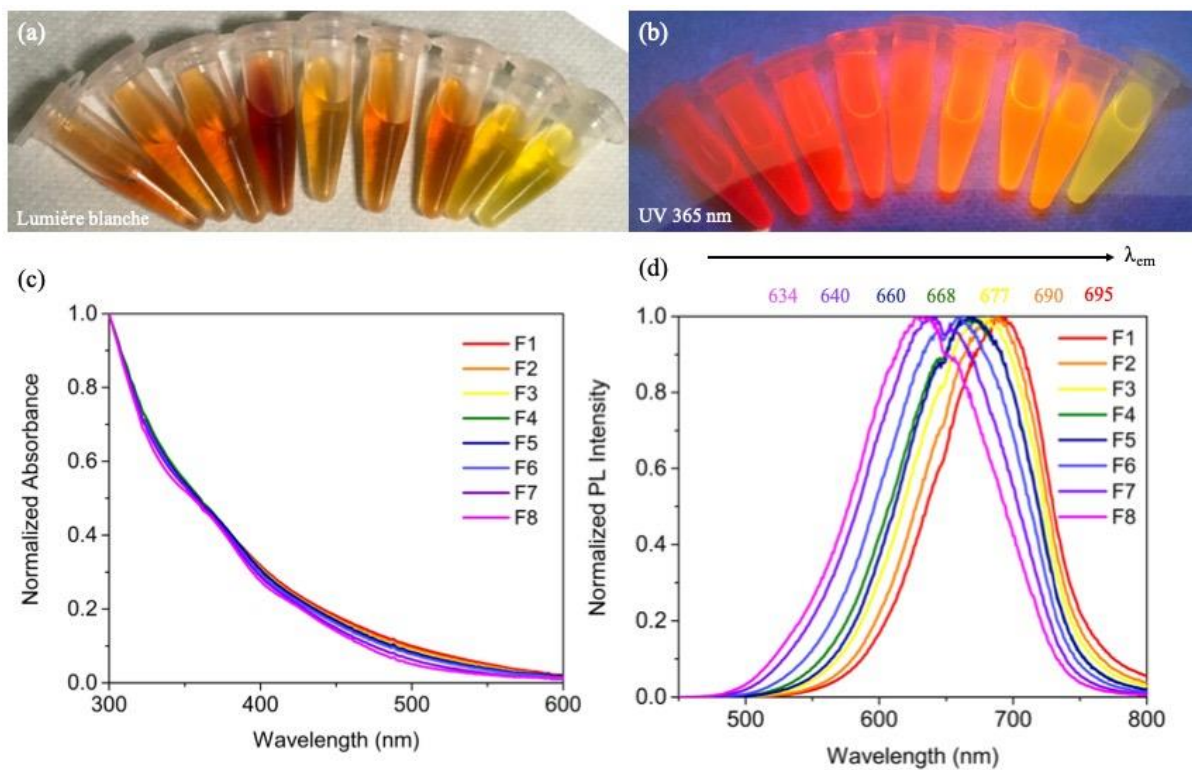


Figure 3.14 : (a) et (b) Les 9 fractions séparées, sous lumière blanche et sous excitation UV à 365 nm. (c) et (d) Les spectres d'absorption et de PL de 8 fractions.

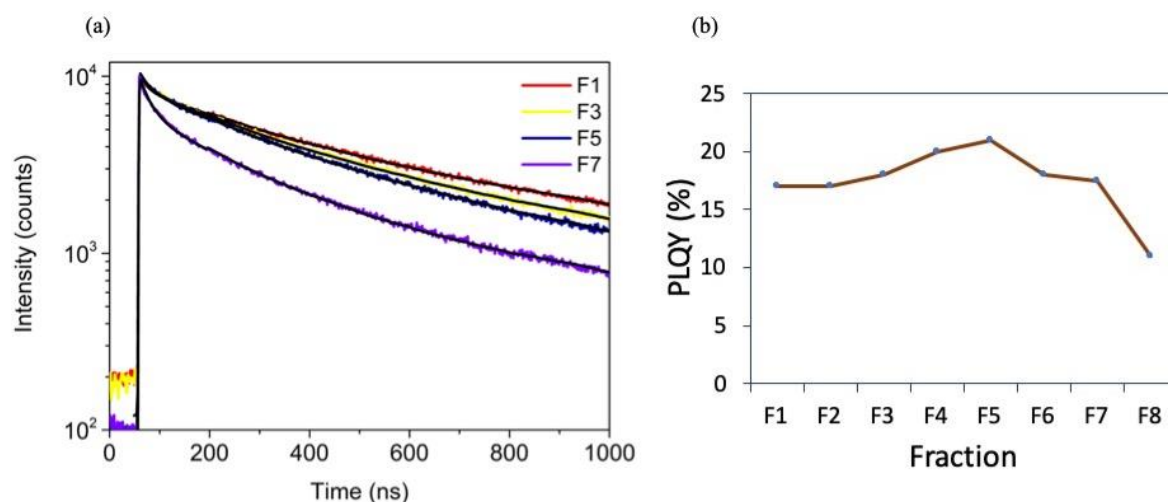


Figure 3.15 : (a) Temps de vie de PL et (b) PLQY des QDs d'Ag-In-S dopés au Cu.

Les temps de vie sont tous simulés avec 3 fonctions exponentielles. Sur le tableau 3.5 ci-dessous, on constate que les fractions F1 à F5 ont des temps de vie τ_1 et τ_2 plus faibles que les QDs non-dopés, avec des contributions inférieures. Ceci indique que ces QDs ont peu de défauts de surface comme les liaisons pendantes et les lacunes atomiques. Le temps de vie τ_3 est aussi plus court (perte de ~ 100 ns) mais sa contribution est plus élevée.

Lors de la synthèse, on suppose que certains ions Cu^+ viennent combler les lacunes de Ag^+ ou remplacer les atomes d'Ag dans la structure cristalline.¹⁴⁸ La distorsion des sites tétraédriques cationiques (modèle du *self-trapped exciton*) ainsi que l'apparition de défauts accepteurs intrinsèques additionnels peuvent expliquer la diminution de τ_3 et l'augmentation de sa contribution. Les ions Cu^+ en solution peuvent passiver certains défauts de surface (liaisons pendantes et lacunes surfaciques d' Ag^+). Cette passivation ainsi que la distorsion locale de la maille cristalline en surface entraîneraient la diminution des contributions de τ_1 et τ_2 . La fraction F7 contient plus de défauts de surface mais son PLQY est comparable aux autres fractions.

Le mode de synthèse des QDs dopés influence leurs propriétés photophysiques. Dans la synthèse organique des QDs d'AgInS₂ dopés au cuivre, Chen *et al.*¹⁴⁹ ont injecté le précurseur de cuivre dans le milieu réactionnel après la croissance des QDs d'AgInS₂. Ils ont constaté une augmentation du temps de vie et de la PL après le dopage des QDs. Stroyuk *et al.*⁵⁸ ont fait le même constat sur les QDs de CdS et CdSe/CdS dopés au cuivre alors que le précurseur de cuivre a été ajouté avant le début de la synthèse.

Tableau 3.5 : Détail des temps de vie de PL et le PLQY de quelques fractions QDs dopés au Cu.

Fraction	τ_1 (ns) – A ₁ (%)	τ_2 (ns) – A ₂ (%)	τ_3 (ns) – A ₃ (%)	χ^2	PLQY (%)
F1	11.7 ns – 0.7%	199 ns – 15.1%	755 ns – 84.3%	1.3	17
F3	16.3 ns – 0.9%	190 ns – 18.4%	670 ns – 80.7%	1.3	18
F5	16.6 ns – 0.9%	183 ns – 19.8%	626 ns – 79.2%	1.5	21
F7	21.6 ns – 3.7%	180 ns – 31.8%	669 ns – 64.5%	1.4	18

L'analyse EDX a été faite sur les différentes fractions. Les résultats sont présentés sur la figure 3.16. Aucune contribution de Cu n'a pu être détectée dans les QDs de différentes tailles. La composition des QDs reste proche de Ag : In : S = 1 : 2 : 4. L'analyse de la composition par EDX n'est sensible qu'à partir de 0.5% d'atomes. Comme le Cu est un dopant, il est présent en très faible quantité dans les QDs. La méthode d'analyse la plus appropriée serait l'analyse par ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy*) qui permet de quantifier les éléments présents en très faible quantité.

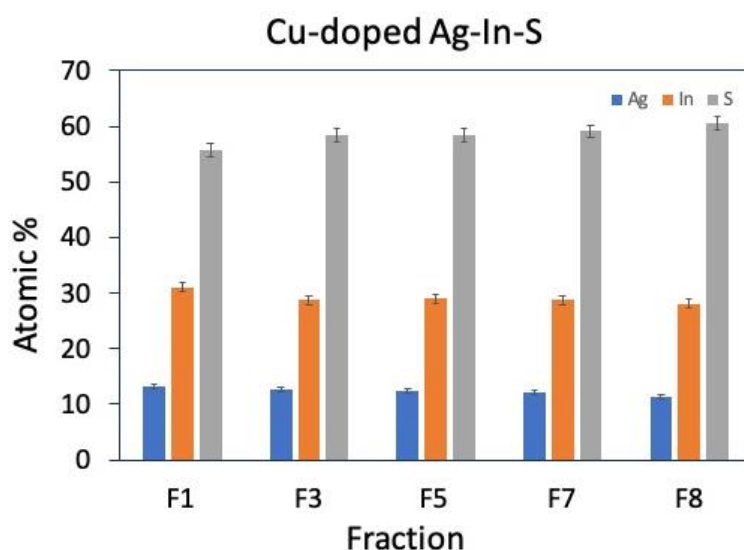


Figure 3.16 : Composition des différentes fractions des QDs d'Ag-In-S dopés au cuivre.

Le dopage des QDs d'Ag-In-S au cuivre a permis de décaler la λ_{em} vers les grandes longueurs d'onde. Les QDs d'Ag-In-S dopés ont des temps de vie et de PLQY plus faibles que ceux des QDs non-dopés. L'introduction du cuivre pourrait entraîner l'apparition de défauts accepteurs intragaps. L'augmentation des défauts augmenterait la probabilité de recombinaison des charges, diminuant ainsi le temps de vie de recombinaison global des QDs. La baisse de PLQY

pourrait indiquer que l'introduction des QDs augmente les chemins de recombinaison non-radiatifs. La comparaison des résultats de mesure de temps vie indique que le nombre de chemins de recombinaison non-radiatifs est plus important dans les QDs non-dopés de Cu-In-S que dans l'Ag-In-S.

4.3. Synthèse à grande échelle

La synthèse des QDs en milieu aqueux est simple à réaliser. Elle consiste en très peu d'étapes (méthode du « *heat-up* » d'une solution contenant tous les précurseurs) avec un montage expérimental simple. De plus, la synthèse ne nécessite pas de travailler sous atmosphère inerte. La simplicité de cette synthèse la rend idéale pour les réalisations à l'échelle industrielle sous la condition que les propriétés des QDs restent inchangées.

On a donc souhaité synthétiser les QDs cœur d'Ag-In-S à grande échelle (aussi appelée « *upscaling* ») afin de vérifier si leurs propriétés évoluent.

4.3.1. « *Upscaling* » (x2)

Dans un premier temps on a seulement doublé la quantité de chaque précurseur de la synthèse décrite dans la partie 2 de ce chapitre. Le volume total de la solution est 20.9 ml au lieu de 10.45 ml dans la synthèse originale des QDs cœur. Les conditions de synthèse (concentration de précurseurs, température, temps de réaction) sont les mêmes. A la fin de la réaction, on obtient 2 fois plus de QDs cœur. Le fractionnement de la solution mère (voir Annexe A.5) permet de séparer 8 fractions (figure 3.17 (a)). Sur la figure 3.17 (b), les spectres d'absorption ont des épaulements mieux définis que la synthèse originale. Ces épaulements se décalent vers le bleu lorsque la taille des QDs diminue. Le même constat est fait sur les spectres de PL de la figure 3.17 (c). La PL varie de 665nm à 567 nm avec une perte de ~10 nm dans λ_{em} pour chaque fraction comparée à celles de la synthèse originale.

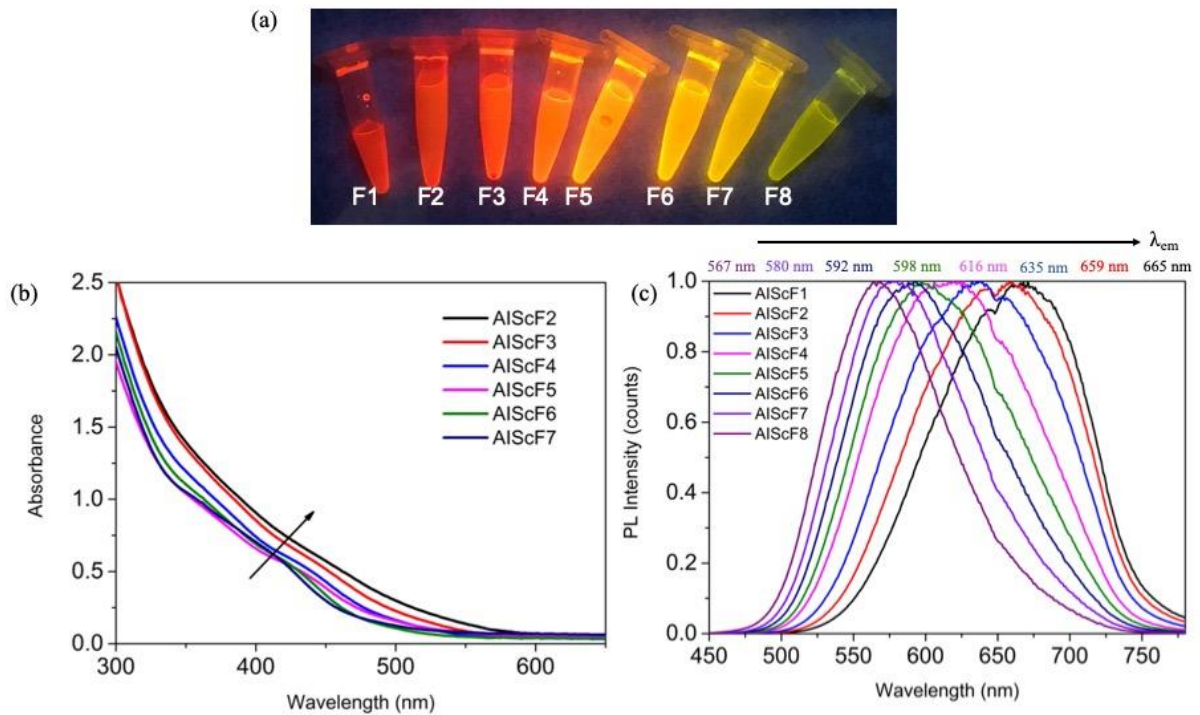


Figure 3.17 : (a) Huit fractions sont séparées de la solution mère de QDs cœur avec des spectres d'absorption (b) et de PL (c) montrant le décalage de vers les petites λ_{em} l'épaule et de la PL quand la taille des QDs diminue.

Sur la figure 3.18 (a) ci-dessous, on constate une augmentation du PLQY avec un plateau à $\sim 40\%$ de F2 à F5. C'est le PLQY le plus haut jamais atteint pour les QDs cœur ternaires dans l'eau, soit un gain de $\sim 10\%$ par rapport à la synthèse originale. La composition des QDs cœur, illustrée sur la figure 3.18 (b), est proche de **Ag : In : S $\sim 1 : 3 : 5$** pour F1 à F7. Cependant, F8 est très déficient en Ag alors que les quantités de In et S restent quasi-inchangées. La composition de F8 est **Ag : In : S $\sim 1 : 15 : 30$** . La déficience globale en Ag des QDs comparée à celle de la synthèse originale pourrait expliquer le décalage de ~ 10 nm de λ_{em} .

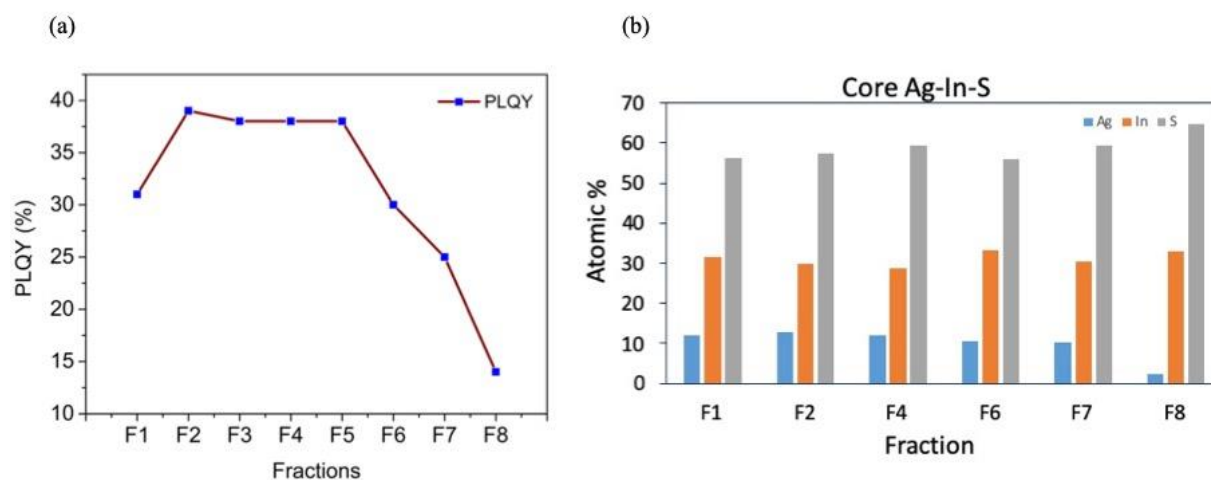


Figure 3.18 : (a) La PLQY et (b) la composition des différentes fractions des QDs cœur.

En analysant les temps de vie des fractions (Tableau 3.6), on a constaté que les contributions de τ_1 et τ_2 sont plus faibles de F1 à F4 et inférieures à 1% et 25% respectivement. Ceci pourrait expliquer le gain de PLQY car les QDs contiennent moins de défauts de surface. La diminution de τ_3 pourrait indiquer une diminution en taille des QDs par rapport à la synthèse originale.

Tableau 3.6 : Détail des 3 temps de vie de PL et le PLQY de quelques fractions de QDs.

Fraction	τ_1 (ns) – A ₁ (%)	τ_2 (ns) – A ₂ (%)	τ_3 (ns) – A ₃ (%)	χ^2	PLQY (%)
F1	25 ns – 0.7%	243 ns – 22.5%	761 ns – 76.3%	1	31
F2	19.6 ns – 0.5%	192 ns – 16.3%	746 ns – 83.3%	1.1	39
	-	170 ns – 15.0%	732 ns – 85.0%	1.2	
F3	20.5 ns – 0.6%	190 ns – 18.2%	719 ns – 81.2%	1.1	38
F4	17.9 ns – 1%	170 ns – 22.5%	647 ns – 76.5%	1.1	38
F5	22.2 ns – 1.7%	191 ns – 29.5%	637 ns – 68.8%	1.1	38
F6	20.8 ns – 1.9%	174 ns – 27.7%	624 ns – 70.4%	1.2	30
F7	20.5 ns – 2.5%	164 ns – 30.3%	605 ns – 67.2%	1.2	25
F8	21.4 ns – 4.8%	145 ns – 36.1%	590 ns – 59.1%	1.2	14

4.3.2. « Upscaling » (x10) et solution 2 fois plus concentrée

Cette fois, on a multiplié par dix la quantité de chaque précurseur afin d'avoir une 10 fois plus de QDs. Le volume de la solution est de 104.5 ml. Le chauffage de la solution à 100°C est cette fois plus longue à cause du volume important. Pendant la synthèse, la moitié de la solution a

évacué car le ballon tricol n'était pas étanche. Ainsi, la solution finale était 2 fois plus concentrée.

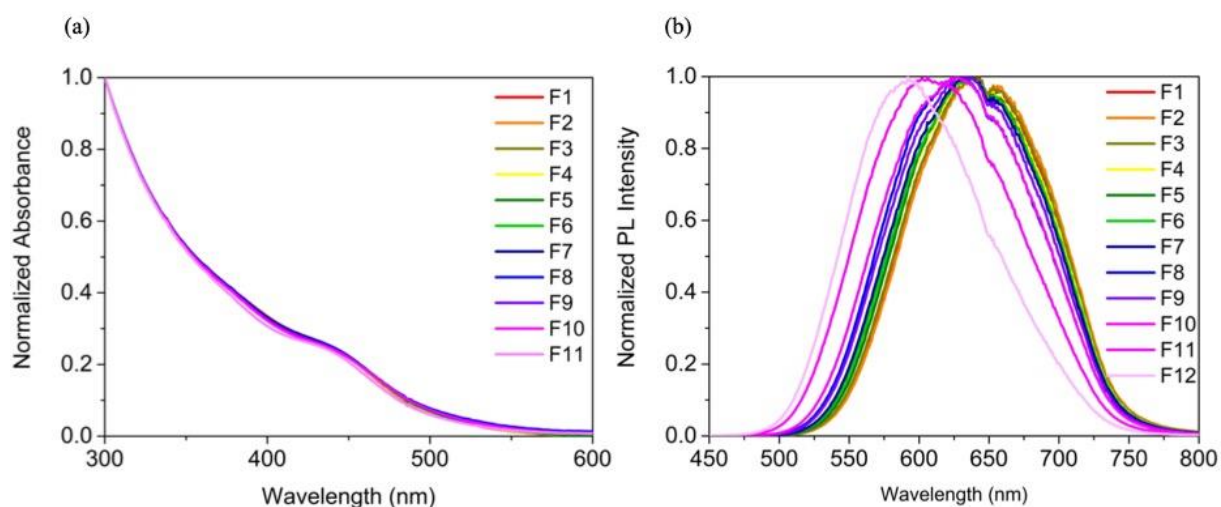


Figure 3.19 : Spectres d'absorption (a) et spectres de PL (b) des douze fractions séparées de la solution mère

La solution mère contient cette fois 12 fractions. Les spectres d'absorption (figure 3.19 (a)) ont des épaulements très marqués dont la position est indépendante de la taille des QDs. Les spectres de PL (figure 3.19 (b)) montrent que les 8 premières fractions sont équivalentes avec $\lambda_{em} = 630$ nm. La solution mère contient donc 6 fractions différentes et λ_{em} est décalée vers le bleu par rapport à la synthèse originale. Toutes les fractions ont été séparées en ajoutant au total 1.25 ml de 2-propanol dans 2 ml de solution mère. Le PLQY des fractions F1 à F7 a été évaluée à 35%.

La méthode du « *upscaling* » semble influencer les propriétés photophysiques des QDs. On a pu améliorer le PLQY des QDs cœur jusqu'à 40%. Cette valeur est la plus élevée jamais obtenue pour les QDs cœur d'Ag-In-S synthétisés dans l'eau. Une concentration plus élevée induit un décalage de λ_{em} vers les plus petites longueurs d'onde ce qui indique une diminution de la taille moyenne des QDs.

5. Conclusion

La synthèse de Stroyuk *et al.*¹²⁹ nécessite quelques modifications comme il a été précisé dans la partie 2 de ce chapitre. Ces modifications augmentent de quelques % la PLQY des QDs cœur avec une valeur maximale de 33% à 650 nm. La synthèse de la coquille a été améliorée par l'injection lente à chaud d'une solution de précurseurs de coquille contenant de l'acétate de zinc, la thiourée et le GSH. La synthèse de la coquille de ZnS a permis d'atteindre un PLQY de 73% pour une émission à 624 nm. C'est le PLQY le plus élevé jamais obtenu pour les QDs cœur/coquille ternaires passivés théoriquement avec une monocouche de ZnS. C'est aussi la première fois le temps de vie de PL peut être simulé par deux fonctions exponentielles pour les QDs cœur/coquille ternaires synthétisés dans l'eau. L'injection à chaud est une méthode à favoriser à la place du « *heat-up* » en milieu aqueux. On a constaté que le temps de vie de PL était plus long dans les QDs de AIS comparés aux QDs de CIS. De plus, la contribution de τ_1 plus faible (10 à 20 fois plus faible) semble indiquer que les QDs de AIS sont moins susceptibles de présenter des défauts de surface que les QDs de CIS. Le « *upscaling* » (x2) de la synthèse du cœur permet d'améliorer les propriétés des QDs cœur. Le PLQY maximal de ~40% est obtenu pour les QDs émettant entre 598 nm et 665 nm.

Le dopage des QDs de AIS par le cuivre permet de décaler les longueurs d'onde d'émission jusqu'à 695 nm. Cette synthèse a mis en évidence la perte d'efficacité du détecteur visible utilisé pour les mesures proches de 700 nm. Cette perte d'efficacité du détecteur résulte en des spectres de PL asymétriques. Pour les QDs émettant proche de 700 nm, le PLQY est sous-estimé. Une fonction de correction est en cours d'être déterminée afin de corriger les spectres de PL et ajuster les valeurs de PLQY.

La synthèse aqueuse des QDs ternaires ne permet pas de cibler les longueurs d'onde dans le proche infrarouge (NIR) ou dans l'infrarouge (IR). La croissance des QDs ainsi qu'une bonne cristallinité sont difficiles car la température de synthèse est limitée à 100°C dans la méthode du « *heat-up* » ou de l'injection à chaud.. La voie hydrothermale peut être une alternative mais nécessite plus de temps pour trouver les bonnes conditions de synthèse. Ces dernières dépendent de la nature des réactifs et des ligands.

Un moyen plus efficace de cibler le NIR et l'IR est de changer de matériau. On a fait le choix de travailler avec l'Ag₂S. Ce composé, dont la non-toxicité a été démontrée, est un matériau à

faible gap (0.9-1.1 eV). Les QDs d'Ag₂S peuvent potentiellement émettre au-delà de 1000 nm. La synthèse des nanoparticules d'Ag₂S dans l'eau est connue depuis une vingtaine d'années. Dans le prochain chapitre, on discute des possibles synthèses de QDs d'Ag₂S dans l'eau. Une synthèse originale a été mise en place pendant la thèse. Cette nouvelle approche a permis d'obtenir des QDs d'Ag₂S dont les propriétés photophysiques sont modulées par le temps de réaction. On a pu atteindre des longueurs d'onde d'émission supérieures à 1000 nm.

Chapitre 4 : Le composé Ag₂S

1. État de l'art

Comme précisé dans le chapitre 1, les émissions dans le proche infrarouge (NIR) et l'infrarouge (IR) sont très intéressantes pour l'imagerie *in vivo* car ces longueurs d'onde plus longues permettent une pénétration plus profonde dans les tissus biologiques sans l'inconvénient de l'autofluorescence du milieu biologique.

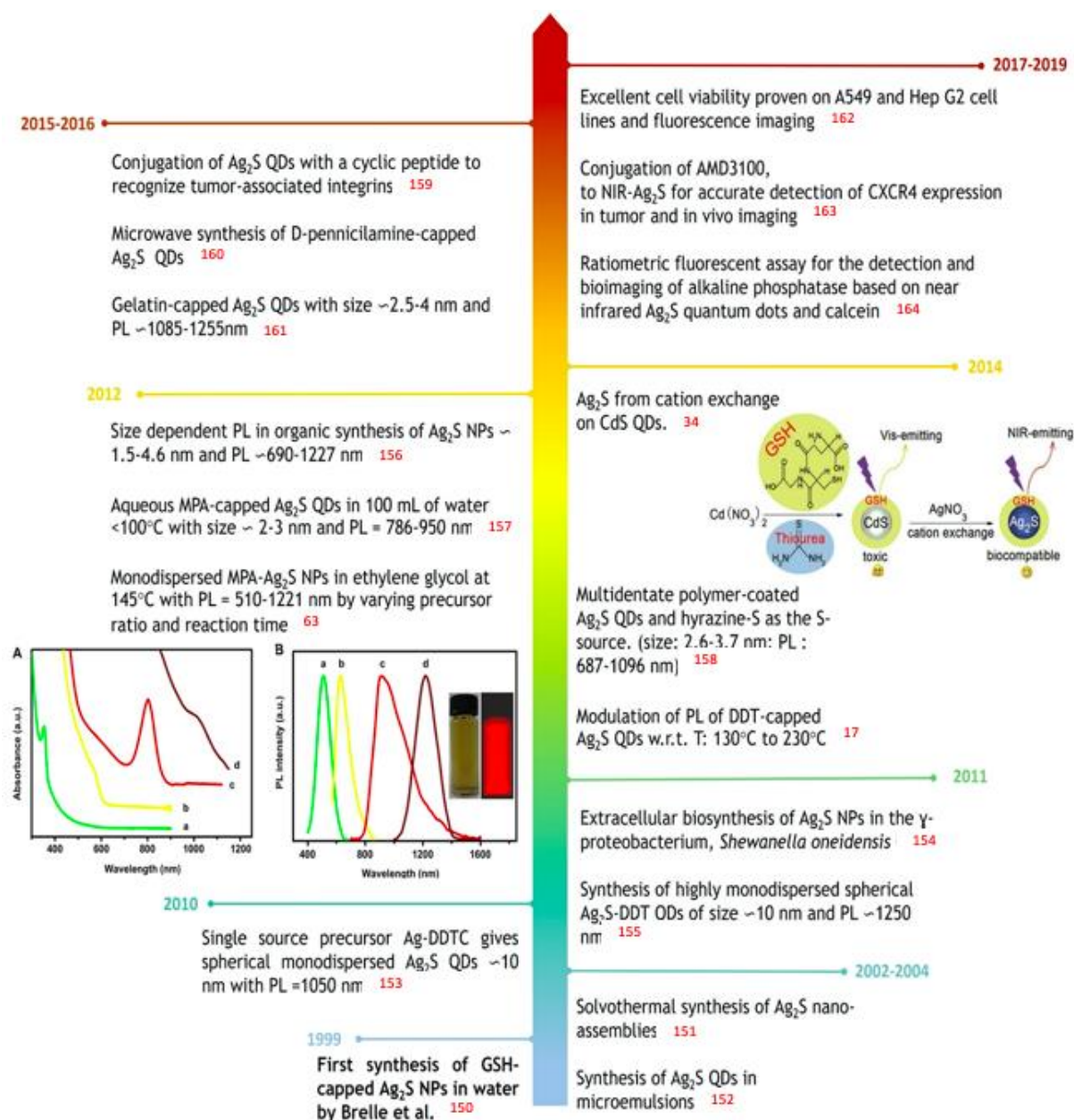


Figure 4.1 : Résumé des synthèses de QDs d'Ag₂S en fonction du temps et les applications de ces QDs dans le milieu biologique. [150,151,152,153,154,155,156,157,63,34,158,17,159,160,161,162,163,164](#)

Un candidat potentiel non-toxique est le sulfure d'argent, Ag_2S , qui a un *gap* de 0.9-1.1 eV. Le petit *gap* de l' Ag_2S permet de cibler les longueurs d'onde dans le NIR et l'IR dans l'eau contrairement à l' AgInS_2 et le CuInS_2 .

La figure 4.1 résume les synthèses d' Ag_2S et l'évolution de ces dernières dans le temps. Les exemples d'applications de ces QDs en milieu biologique sont aussi données. Brelle *et al.*¹⁵⁰ furent les premiers à synthétiser les nanoparticules d' Ag_2S dans l'eau. Ils ont injecté rapidement une solution de Na_2S (précurseur de soufre très réactif) dans une solution d' Ag^+ et de GSH ou de Cys à température ambiante et à pH 10.5. Ils ont pu synthétiser des nanoparticules de taille moyenne ~ 9 nm qui est largement supérieure au rayon de Bohr excitonique de 2.2 nm. Gao *et al.*¹⁵¹ et Liu *et al.*¹⁵² ont synthétisé des nanoparticules d' Ag_2S à basse température ($< 50^\circ\text{C}$) en présence de Na_2S dans des micelles qui servent de microréacteurs afin de mieux contrôler la dispersité en taille des nanoparticules. Les nanoparticules obtenues sont toutefois toujours très grosses (7-9 nm) et leurs propriétés de luminescence n'ont pas été renseignées. Il faut attendre presque dix ans plus tard pour que ces QDs commencent à être développés.

La synthèse organique reste l'approche la plus utilisée car les QDs sont monodisperses et présentent des PLQY plus élevés. Par exemple, le chemin de synthèse organique le plus utilisé est celui de la décomposition thermique du précurseur moléculaire de diéthylthiocarbamate d'argent (Ag-DDTC) à des températures supérieures à 100°C dans un solvant organique thiol comme le 1-DDT. Mis en place par Du *et al.*¹⁵³ en 2010, cette synthèse permet de cibler des émissions au-delà de 1000 nm pour des QDs monodisperses de taille ~ 10 nm. En 2014, Zhang *et al.*¹⁷ ont amélioré cette synthèse. En modulant la température et le temps de réaction, ils ont pu synthétiser des QDs de taille ~ 2.4 nm à ~ 7 nm avec une modulation de la PL de 975 nm à 1175 nm. Ils ont constaté qu'à partir de ~ 4 nm, la PL restait fixe à 1175 nm. De plus, le rapport de Ag : S varie de 1.3 :1 à 1.86.1 en augmentant le temps et la température de réaction. Jiang *et al.*¹⁵⁶ ont quant eux synthétisé les QDs d' Ag_2S par la voie d'injection à chaud de précurseurs de soufre réactifs comme l'hexaméthylidisilathiane ou une suspension de poudre de soufre. Ils ont d'abord synthétisé des QDs de petites tailles (~ 1.5 nm) qu'ils ont ensuite faites croître pour contrôler la dispersité en taille. De ce fait, ils ont obtenu des QDs de taille allant de 1.5 nm à 4.6 nm avec une PL entre ~ 690 nm et 1227 nm. Il est rare que le PLQY soit précisé dans la gamme IR car des détecteurs et standards spéciaux sont nécessaires. La synthèse organique permet d'améliorer la cristallinité et la dispersion en la taille des QD en solution. Toutefois, le transfert de phase des QDs reste une étape critique et difficile si l'on souhaite les utiliser en milieu biologique.

Une stratégie de synthèse des QDs est d'utiliser un solvant organique biocompatible. En effet, Jiang *et al.*⁶³ ont synthétisé les QDs d'Ag₂S à partir d'AgNO₃ et de MPA dispersés dans l'éthylène glycol. Le MPA est à la fois le ligand et la source de soufre. En modulant le rapport des précurseurs et le temps de réaction, la taille des QDs varie entre 1.5nm et 6.3 nm. Dans certaines conditions de synthèse (145°C, 15 min de réaction, 5mM d'AgNO₃), un pic d'absorption fin et marqué à 800 nm et une PL tout aussi fine (largeur à mi-hauteur de ~70 nm) centré à 890 nm sont obtenus. Le décalage de Stokes faible (~90 nm) et la PL étroite indiquent une émission excitonique selon les auteurs. Cette synthèse, testée au laboratoire pendant la thèse, est difficile à purifier et le transfert aqueux des QDs obtenus n'a pas été effectué. En effet, l'éthylène glycol est difficilement éliminé et l'ajout de NaOH pendant la purification créent des défauts de surface. Par conséquent, les QDs perdent leurs propriétés d'émission.

Par conséquent, la synthèse aqueuse reste l'approche la plus simple pour avoir des QDs d'Ag₂S biocompatibles. Hocaoglu *et al.*¹⁵⁷ furent un des premiers à synthétiser les QDs d'Ag₂S avec des propriétés photophysiques intéressantes dans l'eau. En changeant la température et le temps de réaction, ils ont obtenu des QDs de taille proche de ~2.5 nm quelle que soient les conditions de réaction mais avec une PL variant de 786 nm à 950 nm. Les auteurs ont constaté le décalage des épaulements dans les spectres d'absorption en fonction du temps sans l'évolution de la PL. L'absence de cytotoxicité des QDs ainsi que leur application en imagerie cellulaire ont été démontrées. Dans l'eau, les QDs peuvent être passivés par des ligands biocompatibles comme la D-pénicillamine¹⁶⁰, la gélatine¹⁶¹ ou le GSH¹⁶⁵. La polydispersité en taille des QDs reste élevée mais peut être réduite en utilisant des ligands multi-dentate¹⁵⁸. L'encombrement stérique de ces ligands volumineux améliorerait la morphologie et la dispersité des QDs en milieu aqueux. Le même constat est fait quand le BSA^{166,167} ou le PEG¹⁶⁸ sont utilisés comme ligands. Outre l'imagerie cellulaire qui est l'application la plus fréquente des QDs d'Ag₂S, ces derniers ont aussi l'avantage d'être facilement conjugués avec les protéines, par l'interaction Ag-thiolate, et qui reconnaissent les récepteurs des cellules cancéreuses.^{162,169}

Suite aux travaux décrits dans la littérature, on a constaté qu'il n'y avait pas de corrélation claire entre la taille des QDs d'Ag₂S synthétisés dans l'eau et leur longueur d'onde de PL. De plus, la PL peut uniquement être modulée en changeant le rapport des précurseurs, la température et le temps de synthèse. A ce jour, aucune synthèse aqueuse ne permet de varier la PL en changeant uniquement le temps de réaction et par conséquent la taille des QDs. L'effet de confinement quantique reste donc à être démontré pour les QDs Ag₂S synthétisés dans l'eau.

L'utilisation de précurseurs de soufre réactifs tels que le Na₂S ne permet pas de séparer la phase de nucléation et de croissance des QDs. En effet, le produit de solubilité (K_{SP}) de l'Ag₂S est très faible et égal à 6.3×10^{-50} dans les conditions ambiantes. La formation de l'Ag₂S est thermodynamiquement favorable à basse température. Ainsi, la synthèse des QDs d'Ag₂S est instantanée à température ambiante quand les précurseurs d'argent et de soufre sont hautement réactifs et en quantité suffisante dans le milieu réactionnel. Une telle synthèse a été faite pendant la thèse. Elle est décrite dans la partie 2 de ce chapitre. On a également mis en place une nouvelle synthèse qui permet de moduler la PL uniquement en fonction du temps de réaction. En effet, on a constaté qu'en utilisant la thiourée, moins réactif, on arrive à contrôler la cinétique de la réaction. De ce fait, la PL peut être décalée vers l'IR au-delà de 1000 nm en augmentant uniquement le temps de réaction. La cinétique de la réaction peut être modulée en changeant le pH du milieu réactionnel. Cette nouvelle synthèse est décrite en détail dans la partie 3 de ce chapitre. Les mécanismes de PL dans les QDs d'Ag₂S sont aussi discutés.

2. Synthèse des QDs d'Ag₂S à température ambiante

2.1. Protocole de synthèse

On a adapté la synthèse aqueuse des QDs d'Ag-In-S décrite dans la partie 2 du chapitre 3. En enlevant le précurseur d'indium dans la synthèse, il est possible de synthétiser des QDs d'Ag₂S à température ambiante.

Dans 2.5 ml d'eau déionisée, on ajoute 2.4 ml de GSH (0.5M). Le pH est ajusté à 7.5 avec 1.5 ml de NH₄OH (5M). On ajoute ensuite 2 ml d'AgNO₃ (0.1M) et on laisse agiter le mélange sous argon pendant 5 min. Pour finir, on ajoute 1 ml de Na₂S (1 M) et 0.25 ml d'acide citrique (2 M). Le rapport de Ag : S = 1 : 5.

L'ajout de Na₂S augmente le pH à 12.5 et l'acide citrique abaisse le pH à 8. Le Na₂S n'est pas stable en solution et réagit avec l'eau pour former les ions HS⁻, Na⁺ et OH⁻ qui rendent le milieu basique (équation (4.1)). Lorsque l'acide citrique est ajouté, ce dernier réagit avec les ions OH⁻ pour former les ions citrates (R-COO⁻) et l'eau. La neutralisation des ions OH⁻ diminue le pH du milieu réactionnel.





La solution initialement incolore devient marron instantanément dès l'ajout du Na₂S dans le milieu réactionnel et noire au bout de 5 min à température ambiante. Dans le cas de cette synthèse, la concentration des ions Ag⁺ et HS⁻ est au-delà du seuil de nucléation de l'Ag₂S. Ce dernier se forme donc instantanément en solution. La réaction est laissée à température ambiante (22°C) et des aliquotes (100 µl) sont prélevées à différents temps de réaction pour suivre l'évolution des propriétés photophysiques des QDs.

2.2. Résultats

2.2.1. Propriétés photophysiques

La figure 4.2 ci-dessous montre l'évolution des propriétés photophysiques de trois aliquotes prélevées à trois différents temps de réaction.

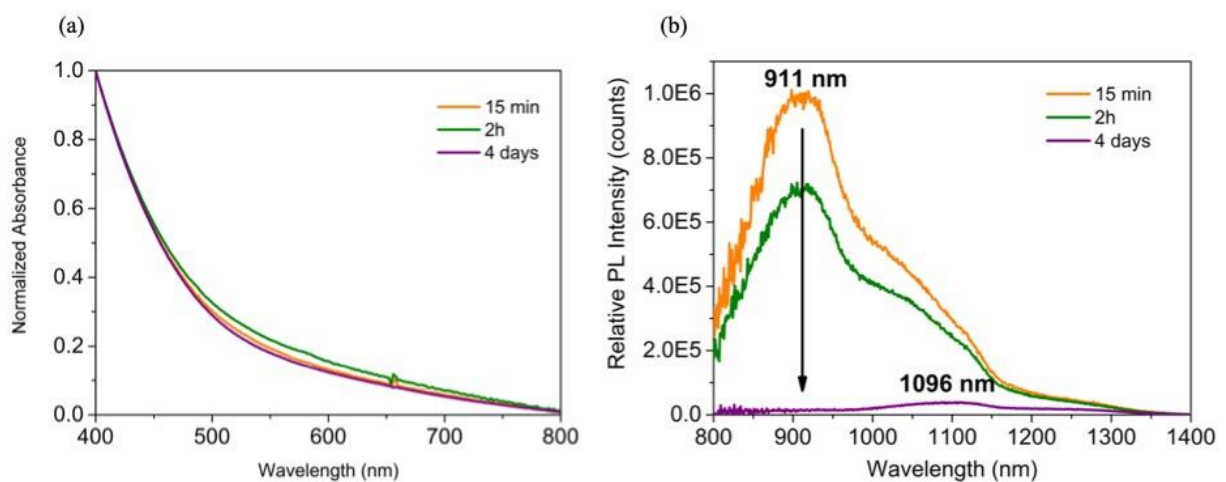


Figure 4.2 : (a) Spectres d'absorption et (b) de PL de trois aliquotes pris au bout de 15 min (en orange), 2h (en vert) et 4 jours (en violet) de synthèse.

Les spectres d'absorption (Figure 4.2 (a)) sont caractéristiques des QDs mais ne présentent pas d'épaule visible quel que soit le temps de réaction. Les spectres de PL (Figure 4.2 (b)) pris avec une excitation de 450 nm montrent deux émissions visibles au bout de 15 min et 2h de

réaction. Il y a une émission principale à 911 nm et une émission plus large et de plus faible intensité à 1096 nm. L'intensité de PL diminue avec le temps de réaction. Au bout de 4 jours de synthèse, seule une émission faible à 1096 nm est visible.

Les émissions fixes en fonction du temps de réaction indiquent qu'il n'y a pas de croissance des QDs ou alors que leur émission ne dépend pas de la taille. L'analyse par DRX et l'imagerie au MET ont été faites sur des aliquotes pour étudier la croissance des particules en fonction du temps.

2.2.2. Morphologie des particules

Les QDs sont purifiés par précipitation avec du 2-propanol. Les précipités sont dispersés dans un minimum d'eau pour les analyses de structure par DRX et de morphologie par le MET et l'EDX. La figure 4.3 illustre les diffractogrammes des QDs synthétisés au bout de 15 min (en orange), 2h (en vert) et 4 jours (en violet) de synthèse à température ambiante.

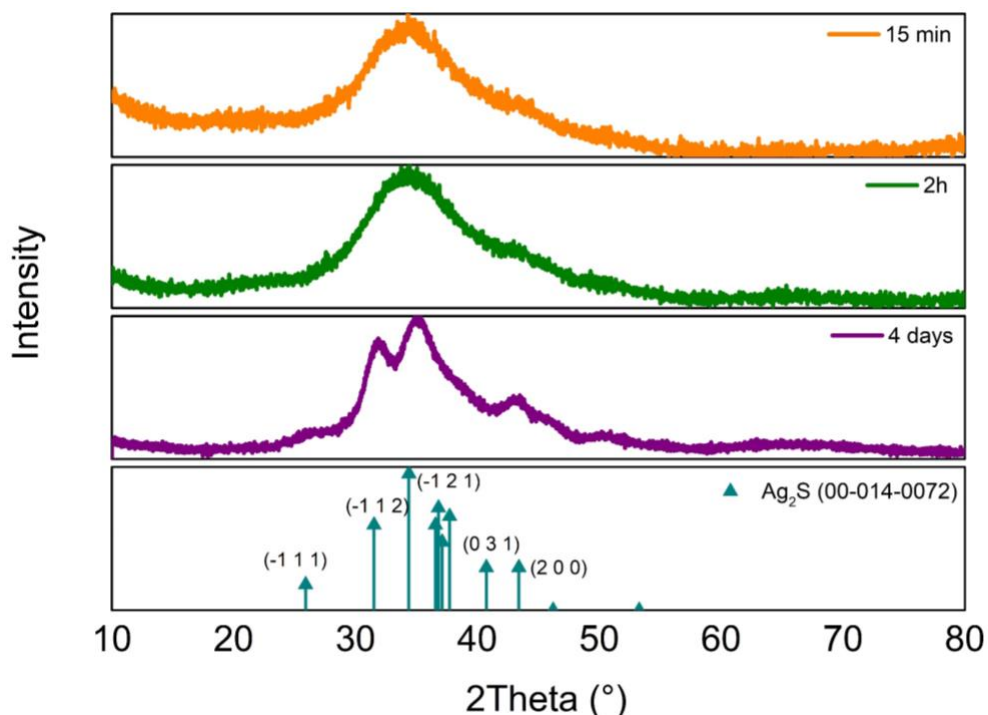


Figure 4.3 : Diffractogrammes des aliquotes pris au bout de 15 min (en orange), 2h (en vert) et 4 jours (en violet) de synthèse.

Les diffractogrammes indiquent que les QDs sont petits (pics de diffraction larges) et dans la phase basse température acanthite $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (ICDD : 00-014-0072). Les pics de diffraction situés

entre $2\theta = 30^\circ$ et 40° sont larges et sont confondus en un seul pic dans le cas des QDs obtenus au bout de 15 min et 2h de réaction. Au-delà de $2\theta = 40^\circ$ les pics de diffraction ne sont pas définis car très larges et faibles en intensité. Au bout de 4 jours de synthèse, les pics de diffraction correspondant aux plans atomique $(-1\ 1\ 1)$, $(-1\ 1\ 2)$ et $(-1\ 2\ 1)$ situés entre $2\theta = 30^\circ$ et 40° sont bien séparés et plus étroits. Le rétrécissement des pics de diffraction indique que les QDs deviennent plus gros au fur et à mesure de la progression de la synthèse.

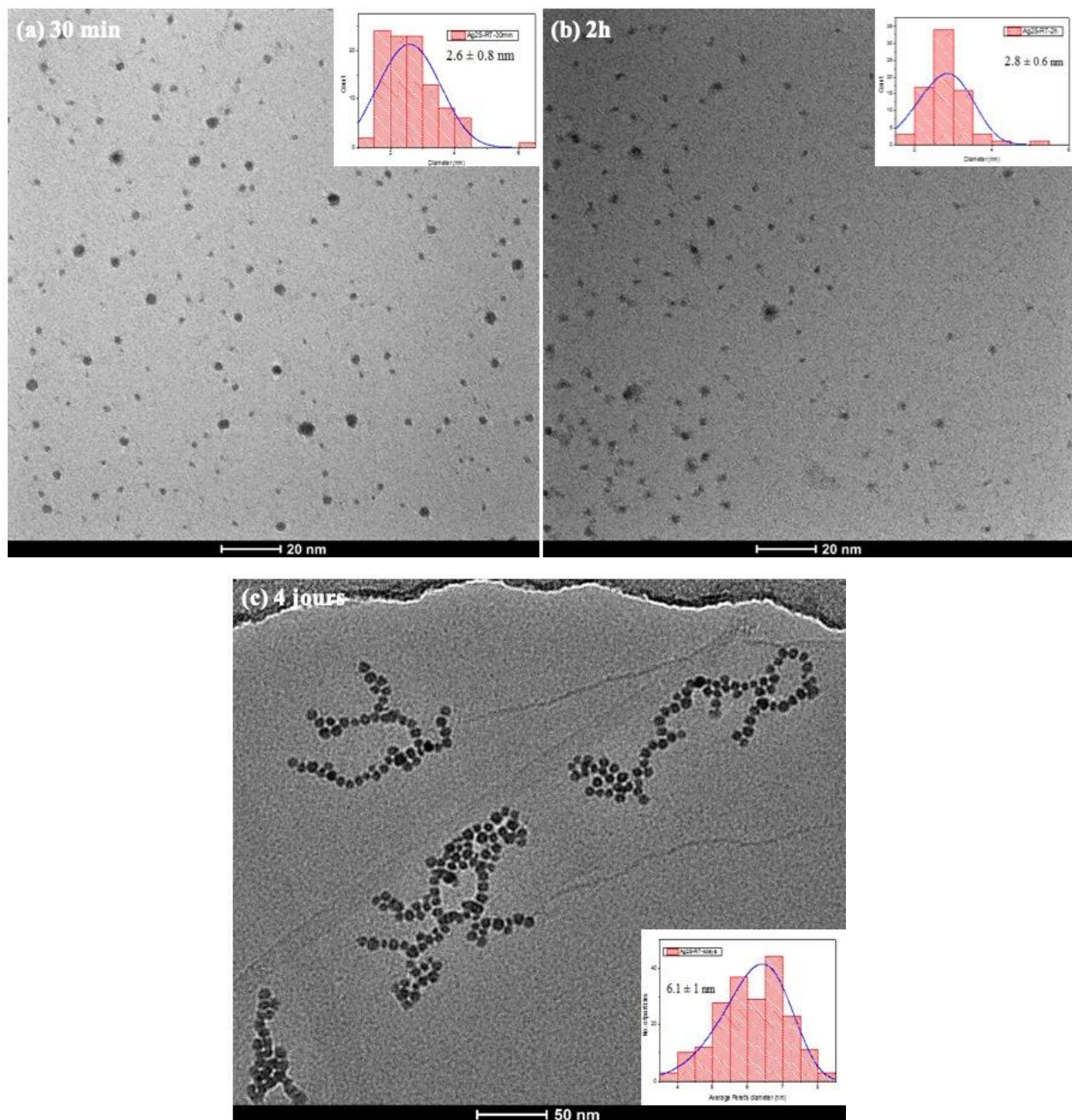


Figure 4.4 : Images au MET des QDs prélevés au bout de 15 min, 2h et 4 jours de synthèse.

Les images au MET de la figure 4.4 confirme la croissance des QDs en fonction du temps. Les QDs sont quasi-sphériques et polydisperses entre 15 min (Figure 4.4 (a)) et 2h (Figure 4.4 (b)) de réaction avec une taille moyenne proche de ~ 3 nm. La taille augmente lentement de 15 min à 2h. Après 4 jours de synthèse, la polydispersité diminue et les particules sont sphériques. La taille des QDs a doublé, avec une taille moyenne de 6.1 ± 1.0 nm. L'analyse EDX sur ces QDs donne une composition stœchiométrique avec **Ag : S = 2 : 1**.

2.3. Conclusion

La synthèse à température ambiante n'a pas permis de moduler la PL en fonction du temps malgré la croissance des QDs. Par la suite, on a mis en place une nouvelle synthèse aqueuse de QDs d' Ag_2S dont les propriétés photophysiques sont modulables en fonction de leur taille. En utilisant la thiourée comme précurseur de soufre, il est possible de décaler la PL vers l'IR en fonction du temps de réaction. De plus, la cinétique de la réaction est plus élevée car elle a lieu à 100°C ; elle peut être réglée en changeant le pH du milieu.

3. Synthèse des QDs d' Ag_2S à 100°C

3.1. Protocole de synthèse

A ce jour, seulement deux synthèses aqueuses^{170,171} mentionnent l'utilisation de la thiourée comme source de soufre pour synthétiser l' Ag_2S . De plus, les particules obtenues au cours de ces synthèses sont grosses (entre 50-100 nm) et ne présentent pas de luminescence.

La nouvelle synthèse mise en place pendant la thèse est très simple et efficace. En utilisant la thiourée comme source de soufre, on a pu former des QDs d' Ag_2S de taille proche de ~ 5 nm et émettant au-delà de 1000 nm. Le mécanisme de réaction est discuté plus loin dans ce chapitre. Au début de la synthèse, on dissout 0.5 mmol d' AgNO_3 et 1.0 mmol de GSH (glutathion) dans 20 ml d'eau déionisée. Le mélange de AgNO_3 + GSH donne une suspension blanche (Figure 4.5 (a)) dont le pH est égal à 2. Les ions Ag^+ ayant une grande affinité pour les thiols et thiolates, un complexe insoluble de $[\text{Ag-GSH}]_x$ se forme à température ambiante.

La suspension est maintenue sous agitation et sous argon à 50°C pendant 1h afin de s'assurer que tous les ions Ag^+ soient complexés avec le GSH. Le pH du milieu est ensuite ajusté entre

7 et 10 avec une solution de NH_4OH (5M). On obtient une solution incolore (Figure 4.5 (b)) qui est chauffée à $100^\circ C$. Finalement, une solution qui contient 1.5 mmol de thiourée est injectée rapidement dans le milieu réactionnel. Lors de l'ajout de la thiourée, on s'assure que la température ne chute pas en dessous de $95^\circ C$. Une fois l'injection terminée, la température augmente rapidement à $100^\circ C$. Au cours de la réaction, la solution change progressivement de couleur comme illustrée sur la figure 4.5 ci-dessous. Elle devient jaune au bout d'une heure de réaction (Figure 4.5 (c)) et jaune foncé au bout de 2h (Figure 4.5 (d)). Au bout de 3h de réaction (Figure 4.5 (e)), la solution est marron.

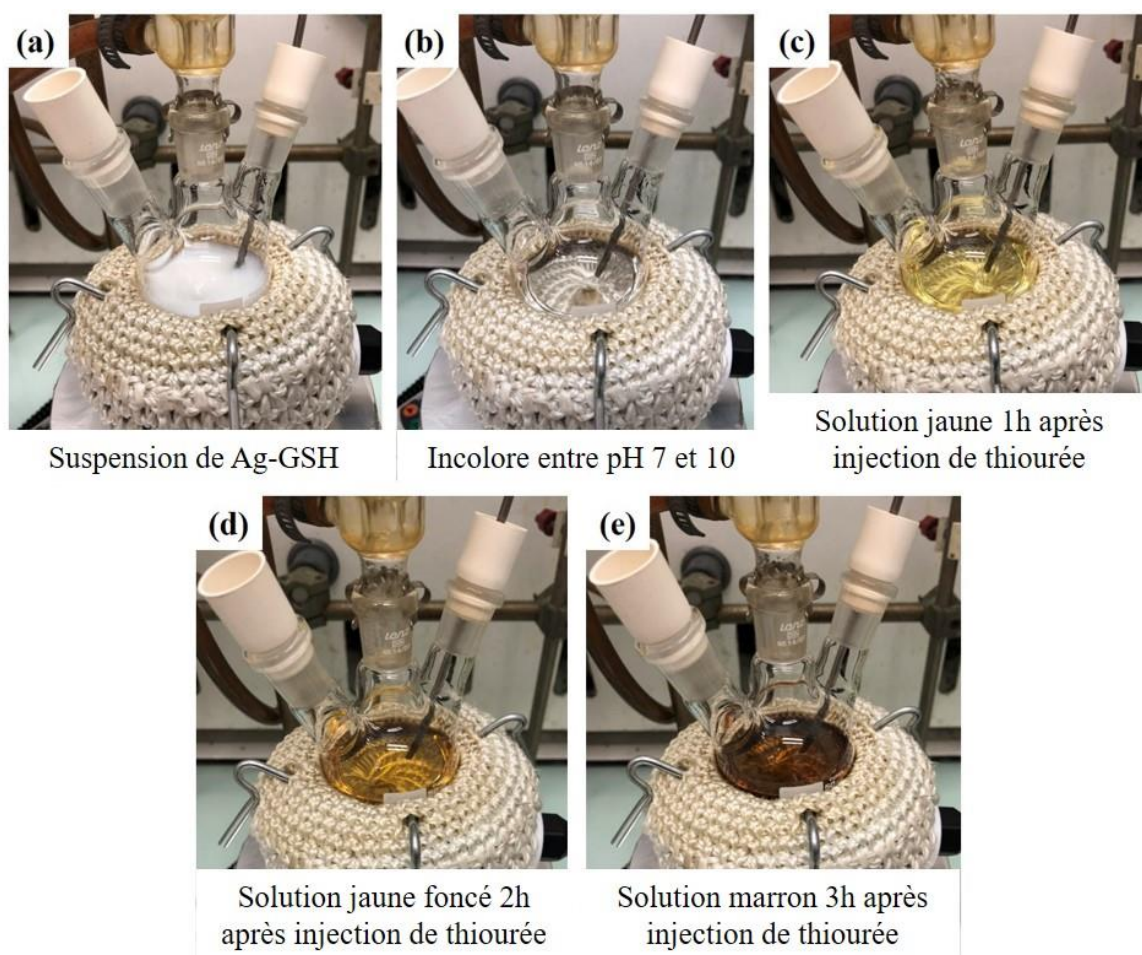


Figure 4.5 : (a) Le mélange Ag-GSH est une suspension blanche qui devient (b) incolore lorsque le pH est ajusté entre 7 et 10. Après l'ajout de la thiourée à $100^\circ C$, la solution change de couleur. Elle est (c) jaune 1h après l'injection, (d) jaune foncé après 2h et (e) marron après 3h de réaction.

Des aliquotes (200 μl) sont prélevées à différents temps de réaction afin de suivre l'évolution des propriétés photophysiques des QDs.

3.2. Résultats

3.2.1. Effet du temps de réaction

La synthèse est faite dans un premier temps à pH 7. Des aliquotes (200 μL) sont prélevées à différents temps de réaction et les propriétés photophysiques sont analysées. La figure 4.6 ci-dessous illustre l'évolution de l'absorption et l'émission des QDs d' Ag_2S .

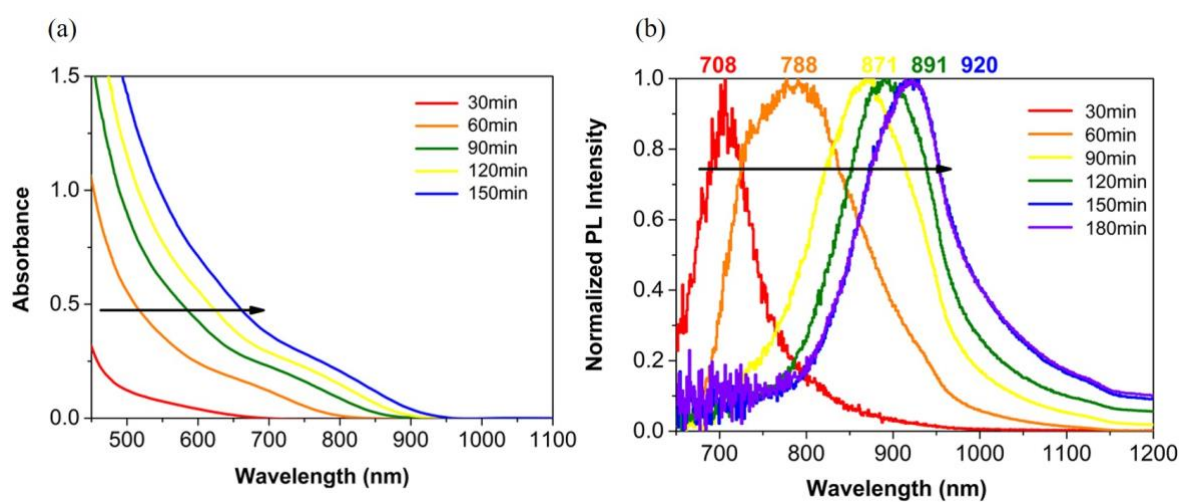


Figure 4.6 : (a) Spectres d'absorption et (b) de PL des différentes aliquotes prélevées à différents temps de réaction.

Les spectres d'absorption de la figure 4.6 (a) montrent la présence d'un épaulement qui se décale de ~ 550 nm à ~ 800 nm entre 30 min et 150 min de réaction. Ce décalage de l'épaulement est une indication de la croissance des QDs en fonction du temps ou un changement de la composition. Ces deux caractéristiques des QDs peuvent survenir en même temps. On constate aussi un décalage de la λ_{em} (Figure 4.6 (b)) vers les grandes longueurs d'onde quand le temps de réaction augmente. La λ_{em} varie de 708 nm à 920 nm entre 30 min et 180 min de réaction. C'est la première fois qu'une synthèse aqueuse de QDs d' Ag_2S permet d'observer le décalage vers les grandes longueurs d'onde de l'épaulement ainsi que celui de λ_{em} à avec le temps de réaction.

Plus le temps de réaction est long et moins le décalage de λ_{em} est important. Ceci est visible à partir de 90 min de réaction. Il est probable que les QDs soient plus gros que le rayon de Bohr excitonique de l' Ag_2S . Si c'est le cas, les QDs sont dans le régime de confinement quantique faible.

Afin de confirmer la croissance des QDs en fonction du temps de réaction, l'imagerie au MET a été faite sur 4 aliquotes. Les images sont illustrées sur la figure 4.7 ci-dessous :

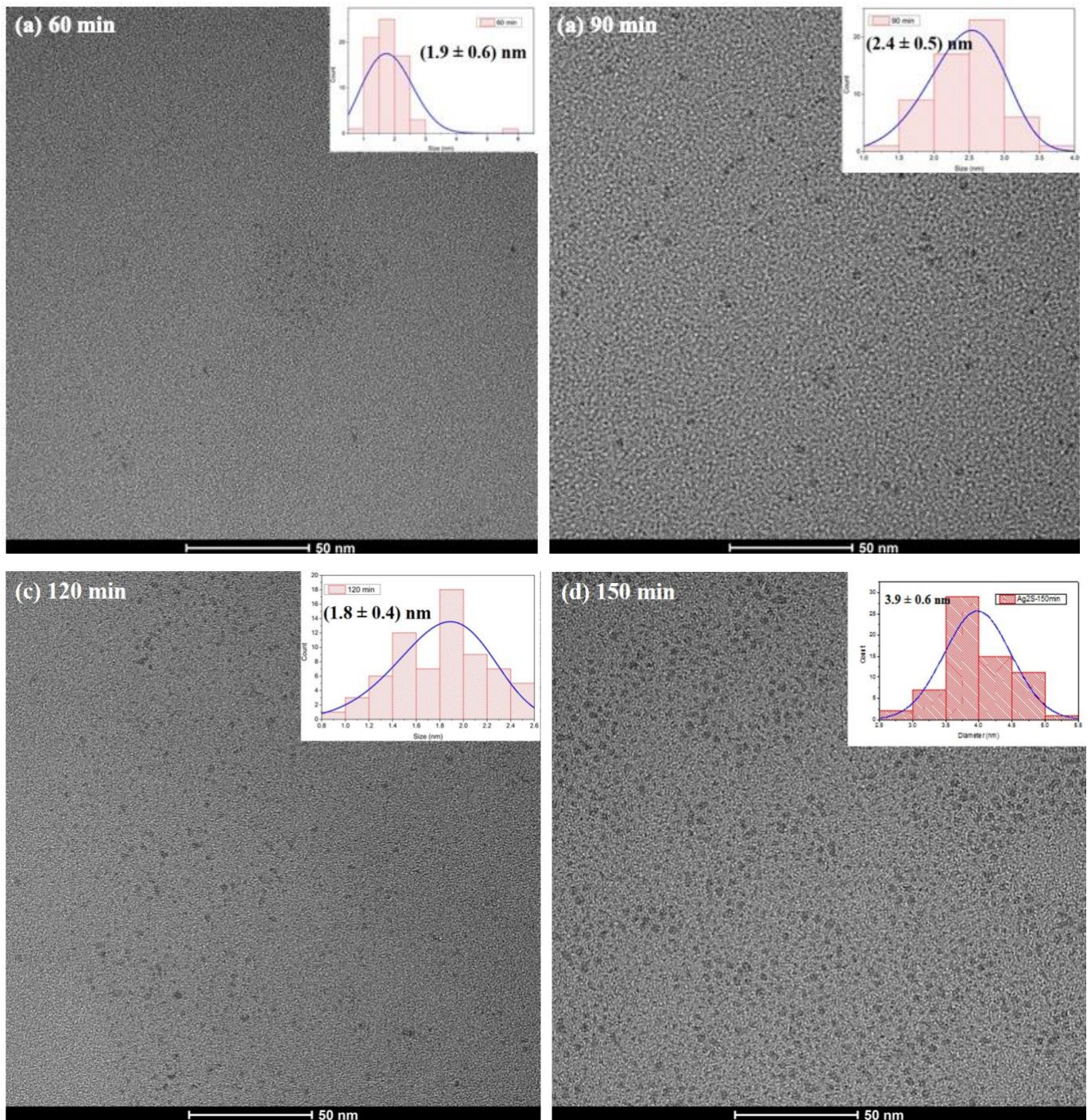


Figure 4.7 : Images au MET des aliquotes prélevées au bout de (a) 60 min, (b) 90 min, (c) 120 min et (d) 150 min de réaction à pH 7 et à 100°C .

La taille moyenne des QDs varie peu entre 60 min et 120 min de réaction et est proche de ~2 nm. Les QDs sont à la limite du rayon de Bohr excitonique de l' Ag_2S . L'enrichissement des QDs en argent pourrait éventuellement expliquer le décalage de l'épaule et de λ_{em} dans l'IR, à confirmer par des analyses de composition. Au bout de 150 min de réaction, les QDs ont une taille moyenne de ~4 nm. Les particules sont polydisperses quel que soit le temps de réaction et on constate aussi que la concentration en particules augmente avec le temps de réaction ce qui indique une nucléation étalée sur une longue période de temps. Nous pensons que la libération lente de soufre par la thiourée est à l'origine de ce phénomène.

3.2.2. Effet du pH

Le pH ayant un fort effet sur les espèces en solution aqueuse en général et sur la réactivité de la thiourée en particulier, on a souhaité étudier l'effet du pH sur la croissance et les propriétés photophysiques des QDs. Le pH du milieu est fixé à 8, 9 ou 10 et les autres conditions (concentration des précurseurs, température de réaction) sont maintenues constantes. La figure 4.8 résume les propriétés photophysiques des QDs à différents pH et à différents temps de réaction.

Si l'on compare les propriétés photophysiques des QDs obtenus au bout de 30 min de réaction à pH 7 et 8, on constate que l'épaule dans le spectre d'absorption est à ~700 nm (Figure 4.8 (a)) contre ~550 nm à pH 7. La PL est aussi décalée de 708 nm à pH 7 à 814 nm à pH 8 (Figure 4.8 (b)). Ce décalage vers l'IR est observé quel que soit le temps de réaction. Les QDs émettent au-delà de 1000 nm après 10 min de réaction à pH 8. Ensuite le décalage de la PL dans l'IR devient moins prononcé et une deuxième émission à 1200 nm apparaît dans les spectres. A pH 10, on atteint 1250 nm mais l'intensité de PL est faible, d'où les spectres bruités à partir de 90 min de réaction (Figure 4.8 (d)). L'épaule dans les spectres d'absorption devient moins bien défini avec le temps (Figure 4.8 (c)).

L'augmentation du pH semble accélérer la cinétique de la réaction. Plus le pH de la solution est élevé et plus l'absorption (Figure 4.8 (e)) et la PL (Figure 4.8 (f)) sont décalés dans l'IR. Ce décalage est accompagné d'une perte de l'intensité de PL avec des spectres de plus en plus bruités dans l'IR. Les spectres d'absorption et de PL obtenus à pH 9 sont similaires à ceux à pH 8 mais l'intensité de PL est moins élevée. Le milieu réactionnel serait saturé en NH_4OH , ce qui expliquerait les longueurs d'onde de PL fixes. A pH 10, le milieu réactionnel contiendrait un excès de base, ce qui suffirait à accélérer la réaction.

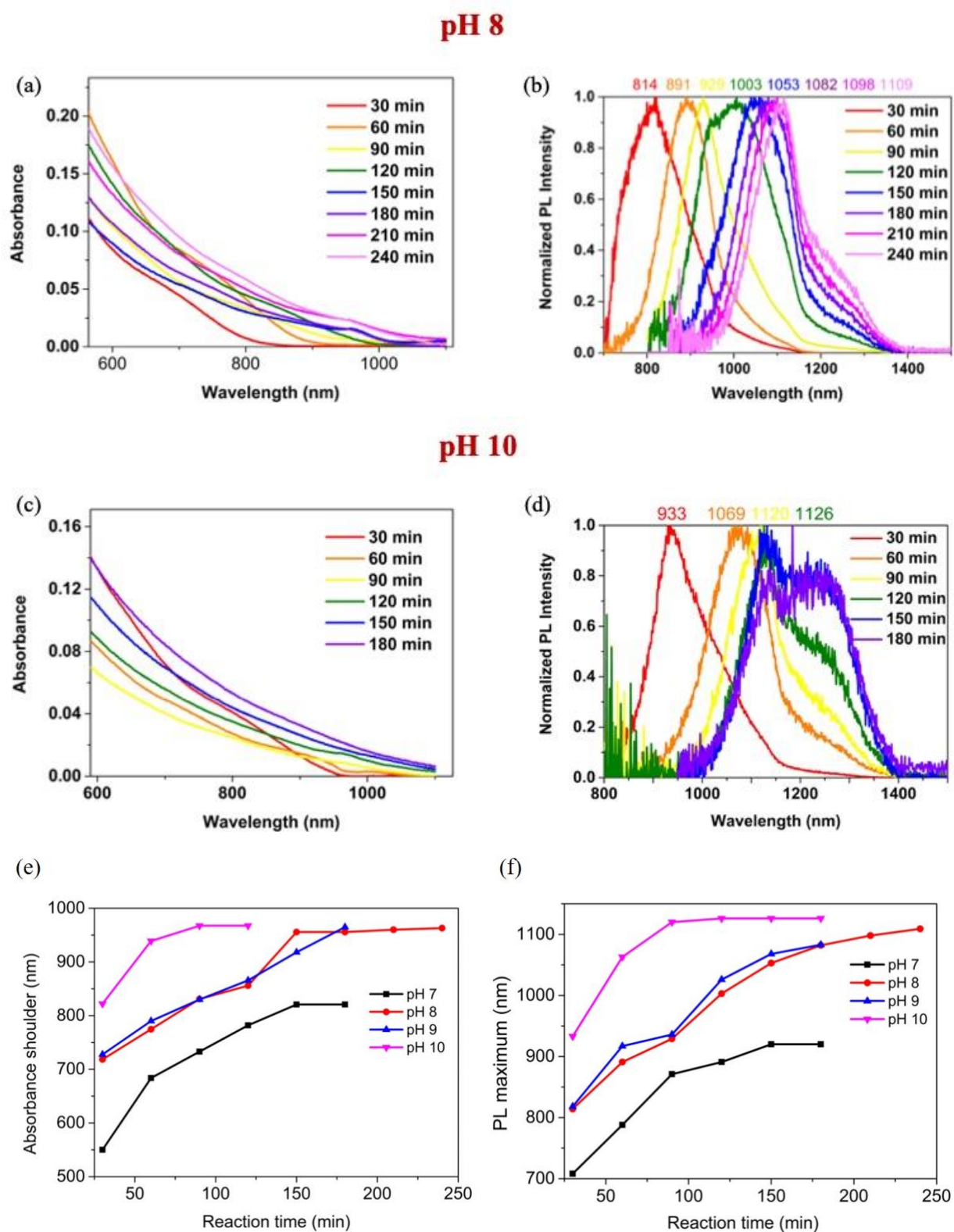


Figure 4.8 : Spectres d'absorption ((a), (c)) et d'émission ((b), (d)) d'échantillons pris au court du temps à pH 8 et 10 respectivement. Les épaulements dans les spectres d'absorption (e) et les spectres de PL (f) se décalent plus vite dans l'IR avec l'augmentation du pH.

3.2.3. Proposition d'un mécanisme réactionnel

On propose ici un mécanisme réactionnel qui tient compte de l'influence du pH sur la cinétique réactionnelle.

Les ions Ag⁺ et les molécules de GSH forment un complexe insoluble de Ag-GSH à température ambiante. Au vu de la concentration en Ag⁺ (25 mM) et en considérant le pK_a = 8.7 de la fonction thiol de GSH (Figure 4.9), il paraît plausible que ces complexes consistent en des chaînes zigzag par la répétition de n unités [Ag-GSH]_n¹⁷².

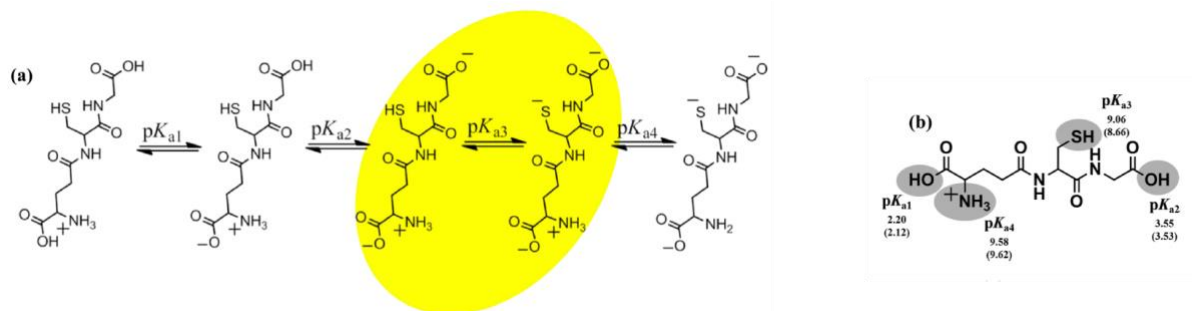


Figure 4.9 : (a) Équilibres acide/base du GSH à pH croissant et (b) les valeurs de pK_a calculées (mesurées).¹⁷³

Le pH de la suspension blanche est initialement à 2, c'est-à-dire, proche du pK_{a1} de GSH, et aucun changement n'est observé pendant le chauffage de la suspension à 50°C. L'ajout de NH₄OH dans le milieu solubilise progressivement les espèces solides dans la suspension. Nous attribuons cela à la formation du complexe [Ag(NH₃)₂]⁺ décrit par les équations (4.3) et (4.4) ci-dessous :



La thiourée (SC(NH₂)₂) est hydrolysée lorsque celle-ci est injectée dans le milieu basique (équations (4.5) et (4.6)) pour former de la cyanamide (CH₂N₂) et des ions S²⁻.¹⁷⁴



Les ions S²⁻ ne sont pas stables en solution et réagissent avec les complexes de [Ag(NH₃)₂]⁺ selon l'équation (4.7) pour former l'Ag₂S.



Tenant compte de la faible solubilité d'Ag₂S, l'équilibre de la dernière réaction est complètement à droite. La formation de grands agrégats est évitée grâce à la présence des ligands stabilisants GSH et/ou GS⁻. Dans les autres réactions, les équilibres sont décalés vers la droite en augmentant la quantité de NH₄OH dans le milieu. Plus le milieu est basique et plus l'hydrolyse de la thiourée est accélérée, ce qui explique le changement observé dans la cinétique de formation des QDs d'Ag₂S.

3.2.4. Structure et composition des QDs

La réaction faite à pH 8 est un bon compromis entre les longueurs d'onde d'émission des QDs et l'intensité de PL. On peut accéder aux émissions supérieures à 1000 nm sans perdre trop de signal. L'analyse de la structure par DRX a été faite sur les QDs obtenus à pH 8. Les QDs ont été purifiés par précipitation des particules dans 1 ml de solution mère et l'ajout de 1 ml d'acétone. La suspension obtenue est centrifugée à 8000 tpm pendant 5 min. Les précipités formés sont dispersés dans un minimum d'eau avant de les déposer en goutte.

Les diffractogrammes de la figure 4.10 montrent des pics très larges entre 2θ = 20° et 30°C. Ceci indique que la taille des nanoparticules obtenues est très petite. Nous ne pouvons pas non plus exclure la présence d'une phase amorphe qui élargit les pics de diffraction. Toutefois, on constate que les pics de diffraction situés entre 2θ = 30° et 40°C deviennent plus facilement discernables en fonction du temps de réaction, ce qui atteste de la croissance des QDs.

La purification des QDs a été améliorée en précipitant cette fois les particules avec du 2-propanol et en centrifugeant les suspensions à 5000 tpm pendant 5 min. Les diffractogrammes des QDs à 1h et 4h de réaction après la nouvelle méthode de purification sont illustrés sur la figure 4.11 ci-dessous. Les pics de diffraction sont mieux définis entre 2θ = 20° et 30°C et aucune phase amorphe n'est détectée. On peut confirmer l'efficacité de la purification en utilisant du 2-propanol et une centrifugation à plus faible vitesse.

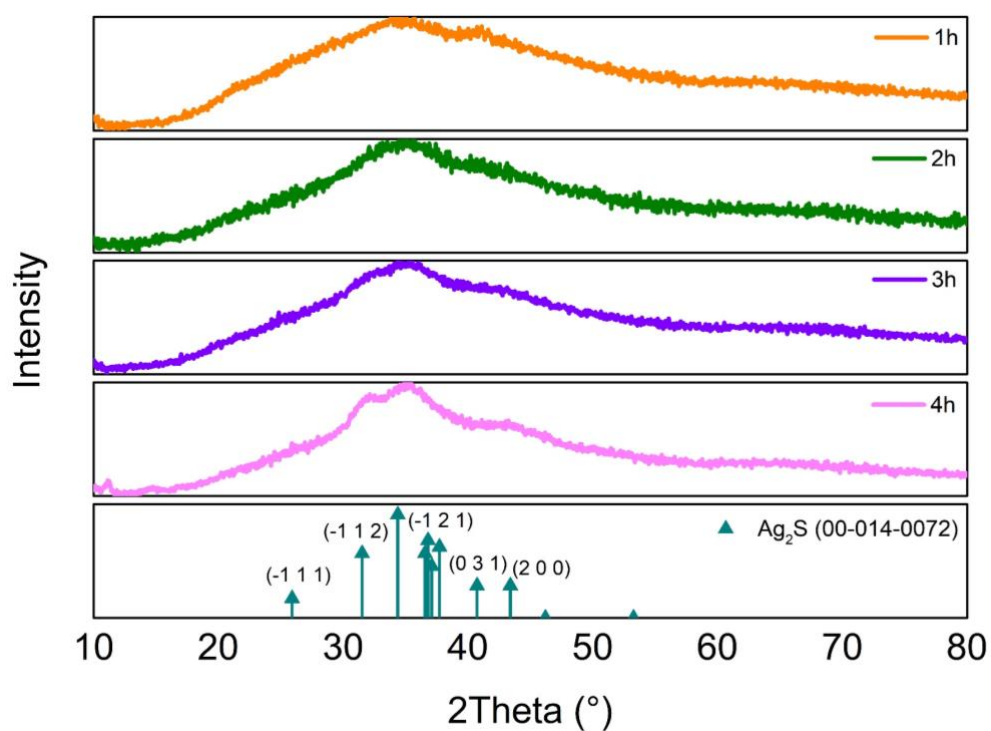


Figure 4.10 : Diffractogrammes des QDs obtenus à 1h (en orange), 2h (en vert), 3h (en violet) et 4h (en rose) de réaction à 100°C et à pH 8 et purifiés avec de l'acétone.

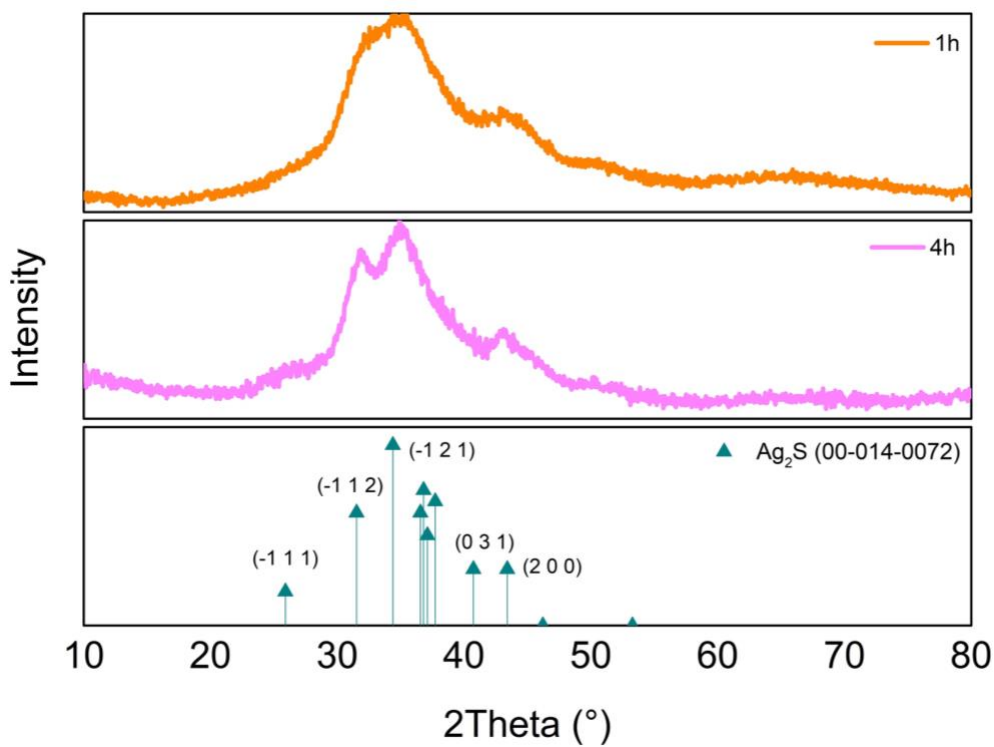


Figure 4.11 : Diffractogrammes des QDs obtenus à 1h (en orange) et 4h (en rose) de réaction à 100°C et à pH 8 et purifiés avec du 2-propanol.

L'analyse de la composition par EDX a été faite sur les QDs obtenus à 1h et 3h de réaction. Le résultat est illustré sur la figure 4.12 ci-dessous :

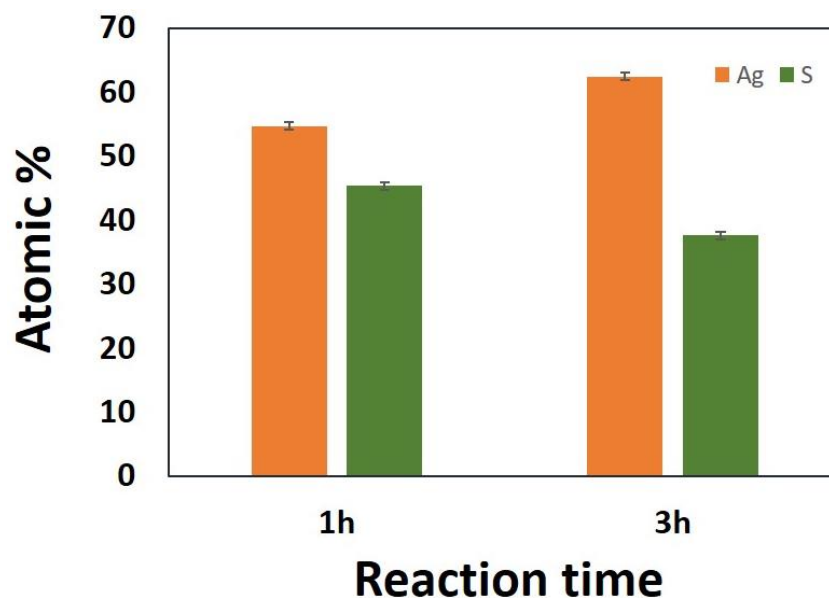


Figure 4.12 : Composition des QDs d' Ag_2S au bout d'une heure et 3h de réaction à $100^{\circ}C$ à pH 8

A **1h de réaction**, le rapport de **Ag : S = 1.2 : 1**. Les QDs sont très déficients en argent. Au bout de **3h de réaction**, les QDs sont enrichis en argent et le rapport de **Ag : S = 1.6 : 1**.

Les résultats de DRX et d'EDX montrent qu'il y a une évolution de la composition et de la taille des QDs. Ces deux paramètres changent durant la réaction et influencent les propriétés photophysiques des QDs. Zhang et al.¹⁷⁵ ont constaté une évolution similaire sur les QDs synthétisés en milieu organique par la décomposition de l'Ag-DDTC. En augmentant la température et le temps de réaction, les QDs « s'enrichissent » en Ag tout en augmentant la taille. Ainsi, les QDs émettant à 975 nm (2.4 nm, $130^{\circ}C$ pendant 1 min), ont la composition $Ag_{1.3}S$ alors que les QDs émettant à 1175 nm (4.4 nm, $200^{\circ}C$ pendant 30 min) ont la composition $Ag_{1.69}S$. En tenant compte du fait que des ligands thiols (GSH) stabilisent la surface des QDs il est attendu que le rapport Ag : S s'éloigne de plus en plus de la valeur 2 : 1 vers des valeurs plus petites en diminuant la taille et en augmentant ainsi la fraction d'atomes de surface (d'environ 30 à 60% pour les tailles considérées comme illustrée sur la figure 4.13).

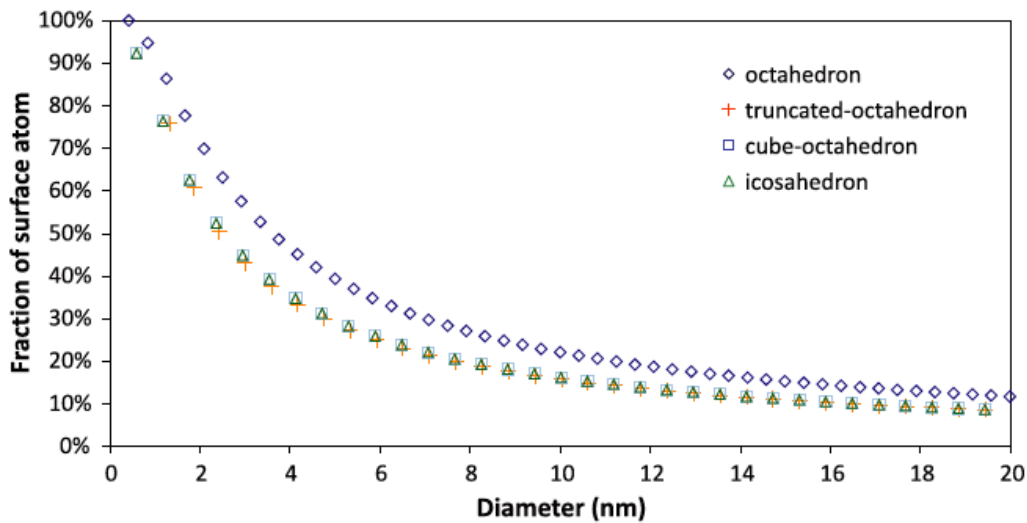


Figure 4.13 : Fraction d'atomes de surface dans des nanoparticules d'Ag en fonction de la taille et de la forme.¹⁷⁶

4. Mécanismes de photoluminescence

4.1. Défauts intrinsèques et luminescence

Mir *et al.*⁶² ont mis en évidence la présence de défauts intrinsèques dans les QDs synthétisés par échange de cations Cd^{2+} par Ag^+ pour transformer des QDs de CdS en Ag_2S . Ils ont constaté que la taille des QDs restait inchangée après l'échange de cations. De plus, les pics excitoniques initialement présents dans les spectres d'absorption des QDs de CdS sont absents dans ceux des QDs d' Ag_2S . Cette disparition des pics excitoniques a été associée aux défauts intragaps qui masquent l'absorption excitonique. Quand les QDs d' Ag_2S émettant à ~ 1020 nm sont soumis à un recuit dans de l'octadécène à 140°C , un léger pic à ~ 600 nm apparaît dans le spectre d'émission. L'apparition de ce pic a été attribuée à la diminution des défauts cristallins intrinsèques lors du recuit.

Les synthèses effectuées lors de la thèse tendent vers l'hypothèse que les défauts intrinsèques sont à l'origine de la luminescence. Les spectres d'émission obtenus sont larges (largeur à mi-hauteur > 100 nm ou 120 meV dans les deux synthèses (température ambiante et 100°C). Des pics d'absorption sont absents à température ambiante mais deviennent visibles à 100°C . Les synthèses à haute températures favoriseraient la réduction des défauts cristallins tout comme un recuit post-synthèse des QDs. De plus, le grand décalage de Stokes constaté dans la synthèse à 100°C semble indiquer que les défauts intrinsèques sont à l'origine de la PL dans les QDs d' Ag_2S . Lors de la croissance de QDs, le nombre de défauts de surface augmente. Ces derniers

sont de chemins de recombinaisons non-radiatifs qui diminuent l'intensité de PL en fonction du temps de réaction.

4.2. Cas des QDs synthétisés dans l'éthylène glycol

Cette synthèse faite pendant la thèse est en accord avec la synthèse de référence⁶³. En laissant le rapport des précurseurs constant, on a fait varier le temps de réaction à 145°C. Les résultats sont illustrés sur la figure 4.14. Au bout de 15 min de réaction, le spectre d'absorption contient un pic marqué à 806 nm et un épaulement faible et plus large à 870 nm. Ces derniers disparaissent complètement au bout de 70 min de réaction et les QDs absorbent au-delà de 1000 nm (figure 4.14 (a)). Comme le montre la figure 4.14 (b), le spectre de PL est fin au bout de 15 min de synthèse et centré à 852 nm. Au bout de 70 min, le spectre de PL est décalé à 1120 nm. Une deuxième émission large à 1200 nm apparaît aussi. Le décalage de Stokes à 15 min de réaction est faible et égal à 46 nm. L'émission à 852 nm semble être de nature excitonique alors que celle à 1120 nm est probablement associée aux défauts cristallins intrinsèques. L'émission large à 1200 nm pourrait être liée aux défauts de surface et l'interaction Ag-ligand.

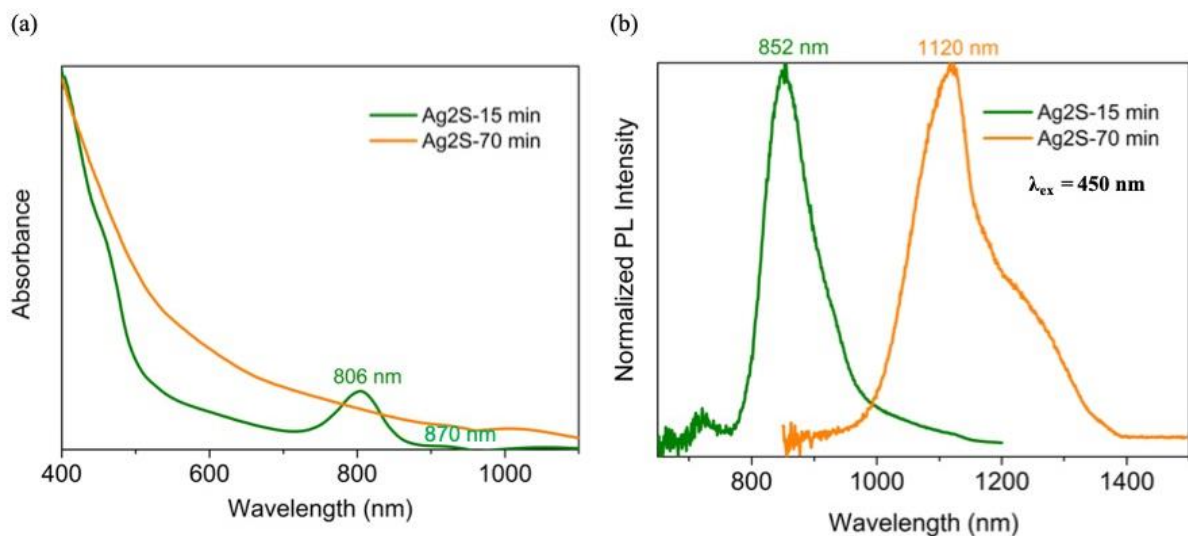


Figure 4.14 : Synthèse des QDs d'Ag₂S à 145°C dans l'éthylène glycol avec l'évolution des spectres d'absorption (a) et d'émission (b) des QDs à 15 min et 70 min de réaction.

Mir *et al.*⁶² ont fait des observations très similaires en synthétisant des QDs d'Ag₂S dans l'éthylène glycol à 145°C. Au bout de 10 min de réaction, un pic excitonique très marqué apparaît à ~800 nm et la PL est située à ~855 nm. Le spectre de PL est fin (largeur à mi-hauteur ~70 nm) et le décalage de Stokes faible (~55 nm). Une composante plus large et faible en

intensité est présente à ~1100 nm. Le temps de vie de PL de ces QDs a été analysé. Le temps de vie de PL a été simulé par deux fonctions exponentielles. Deux temps de recombinaison $\tau_1 \sim 1$ ns et $\tau_2 \sim 11$ ns ont été extraits. La composante τ_1 a été associée aux recombinaisons de charges au niveau des défauts de surface (liaisons pendantes) alors que τ_2 a été associé aux recombinaisons excitoniques.

On a purifié les QDs émettant à 852 nm par l'ajout de NaOH (3M). Le pH de la solution est égal à 9. Lors de la purification (figure 4.15), on a constaté une diminution importante du pic excitonique à 806 nm. L'épaule à 870 nm reste quasi-inchangé dans les spectres d'absorption. L'intensité de PL à 852 nm chute alors qu'une émission plus forte apparaît à 1120 nm ainsi qu'un épaulement à 1200 nm. Le spectre de PL ressemble à celui obtenu au bout de 70 min de réaction. L'évolution des propriétés photophysiques constatée lors de la purification des QDs semble corroborer l'hypothèse faite par Mir *et al.*⁶²

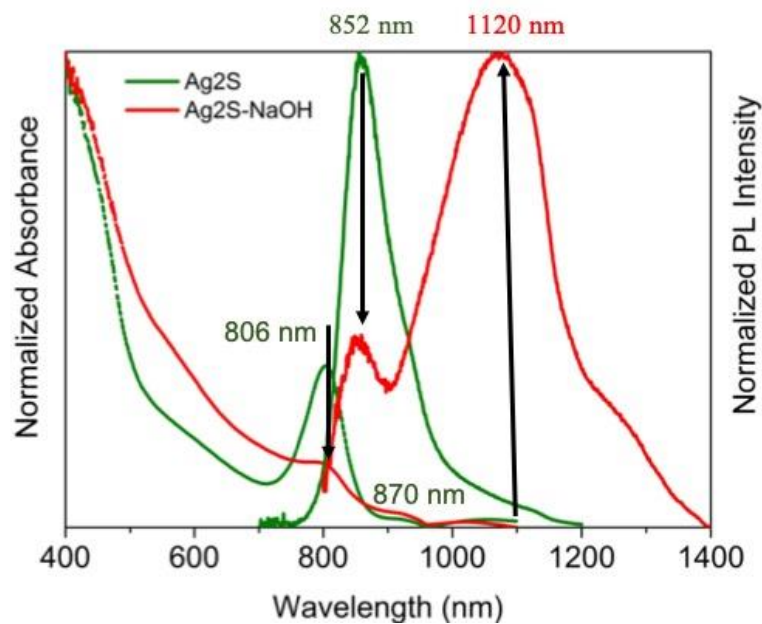


Figure 4.15 : Évolution de l'absorption et l'émission des QDs émettant à 852 nm avant (en vert) et après l'ajout de NaOH (3M)

En effet, l'ajout de NaOH suffirait à briser la liaison Ag-ligand et à créer des défauts de surface (lacunes atomiques et liaisons pendantes). Ainsi, l'absorption excitonique est masquée et la recombinaison excitonique devient moins probable. L'absorption qui reste inchangée à 870 nm pourrait être liée à des défauts localisés à la surface des QDs et responsables de l'émission à 1120 nm. La croissance des QDs pourrait accentuer la présence de ces défauts de surface.

A ce jour, c'est la seule synthèse qui permet d'avoir une émission excitonique avec les QDs d' Ag_2S .

5. Conclusion

Lors de cette étude, on a montré que la synthèse des QDs d' Ag_2S en présence de Na_2S est possible à température ambiante. Cependant, aucune dépendance des propriétés photophysiques en fonction du temps de réaction n'a été constatée malgré la croissance des QDs révélée par microscopie électronique. L'utilisation du Na_2S (précurseur de soufre hautement réactif le plus utilisé) ne permet pas de contrôler la cinétique de la réaction et d'effectuer la synthèse à plus haute température pour améliorer les propriétés des QDs.

On a mis en place une nouvelle synthèse aqueuse de QDs d' Ag_2S en remplaçant le Na_2S par la thiourée et en travaillant à 100°C . Les propriétés chimiques (composition) et photophysiques des QDs obtenus sont modulées par le temps de réaction uniquement. Ceci est une première dans la synthèse aqueuse des QDs d' Ag_2S . Ainsi, on a constaté la croissance des QDs en fonction du temps et le décalage des longueurs d'onde d'émission au-delà de 1000 nm.

La cinétique de la réaction est contrôlée en ajustant le pH de la solution. Plus le pH est élevé et plus la réaction est rapide, cependant l'intensité de PL diminue en parallèle. La réaction faite à pH 8 est un bon compromis entre l'intensité de PL et l'émission.

La synthèse doit encore être optimisée. Par exemple, il est nécessaire de voir l'influence du rapport des précurseurs sur l'émission et la taille des QDs. La passivation des défauts de surface doit aussi être envisagée. La croissance d'une coquille de ZnS n'est pas évidente car les paramètres de maille du ZnS et de l' Ag_2S sont trop différents. Song *et al.*¹⁶⁸ ont dopé avec succès les QDs d' Ag_2S à l'indium pour former les QDs d'Ag-In-S. Comme la formation de l'Ag-In-S semble donc favorable, on pourrait envisager de passiver les défauts de surface par un dopage à l'indium dans l'eau. Une synthèse récemment publiée¹⁷⁷ décrit la synthèse d'une coquille d' Ag_2Se sur les QDs d' Ag_2S en milieu organique. La passivation semble efficace avec un gain dans l'intensité de PL. Une stratégie similaire pourrait être envisagée dans la synthèse aqueuse.

Conclusion

1. Bilan

Comme les analyses élémentaires par EDX l'ont démontré la composition des nanocristaux ternaires étudiés dans cette thèse varie largement en fonction des conditions de synthèse. Pour cette raison nous les appelons de manière générale A-B-E et non pas ABE_2 (A=Cu, In ; B=In ; E=S, Se).

- Nanocristaux de Cu-In-S-Se et Cu-In-S

La modulation de la quantité de Se dans les QDs quaternaires de Cu-In-S-Se permet de moduler la longueur d'onde d'émission dans le proche infrarouge. Dans cette synthèse, le DDT qui est à la fois le ligand et le solvant, est en excès. La quantité de Cu et In est maintenue constante à 1 mmol. Seule la quantité de Se varie. L'injection de 1 mmol de Se dans le milieu réactionnel génère des QDs de composition **CuInS_{2.6}Se_{0.4}** qui émettent à $\lambda_{em} = 714$ nm alors que ceux obtenus lors de l'injection de 2 mmol de Se ont la composition **CuInS_{1.7}Se** et émettent à $\lambda_{em} = 945$ nm. La passivation des défauts de surface avec une coquille fine de ZnS sur les QDs cœur (**1 mmol Se**) et (**2 mmol Se**) augmente l'intensité de fluorescence. Cette augmentation de la PL ainsi que la présence de Zn dans les QDs atteste de la formation de la coquille. Les compositions des QDs cœur/coquille fine (**1 mmol Se**) et (**2 mmol Se**) sont **CuIn_{1.2}S_{3.9}Se_{0.5}Zn_{1.2}** et **CuInS_{1.9}Se_{1.3}Zn_{1.2}** (Chapitre 2 – Tableau 2.6). Une coquille épaisse a été synthétisée sur les QDs cœur (**2 mmol Se**). Lors de cette étape, nous avons vu que la nature de précurseur de zinc pouvait influencer la polydispersité en taille des QDs. En effet, lors de l'injection à 210°C d'une première solution qui contient uniquement de l'acétate de zinc (S₁), plusieurs longueurs d'onde sont apparues dans le spectre d'émission suivi d'une augmentation de la PL plus faible qu'avec la coquille fine. L'injection à 230°C d'une deuxième solution qui contient du stéarate de zinc et du DDT (S₂) augmente considérablement la PL. Le spectre de PL contient toujours plusieurs émissions à 730 nm, 819 nm, 870 nm et 930 nm et la composition par analyse EDX des QDs cœur/coquille après l'injection de S₂ est **CuIn_{1.2}S_{4.5}Se₂Zn_{3.8}**. L'augmentation en Zn et S confirme que la coquille est plus épaisse. Cependant, l'augmentation en Se doit être interprétée comme une perte en Cu et In (Chapitre 2 – Tableau 2.7) : la quantité de Se reste quasi-constante alors que les quantités de Cu et In diminuent considérablement. L'image au MET (Chapitre 2 – Figure 2.13) des QDs cœur et cœur/coquille épaisse montre que les QDs cœur sont

monodisperses avec une taille moyenne de ~ 6.5 nm et une morphologie pyramidale bien définie. Cependant, les QDs cœur/coquille épaisse sont polydisperses avec une taille moyenne de ~ 5.3 nm. La polydispersité a été attribuée au phénomène de « etching » des QDs cœur en présence de l'acétate de zinc. Les différentes tailles de QDs sont à l'origine des différentes émissions constatés dans le spectre de PL des QDs cœur/coquille épaisse. Les QDs ont été séparés par la technique de précipitation sélective par l'itération de l'ajout d'anti-solvants et de centrifugation. Ainsi, on a pu isoler des QDs émettant à 930 nm dont le rendement quantique de PL a été évalué à 3% avec une sphère d'intégration.

Afin de rendre les QDs de Cu-In-S-Se biocompatibles, on a réalisé un transfert aqueux des QDs cœur/coquille épaisse à l'aide de l' α -cyclodextrine qui agit comme une cage piégeant les ligands organiques hydrophobes (Chapitre 2 – Figure 2.15). Cette étape, fonctionnant bien avec des nanoparticules d'Ag, a malheureusement entraîné la perte d'une grande partie de la luminescence des QDs. De plus, la stabilité dans l'eau a été limitée à 24h.

En considérant que la diminution du rendement quantique lors du transfert aqueux est un phénomène très largement observé pour la quasi-totalité de QDs synthétisés en milieu organique (CdSe, InP, etc.), on a décidé de poursuivre la thèse en s'intéressant à la synthèse des QDs directement en milieu aqueux. Ce type de synthèse n'a pas été exploré auparavant au sein de l'équipe.

Pour commencer, on a adapté une synthèse reportée des QDs d'Ag-In-S₁₂₉ au système Cu-In-S en remplaçant l'AgNO₃ par le Cu(NO₃)₂ et en gardant fixe toutes les autres conditions de synthèse. Comme dans le cas d'Ag-In-S, les QDs de Cu-In-S obtenus sont polydisperses. Ces derniers sont séparés en fonction de leur taille par précipitation sélective. L'analyse des propriétés photophysiques a révélé le décalage vers le bleu d'un épaulement dans les spectres d'absorption et des longueurs d'onde d'émission lorsque la taille des particules diminue. L'analyse de la composition confirme que la composition des QDs cœur est indépendante de la taille et proche de **CuIn_{1.7}S_{3.6}**. Ces résultats démontrent que l'effet de confinement quantique est à l'origine du décalage spectral observé. L'analyse des PLQY des différentes fractions montre que les valeurs ne dépassent pas les 2%. Cette valeur est faible par rapport aux QDs cœur d'Ag-In-S synthétisés dans les mêmes conditions et qui ont un PLQY maximal de 30% à $\lambda_{em} = 650$ nm. La croissance d'une coquille passive les défauts de surface comme le suggère l'augmentation du PLQY et la baisse de la contribution du temps de vie τ_1 (recombinaison de surface). Malgré la passivation des défauts de surface, le PLQY reste modeste par rapport aux QDs cœur/coquille de Ag-In-S/ZnS.

- Nanocristaux d'Ag-In-S

Nous avons optimisé les conditions de la synthèse aqueuse de nanocristaux Ag-In-S₁₂₉ dans le but d'améliorer leurs propriétés photophysiques. Par l'injection lente à chaud des précurseurs de la coquille ZnS le PLQY a pu être augmenté jusqu'à 73% à $\lambda_{em} = 624$ nm (Chapitre 3 – Figure 3.7). Le fait de chauffer le milieu plus longtemps pourrait avoir le même effet qu'un recuit des QDs à plus haute température, à savoir l'amélioration de l'interface entre le cœur et la coquille et l'élimination de défauts de surface. **Le PLQY de 73%** est 10% plus élevé que la meilleure valeur publiée pour les QDs Ag-In-S préparés en phase aqueuse.¹²⁹ Les mesures de PL en temps résolu montrent que **le temps de vie est simulé parfaitement par 2 fonctions exponentielles**. Ceci est une première dans la synthèse aqueuse des QDs cœur/coquille de Ag-In-S/ZnS (Chapitre 3 – Figure 3.8). L'absence du temps de vie court τ_1 suggère que **ces QDs n'ont pas de défauts de surface**, ce qui expliquerait le PLQY élevé.

Le dopage au cuivre des QDs a permis de décaler l'émission jusqu'à 695 nm. On a constaté que plus λ_{em} est proche de 700 nm et plus les spectres de PL sont asymétriques. Cette asymétrie est attribuée à la perte de sensibilité du détecteur à partir de 700 nm (Chapitre 3 – Figure 3.14) qui n'est pas totalement prise en compte par la fonction de correction du spectromètre. Malgré le décalage spectral aucune trace de Cu n'a pu être détectée dans les QDs analysés par EDX. Cette méthode devrait être remplacée par l'ICP qui présente une meilleure sensibilité que l'EDX. L'introduction des atomes de Cu dans l'Ag-In-S entraîne une baisse du PLQY et du temps de vie de PL des QDs.

Le changement d'échelle dans les quantités synthétisées a eu des conséquences inattendues sur les propriétés photophysiques qui peuvent être attribuées à l'effet de concentration, les synthèses à plus grande échelle utilisant une plus forte concentration des précurseurs. Dans le cas d'une multiplication des quantités par deux, un épaulement devient visible dans les spectres d'absorption et les spectres de PL se décalent d'environ 10 nm vers le bleu. Le PLQY augmente de ~10% entre 659 nm à 598 nm (F2 à F5). De plus, on a constaté une diminution de ~1% et de ~10% de la contribution des temps de vie court (τ_1) et moyen (τ_2) respectivement. La diminution de ces contributions pourrait indiquer la diminution du nombre de défauts de surface, expliquant le gain en PLQY des QDs cœur. L'augmentation de la concentration dans la synthèse multipliée par un facteur dix décale la longueur d'onde d'émission davantage vers le bleu. En même temps la polydispersité semble être réduite car moins de fractions sont obtenues lors de la précipitation sélective.

Il est important de noter que **les QDs cœur de Cu-In-S sont moins déficient en Cu et moins riches en S que les QDs cœur d'Ag-In-S le sont en Ag et en S**. L'analyse du temps de vie de PL de ces 2 types de QDs cœur ternaire suggère que les QDs de Cu-In-S ont plus de défauts de surface que ceux de l'Ag-In-S. En effet, la contribution du temps de vie court τ_1 est 10 fois plus importante chez le Cu-In-S. En général, le temps de vie de PL est moins chez le Cu-In-S.

La synthèse aqueuse de ces deux types de QDs ternaires permet d'obtenir une émission PL efficace dans le spectre visible et notamment dans la gamme d'environ 560-670 nm. Le rendement quantique de fluorescence des QDs Ag-In-S/ZnS est extraordinaire pour un système aqueux, dépassant les 70%. Cependant les deux types de QDs ne permettent pas de cibler les émissions dans le proche infrarouge, gamme spectrale particulièrement intéressante pour les études *in vivo*. Pour cette raison on a fait le choix d'explorer un composé binaire à faible *gap*, l'Ag₂S.

- Nanocristaux d'Ag₂S

L'Ag₂S ayant un faible *gap* (0.9-1.1 eV), il permet de cibler des émissions dans le proche infrarouge et notamment au-delà de 1000 nm. L'Ag₂S est caractérisé par un très petit produit de solubilité ($K_{SP} = 6.02 \times 10^{-50}$). De ce fait, l'utilisation des précurseurs hautement réactifs comme l'AgNO₃ et le Na₂S rend sa formation instantanée à température ambiante. Les phases de nucléation et de croissance ne peuvent pas être séparées et la polydispersité en taille est grande. Par conséquent, une manière d'améliorer la synthèse aqueuse d'Ag₂S est d'utiliser des précurseurs moins réactifs. Durant la thèse, on a développé une nouvelle synthèse de QDs d'Ag₂S en utilisant la thiourée comme précurseur de soufre, l'AgNO₃ comme précurseur d'argent et le glutathion (GSH) comme ligand. La thiourée est moins réactif que le Na₂S et la libération du soufre à lieu par hydrolyse en milieu basique chauffé à au moins 70°C. Cette approche a notamment permis de moduler les propriétés photophysiques des QDs uniquement en fonction du temps. **C'est la première synthèse aqueuse d'Ag₂S en présence de thiourée qui permet d'avoir des QDs**. La croissance des QDs, confirmé par les images au MET et la DRX, résulte en un décalage vers les grandes longueurs d'onde de l'épaule observé dans les spectres d'absorption ainsi que des pics d'émission. L'analyse EDX sur des QDs synthétisés à pH 8 a révélé que **la composition varie en fonction du temps de réaction. Les QDs sont tendance à s'enrichir en Ag avec le temps. La modulation du pH entre 7 et 10 permet de varier la λ_{em} entre 710 nm et 1250 nm** (Chapitre 4 – Figure 4.8). La cinétique de la réaction dépend du pH du milieu. **On a proposé un mécanisme réactionnel expliquant l'influence du pH sur la formation des QDs d'Ag₂S**. Des transitions intragap impliquant des défauts en

volume et proche de la surface semblent être à l'origine de la PL dans les QDs d'Ag₂S, similaire que dans les cas des nanocristaux ternaires discutés plus haut. En effet, les QDs font une taille supérieure au rayon de Bohr excitonique de 2.2 nm. L'effet de confinement quantique attendu dans ce cas est trop faible pour expliquer à lui seul la variation observée de la longueur d'onde d'émission avec la taille.

2. Perspectives

Parmi les différentes perspectives ouvertes par ce travail de thèse – au niveau de la synthèse des différents types de nanocristaux étudiés, de la fonctionnalisation de surface et de leurs applications – je vais seulement détailler deux voies ici, sur lesquelles nous avons déjà commencé à travailler.

- Évaluation de la cytotoxicité des QDs d'Ag-In-S

Récemment, la toxicité des QDs cœur d'Ag-In-S et des QDs cœur/coquille d'Ag-In-S/ZnS synthétisés par la méthode « upscaling » x10 a été évaluée. Le choix s'est porté sur les cellules de peau car les QDs dispersés en solution ont plus de chance d'être en contact avec la peau que d'être inhalés ou ingérés. Les cellules humaines utilisées sont des kératinocytes saines (cellules de l'épiderme) issues de l'ablation mammaire.

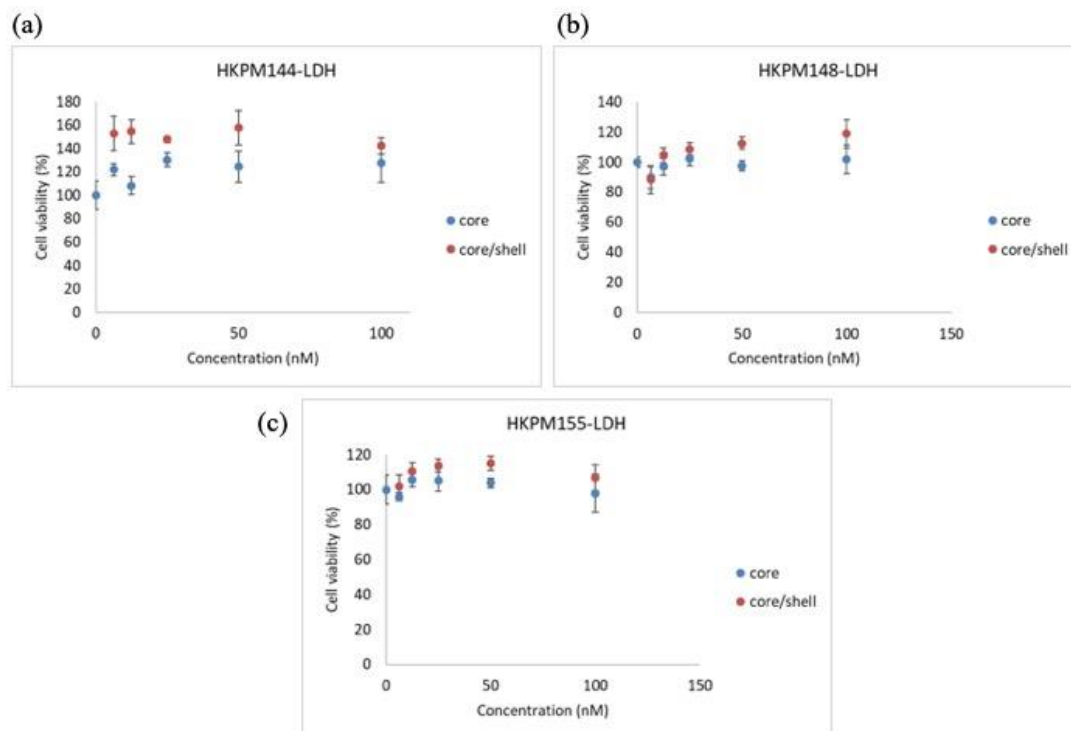


Figure 1 : Viabilité cellulaire de cellules kératinocytes issues de trois personnes après incubation avec différentes concentrations de QDs Ag-In-S cœur et Ag-In-S/ZnS cœur/coquille.

La viabilité cellulaire est résumée sur la figure 1. Le test LDH a été réalisé sur des cellules de trois donneuses différentes identifiables par leur numéro (144, 148 et 155). La viabilité cellulaire n'est pas altérée par la présence des QDs cœur/coquille et très faiblement altérée par les QDs cœur. Les viabilités cellulaires supérieures à 100% ont été attribuées à une sous-estimation du nombre de cellules dans certains puits avant l'exposition aux QDs.

La nature non-toxique des QDs étudiés ouvre la voie à plusieurs applications biologiques. On pourrait envisager la bio-conjugaison des QDs cœur/coquille par des anticorps ou des protéines et créer des systèmes de reconnaissance anticorps-antigènes ou protéines-récepteurs pour localiser les tumeurs *in vivo*^{178,179} et de cibler avec précision les zones de traitement uniquement.^{180,181}

L'utilisation du FRET, décrit en détail par Hildebrandt et al.⁸⁸ et Saha et al.¹⁸² est aussi un moyen très efficace pour augmenter la sensibilité et la sélectivité en détection biologique en utilisant les QDs comme donneur ou accepteur d'énergie dans différents types de bioessais.

- Les nanocristaux d'Ag₂S comme sonde pour l'imagerie *in vivo*

Comme précisé dans le chapitre 1, les QDs d'Ag₂S sont des candidats prometteurs pour l'imagerie *in vivo*. L'excitation et l'émission peuvent avoir lieu dans le proche infrarouge dans la première (650 – 950 nm) ou la deuxième (1000-1350 nm) fenêtre de transparence biologique. Ces longueurs d'onde pénètrent mieux les tissus biologiques tout en atténuant les effets d'autofluorescence. La revue de Lu et al.¹⁸³ résume bien l'utilisation *in vivo* des QDs d'Ag₂S pour l'imagerie.

L'émission des QDs d'Ag₂S, synthétisés avec la thiourée et émettant à 1082 nm (Figure 2 (e)), a été évaluée avec une caméra NIRvana ST 640 (Figure 2 (a)) ultra-sensible entre 1000-1600 nm (gamme SWIR). Les mesures ont été faites à l'Institut Arthur Bonniot à Grenoble avec l'aide de Benjamin Musnier et Xavier Le Guevel. Les QDs d'Ag₂S sont injectés dans un capillaire de diamètre interne ~0.58 mm proche de celui des veines et des artères (Figure 2 (b)). Ce capillaire est ensuite recouvert d'une solution d'intralipides à 1%. Cette solution simule les propriétés des tissus adipeux biologiques et la quantité de solution est variée pour simuler différentes épaisseurs de tissus. (Figure 2 (c)). Les QDs sont ensuite excités avec une fibre optique et $\lambda_{ex} = 808$ nm avec une puissance de 100 mW/cm² (Figure 2 (d)). L'intensité de fluorescence est analysée à différentes épaisseurs d'intralipides.

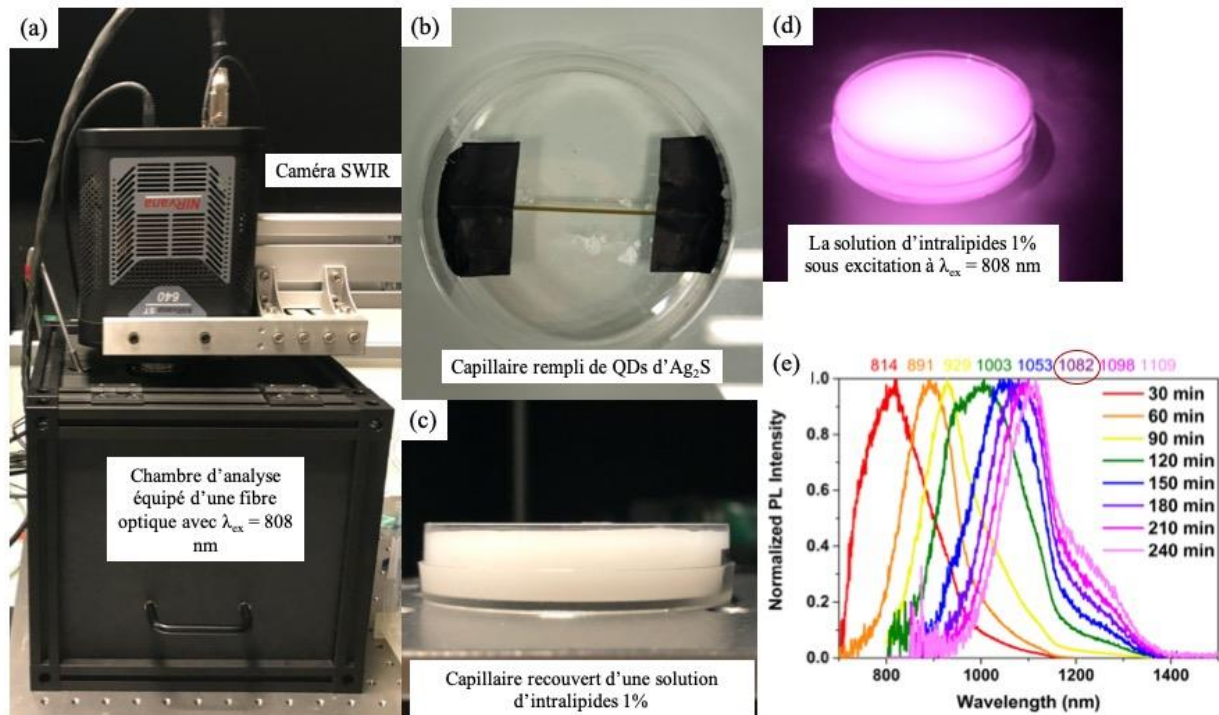


Figure 2 : (a) La caméra Nirvana ST 640 sensible dans la gamme SWIR équipé d'une fibre optique qui excite les échantillons à 808 nm avec une puissance de 100 mW/cm². (b) La solution de QDs émettant au-delà de 1000 nm est (c) recouvert d'une solution d'intralipides 1% afin de simuler différentes épaisseurs de tissus adipeux. (d) Les QDs sont ensuite excités et l'intensité de fluorescence est collectée. (e) Les QDs analysés sont ceux émettant à 1082 nm (180 min de synthèse).

La figure 3 ci-dessous illustre l'évolution de l'intensité de fluorescence à différentes épaisseurs d'intralipides entre 1 mm et 9 mm et avec différents filtres passe haut entre 1064 nm et 1500 nm. Des filtres passe haut sont utilisés afin d'éliminer les faibles longueurs d'onde. Par exemple, le filtre passe haut à 1300 nm laisse passer les émissions à partir de 1300 nm et au-delà. A 1 mm d'épaisseur d'intralipides, l'émission est maximale avec un filtre passe haut de 1064 nm. L'intensité de PL diminue lorsqu'un filtre passe haut plus grand est utilisé car le nombre de photons est faible. Plus l'épaisseur d'intralipides augmente et plus les émissions sont atténuées. Par conséquent, l'intensité de PL diminue.

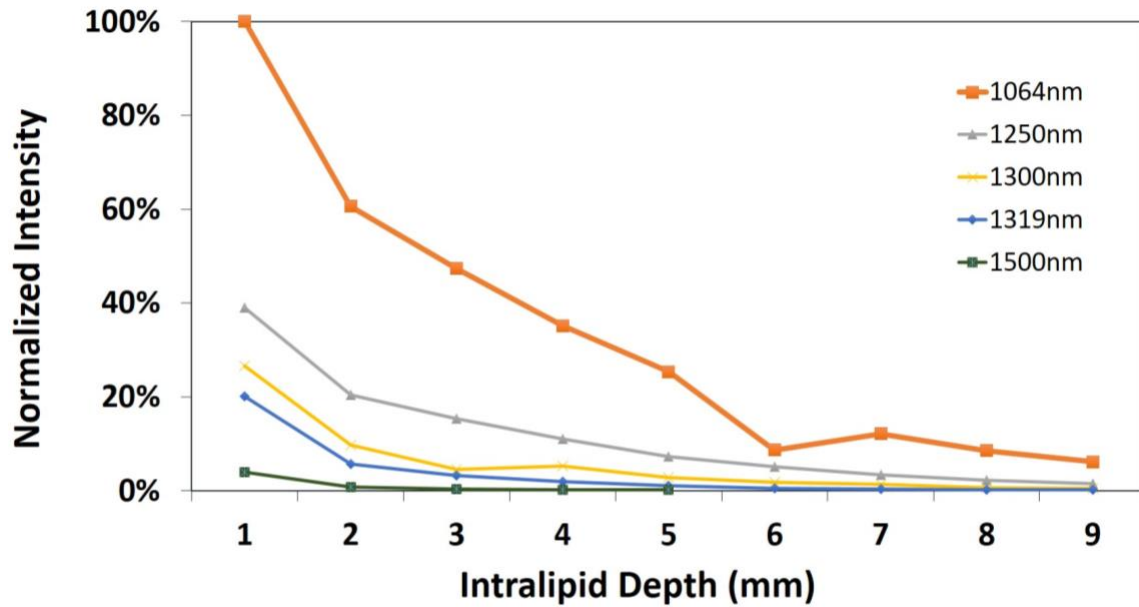


Figure 3 : Atténuation de l'intensité de PL en fonction du filtre passe haut et en fonction de l'épaisseur d'intralipides.

La caméra SWIR est plus sensible que le spectromètre de fluorescence utilisé pour les mesures de PL de routine. Alors que le spectromètre ne détecte aucun photon au-delà de 1300 nm (queue des spectres d'émission), la caméra SWIR arrive à détecter ces photons. Ces résultats montrent que les QDs d'Ag₂S synthétisés lors de la thèse sont des candidats potentiels pour l'imagerie *in vivo*. Toutefois, il est nécessaire d'évaluer la toxicité de ces QDs avant l'utilisation *in vivo*.

Annexes

Annexe A – Synthèse aqueuse des QDs ternaires

Liste des réactifs et solvants : eau déionisée MilliQ (18.2 M Ω), nitrate d'argent - AgNO₃ (99.99%, Sigma Aldrich), chlorure d'indium - InCl₃ (99.99%, Sigma Aldrich), sulfure de sodium nonahydrate - Na₂S.9H₂O (90%, Sigma Aldrich), L-Glutathione reduced (GSH) (98%, Sigma Aldrich), acétate de zinc dihydrate - Zn(CH₃COO)₂.2H₂O (99.99% Sigma Aldrich), Thiourée – CS(NH₂)₂, 2-propanol (99.8%, Fischer Scientific), acide citrique (99.5%, Sigma Aldrich).

A.1. Synthèse aqueuse type des QDs ternaires de Cu-In-S

Protocole de synthèse pour un rapport de Cu : In : S = 1 : 4 : 5

Dans 2.5 mL d'eau déionisée, on ajoute 2.4 ml de 0.5M GSH (1.2×10^{-3} mol) et 0.8 ml de 1.0M InCl₃ (8×10^{-4} mol) dissout dans 0.25 M HNO₃. Ce mélange est laissé sous agitation pendant 5 min. Le GSH se dissout difficilement dans l'eau à la concentration utilisée. Il est nécessaire d'ajouter 0.5 ml de NH₄OH pour faciliter la dissolution et de filtrer ensuite cette solution pour enlever les cristaux qui n'ont pas dissouts. Le pH de la solution mère de GSH est maintenu à 3. Puis, on ajoute 1.0 ml de 5M NH₄OH pour ajuster le pH à 7.5. Un précipité blanc d'hydroxyde d'indium se forme et se dissout uniquement lors d'un ajout supplémentaire de 0.35 ml de NH₄OH contrairement à ce qui est dit dans la publication de référence. La solution devient incolore. On y ajoute ensuite 2 ml de 0.1M de Cu(NO₃)₂ (2×10^{-4} mol). Un précipité jaune se forme suite à la réduction des ions Cu₂₊ en Cu₊ par le GSH. 0.2 ml de NH₄OH est ajouté pour dissoudre le précipité et pour avoir une solution incolore. On finit avec l'ajout de 1.0 ml de 1.0M Na₂S (1×10^{-3} mol) et 0.25 ml de 2.0M acide citrique (5×10^{-4} mol). Le Na₂S est le précurseur de soufre et l'acide citrique sert à réduire la réactivité de l'indium en formant un complexe soluble de citrate d'indium moins réactif. Dès l'ajout du Na₂S, la solution devient jaune foncé et le pH augmente à 12.5. Avec l'acide citrique, la solution finale est à pH 8.5. On laisse réagir la solution pendant 1h à 100°C.

Fractionation des QDs : 5 ml de solution mère sont pris pour la fractionation et du 2-propanol est ajouté progressivement aux surnageants pour séparer les différentes fractions. Les mélanges sont centrifugés à 8000 tpm pendant 5 min après chaque ajout de 2-propanol pour précipiter les QDs. Le tableau ci-dessous résume les quantités de 2-propanol ajouté à chaque surnageant pour précipiter les QDs des différentes fractions.

Fractions	Volume de 2-propanol ajouté pour précipiter chaque fraction (ml)
F1	3.5
F2 à F4	0.1
F5 à F11	0.2
F12	0.4

A.2. Synthèse aqueuse type des QDs ternaires de Ag-In-S

Protocole de synthèse pour un rapport de Ag : In : S = 1 : 4 : 5

Dans 2.5 mL d'eau déionisée, on ajoute 2.4 ml de 0.5M GSH (1.2×10^{-3} mol) et 0.8 ml de 1.0M InCl_3 (8×10^{-4} mol) dissout dans 0.25 M HNO_3 . Ce mélange est laissé sous agitation pendant 5 min. Le GSH se dissout difficilement dans l'eau à la concentration utilisée. Il est nécessaire d'ajouter 0.5 ml de NH_4OH pour faciliter la dissolution et de filtrer ensuite cette solution pour enlever les cristaux qui n'ont pas dissout. Le pH de la solution mère de GSH est maintenu à 3. Puis, on ajoute 1.0 ml de 5M NH_4OH pour ajuster le pH à 7.5. Un précipité blanc d'hydroxyde d'indium se forme et se dissout uniquement lors d'un ajout supplémentaire de 0.35 ml de NH_4OH contrairement à ce qui est dit dans la publication de référence. La solution devient incolore. On y ajoute ensuite 2 ml de 0.1M de AgNO_3 (2×10^{-4} mol). La solution reste incolore. On finit avec l'ajout de 1.0 ml de 1.0M Na_2S (1×10^{-3} mol) et 0.25 ml de 2.0M acide citrique (5×10^{-4} mol). Le Na_2S est le précurseur de soufre et l'acide citrique sert à réduire la réactivité de l'indium en formant un complexe soluble de citrate d'indium moins réactif. Dès l'ajout du Na_2S , la solution devient jaune et le pH augmente à 10.5. Avec l'acide citrique, la solution finale est à pH 7.5. On laisse réagir la solution pendant 1h à 100°C.

Fractionation des QDs : 5 ml de solution mère sont pris pour la fractionation et du 2-propanol est ajouté progressivement aux surnageants pour séparer les différentes fractions. Les mélanges

sont centrifugés à 8000 tpm pendant 10 min après chaque ajout de 2-propanol pour précipiter les QDs de la fraction F1, 8500 tpm pendant 10 min pour les QDs des fractions F2 à F6 et 9000 tpm pendant 10 min pour les fractions F7 à F9. Le tableau ci-dessous résume les quantités de 2-propanol ajouté à chaque surnageant pour précipiter les QDs des différentes fractions.

Fractions	Volume de 2-propanol ajouté pour précipiter chaque fraction (ml)
F1	2.6
F2 à F3	0.1
F4 à F6	0.2
F7 à F9	0.4

A.3. Synthèse aqueuse type des QDs de Ag-In-S dopés au Cu

Protocole de synthèse pour un rapport de Cu : Ag : In : S = 1 : 9 : 40 : 50

Dans 2.5 mL d'eau déionisée, on ajoute 2.4 ml de 0.5M GSH (1.2×10^{-3} mol) et 0.8 ml de 1.0M InCl₃ (8×10^{-4} mol) dissout dans 0.25 M HNO₃. Ce mélange est laissé sous agitation pendant 5 min. Le GSH se dissout difficilement dans l'eau à la concentration utilisée. Il est nécessaire d'ajouter 0.5 ml de 5M NH₄OH pour faciliter la dissolution et de filtrer ensuite cette solution pour enlever les cristaux qui n'ont pas dissout. Le pH de la solution mère de GSH est maintenu à 3. Puis, on ajoute 1.0 ml de 5M NH₄OH pour ajuster le pH à 7.5. Un précipité blanc d'hydroxyde d'indium se forme et se dissout uniquement lors d'un ajout supplémentaire de 0.35 ml de NH₄OH contrairement à ce qui est dit dans la publication de référence. La solution devient incolore. On y ajoute ensuite 1.8 ml de 0.1M de AgNO₃ (1.8×10^{-4} mol) et 0.2 ml de 0.1M de Cu(NO₃)₂. (0.2×10^{-4} mol) La solution devient légèrement trouble avec la réduction des ions Cu²⁺ en Cu⁺. On ajoute 50 µl de 5M NH₄OH pour retrouver une solution incolore. On finit avec l'ajout de 1.0 ml de 1.0M Na₂S (1×10^{-3} mol) et 0.25 ml de 2.0M acide citrique (5×10^{-4} mol). Le Na₂S est le précurseur de soufre et l'acide citrique sert à réduire la réactivité de l'indium en formant un complexe soluble de citrate d'indium moins réactif. Dès l'ajout du Na₂S, la solution devient jaune et le pH augmente à 10.5. Avec l'acide citrique, la solution finale est à pH 8.5. On laisse réagir la solution pendant 1h à 100°C.

Fractionation des QDs : 5 ml de solution mère sont pris pour la fractionation et du 2-propanol est ajouté progressivement aux surnageants pour séparer les différentes fractions. Les mélanges sont centrifugés à 8000 tpm pendant 5 min après chaque ajout de 2-propanol pour précipiter les QDs. Le tableau ci-dessous résume les quantités de 2-propanol ajouté à chaque surnageant pour précipiter les QDs des différentes fractions.

Fractions	Volume de 2-propanol ajouté pour précipiter chaque fraction (ml)
F1	3.5
F2 à F4	0.1
F5 à F11	0.2
F12	0.4

A.4. Synthèse aqueuse type des QDs ternaires de Ag-In-S sans acide citrique

Protocole de synthèse pour un rapport de Ag : In : S = 1 : 4 : 5

Dans 2.5 mL d'eau déionisée, on ajoute 2.4 ml de 0.5M GSH (1.2×10^{-3} mol) et 0.8 ml de 1.0M InCl_3 (8×10^{-4} mol) dissout dans 0.25 M HNO_3 . Ce mélange est laissé sous agitation pendant 5 min. Le GSH se dissout difficilement dans l'eau à la concentration utilisée. Il est nécessaire d'ajouter 0.5 ml de NH_4OH pour faciliter la dissolution et de filtrer ensuite cette solution pour enlever les cristaux qui n'ont pas dissout. Le pH de la solution mère de GSH est maintenu à 3. Puis, on ajoute 1.0 ml de 5M NH_4OH pour ajuster le pH à 7.5. Un précipité blanc d'hydroxyde d'indium se forme et se dissout uniquement lors d'un ajout supplémentaire de 0.35 ml de NH_4OH contrairement à ce qui est dit dans la publication de référence. La solution devient incolore. On y ajoute ensuite 2 ml de 0.1M de AgNO_3 (2×10^{-4} mol). La solution reste incolore. On finit avec l'ajout de 1.0 ml de 1.0M Na_2S (1×10^{-3} mol) et 0.25 ml de 2.0M acide citrique (5×10^{-4} mol). Le Na_2S est le précurseur de soufre et l'acide citrique sert à réduire la réactivité de l'indium en formant un complexe soluble de citrate d'indium moins réactif. Dès l'ajout du Na_2S , la solution devient jaune et le pH augmente à 10.5. L'acide citrique est remplacé par 180 μl de 2M HCl pour que la solution finale soit à pH 7.5.

Fractionation des QDs : 5 ml de solution mère sont pris pour la fractionation et du 2-propanol est ajouté progressivement aux surnageants pour séparer les différentes fractions. Les mélanges sont centrifugés à 8000 tpm pendant 5 min après chaque ajout de 2-propanol pour précipiter les QDs. Le tableau ci-dessous résume les quantités de 2-propanol ajouté à chaque surnageant pour précipiter les QDs des différentes fractions.

Fractions	Volume de 2-propanol ajouté pour précipiter chaque fraction (ml)
F1	3
F2 à F4	0.1
F5 à F11	0.2
F12	0.4

A.5. Purification de la synthèse « *upscaling* » x2

Toute la solution mère (20.9 ml) a été purifiée. Le tableau ci-dessous résume les quantités de 2-propanol ajouté pour séparer chaque fraction. La centrifugation s'est fait à 8000 tpm pendant 5 min.

Fractions	Volume de 2-propanol ajouté pour précipiter chaque fraction (ml)
F1	10
F2 à F7	1
F8	2

Annexe B – Instrumentation

B.1. Mesure d'absorption : Les mesures d'absorption des QDs visibles ont été faites avec un spectromètre HP 8452A diode array avec une gamme de longueurs d'onde entre 190-820 nm. Pour les QDs infrarouge, un spectromètre UVIKON XS de Bio-Tek Instruments a été utilisé avec une gamme de longueurs d'onde entre 190-1100 nm. Toutes les mesures ont été faites dans une cuvette en quartz de 1 cm de large.

B.2. Mesure des propriétés de photoluminescence : Un spectromètre de fluorescence Horiba Jobin Ivon iHR320 a été utilisé. Un détecteur visible (R928) permet de mesurer l'émission entre 300-950 nm et un détecteur NIR (R5509) permet de mesurer l'émission entre 650-1400 nm. Le détecteur NIR est refroidi à l'azote liquide pendant 2h afin de diminuer les bruits électroniques. Les QDs émettant dans le visible sont excités à 420 nm et es QDs émettant dans le NIR ou l'IR sont excités à 450 nm. Le PLQY est mesuré avec l'aide d'une sphère d'intégration. Le temps de vie de PL dans le visible est mesuré avec un NanoLED de longueur d'onde d'excitation de 456 nm et un pulse d'excitation de 1.3 ns et connecté au spectromètre de fluorescence par un boîtier NL-C2 Pulsed Diode Controller de Horiba.

B.3. Mesure de diffraction des rayons X (DRX) : Les mesures de diffraction aux grands angles réalisées au Service Général des rayons X du CEA Grenoble ont été effectuées sur un diffractomètre PHILIPS X'PERT, dans une géométrie de type Bragg- Brentano en réflexion. Cet appareil est doté en aval de l'échantillon des fentes d'anti-diffusion. L'échantillon est irradié de manière continue sur une largeur de 7mm (fente automatique). Un détecteur linéaire (X'Celerator) et une longueur d'onde de rayons X correspondant à la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,541\ 78\ \text{\AA}$).

B.4. Étude de la composition par micro-analyse X (EDX) : Un microscope électronique à balayage muni d'un EDX est utilisé. Les mesures EDX ont été réalisées sur le microscope électronique à balayage (MEB) est un Zeiss Ultrascan 55 (Carl Zeiss AG, tension d'accélération des électrons de 10 kV). Le spectromètre EDS est un Quantax EDS de la marque Brüker, le logiciel d'analyses de la même marque est Esprit. La méthode d'analyse utilisée est une

méthode adaptée au couche mince nommée PB-ZAF. Les échantillons sont préparés par drop-casting d'une solution colloïdale de nanocristaux sur un substrat de silicium afin d'obtenir une

B.5. Imagerie au microscope électronique à transmission (MET) : Les images au MET ont été faites par Wai Li Ling, chercheuse à l'Institut de Biologie Structurale (IBS) de Grenoble. Le microscope utilisé est un Technai F20. Une goutte de solution diluée est déposée sur une grille en cuivre et le solvant est laissé séché à l'air.

B.6. Analyse thermogravimétrique (ATG) : La mesure d'ATG a permis de déterminer la concentration molaire des QDs cœur d'Ag-In-S. Un thermogravimètre Stearam TG 92-12 a été utilisé. La poudre de nanocristaux est mise dans une nacelle en platine et chauffée sous argon de 30°C à 600°C pendant 14h.

Annexe C – Test LDH de cytotoxicité

Protocole du test LDH

- ensemencer les cellules au préalable pour qu'elles soient à confluence à temps (30.000 cellules dans 200µL pour chaque puit en plaque 96 puits).
- Aspirer le milieu puis remplacer par 100µL de solution contenant différentes concentrations en nano dans le milieu de culture.
- Laisser 24h d'exposition.
- Prélever 50µL de surnageant et les placer dans une plaque 96 puits non stérile.
- Ajouter 100µL de Mix (cofacteur + substrat + WST).
- Laisser 30 min à température ambiante.
- Ajouter 15 µL/w de HCl 1N pour stopper la réaction.
- Lecture de l'absorption à 450 nm au spectromètre.

Interprétation des résultats

Le test colorimétrique LDH a été utilisé pour évaluer la cytotoxicité des QDs cœur et cœur/coquille. Ce test sert à évaluer l'intégrité membranaire par la présence de l'enzyme LDH (lactate déshydrogénase). Lorsque la membrane est intacte, l'activité de l'enzyme n'est pas détectée et le milieu test reste rose. Cependant, si la membrane cellulaire est détériorée, l'enzyme LDH est libérée dans le milieu extracellulaire. On peut ainsi détecter son activité décrite par la réaction ci-dessous :

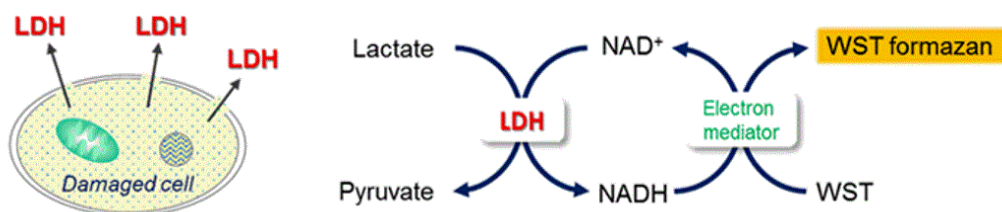


Figure C.1 : Mécanisme d'action de l'enzyme LDH en présence de lactate et de NAD⁺ (nicotinamide adénine dinucléotide)

Si les enzymes LDH sont dans le milieu extracellulaire, ils peuvent réduire le lactate (le substrat) en pyruvate en présence du NAD⁺ (cofacteur). Le NADH est formé dans le milieu extracellulaire. Ce dernier peut ensuite réduire le sel WST (sel de tétrazolium) qui est rose ou

rouge clair en WST formazan qui est rouge foncé en présence d'un donneur d'électron. L'absence de LDH dans le milieu extracellulaire se traduit par l'absence du formazan. Le milieu reste rose ou rouge clair. Le formazan absorbe entre 420 et 480 nm. La mesure d'absorption à une longueur d'onde située dans la gamme d'absorption du formazan est directement liée à la quantité de formazan et donc au nombre de cellules vivantes. Si l'absorption est faible, les cellules sont vivantes car le WST n'est pas converti en WST formazan. On peut extraire la viabilité cellulaire en faisant le rapport d'absorption entre un contrôle négatif et entre une solution extracellulaire issue de l'incubation des cellules dans les solutions de QDs.

La figure C.2 ci-dessous illustre la couleur du milieu dans chaque puits et à chaque concentration de QDs. Chaque puits contient en moyenne 20000 cellules avant le début du test. Le contrôle négatif (CTL-) est une solution de PBS (1M) et le contrôle positif (CTL+) est issu des cellules incubées dans une solution de nanoparticules de polystyrène de taille 50 nm toxiques pour les cellules. On constate que la couleur des solutions dans les puits correspondant au QDs cœur est identique à celle du CTL-. Ceci indique que la toxicité des QDs cœur est faible ou inexistante. Les puits correspondant au CTL+ sont plus foncés, indiquant la formation d'une plus grande quantité de formazan. La membrane cellulaire a été fortement endommagée et les enzymes LDH sont présentes en grandes quantités dans le milieu extracellulaire. Les solutions correspondant au QDs cœur/coquille sont plus claires. Ceci indique que les QDs cœur/coquille sont non-toxiques. La membrane cellulaire a conservé son intégrité.

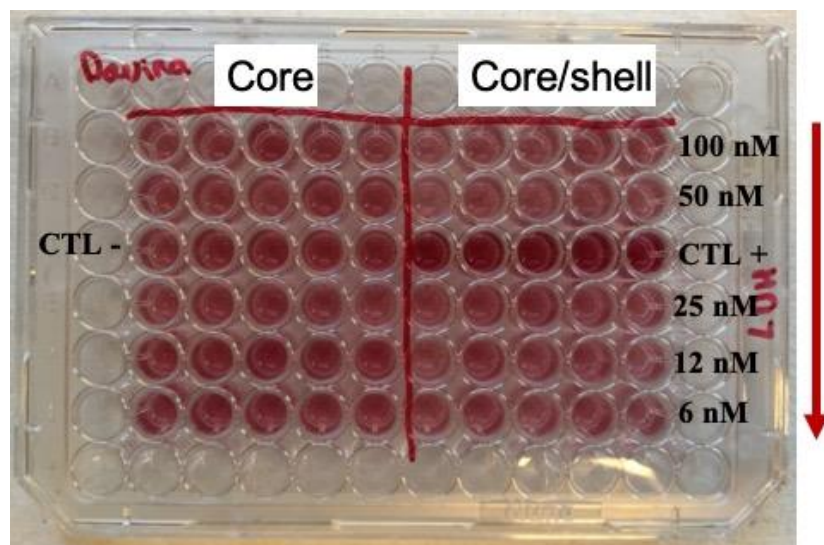


Figure C.2 : Résultat colorimétrique du test de cytotoxicité de type LDH.

Bibliographie

1. Ekimov, A. I., Efros, Al. L. & Onushchenko, A. A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. *Solid State Communications* **56**, 921–924 (1985).
2. Brus, L. E. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *The Journal of Chemical Physics* **80**, 4403–4409 (1984).
3. Murray, C. B., Norris, D. J. & Bawendi, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706–8715 (1993).
4. Hines, M. A. & Guyot-Sionnest, P. Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals. *J. Phys. Chem.* **100**, 468–471 (1996).
5. Park, Y., Jeong, S. & Kim, S. Medically translatable quantum dots for biosensing and imaging. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **30**, 51–70 (2017).
6. Lu, C., Chen, G., Yu, B. & Cong, H. Recent Advances of Low Biological Toxicity Ag₂S QDs for Biomedical Application. *Adv. Eng. Mater.* **20**, 1700940 (2018).
7. Rossetti, R., Nakahara, S. & Brus, L. E. Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution. *J. Chem. Phys.* **79**, 1086–1088 (1983).
8. Reed, M. A. *et al.* Spatial quantization in GaAs–AlGaAs multiple quantum dots. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena* **4**, 358–360 (1986).
9. Brazis, P. W. Quantum Dots and Their Potential Impact on Lighting and Display Applications (2017).
10. Hamanaka, Y. *et al.* Defect-induced photoluminescence and third-order nonlinear optical response of chemically synthesized chalcopyrite CuInS₂ nanoparticles. *Chemical Physics Letters* **466**, 176–180 (2008).
11. Shay, J. L. & Wernick, J. H. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications: International Series of Monographs in The Science of The Solid State.* (Elsevier, 2017).
12. Liu, J. & Hua, E. Electronic structure and absolute band edge position of tetragonal

AgInS₂ photocatalyst: A hybrid density functional study. *Materials Science in Semiconductor Processing* **40**, 446–452 (2015).

13. Helm, M. *et al.* Polaron cyclotron resonance in n-CdTe and n-InP. *Solid State Communications* **53**, 547–550 (1985).

14. Leotin, J. *et al.* Hole mass measurement in p-type InP and GaP by submillimetre cyclotron resonance in pulsed magnetic fields. *Solid State Communications* **15**, 693–697 (1974).

15. Hopfield, J. J. Exciton States and Band Structure in CdS and CdSe. *Journal of Applied Physics* **32**, 2277–2281 (1961).

16. Allen, P. M. & Bawendi, M. G. Ternary I–III–VI Quantum Dots Luminescent in the Red to Near-Infrared. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 9240–9241 (2008).

17. Zhang, Y., Liu, Y., Li, C., Chen, X. & Wang, Q. Controlled Synthesis of Ag₂S Quantum Dots and Experimental Determination of the Exciton Bohr Radius. *J. Phys. Chem. C* **118**, 4918–4923 (2014).

18. Takayama, J., Shimomae, K. & Hamaguchi, C. Temperature Dependence of the Band-Edge Effective Mass in n-InAs Deduced from Magnetophonon Resonance. *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 1265 (1981).

19. Rabouw, F. T. & de Mello Donega, C. Excited-State Dynamics in Colloidal Semiconductor Nanocrystals. *Top Curr Chem (Z)* **374**, 58 (2016).

20. Chou, K. F. & Dennis, A. M. Förster Resonance Energy Transfer between Quantum Dot Donors and Quantum Dot Acceptors. *Sensors* **15**, 13288–13325 (2015).

21. Hsueh-Shih Chen, Cheng-Kuo Hsu & Hsin-Yen Hong. InGaN-CdSe-ZnSe quantum dots white LEDs. *IEEE Photonics Technology Letters* **18**, 193–195 (2006).

22. Kamat, P. V. Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters. *J. Phys. Chem. C* **112**, 18737–18753 (2008).

23. Bruchez Jr., M. Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels. *Science* **281**, 2013–2016 (1998).

24. Chan, W. C. Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection. *Science* **281**, 2016–2018 (1998).

25. Geys, J. *et al.* Acute toxicity and prothrombotic effects of quantum dots: impact of surface charge. *Environ. Health Perspect.* **116**, 1607–1613 (2008).

26. Khalil, W. K. B., Girgis, E., Emam, A. N., Mohamed, M. B. & Rao, K. V. Genotoxicity evaluation of nanomaterials: dna damage, micronuclei, and 8-hydroxy-2-deoxyguanosine induced by magnetic doped CdSe quantum dots in male mice. *Chem. Res. Toxicol.* **24**, 640–

650 (2011).

27. Helle, M. *et al.* Visualisation of sentinel lymph node with indium-based near infrared emitting Quantum Dots in a murine metastatic breast cancer model. *PLoS ONE* **7**, e44433 (2012).

28. Tsuboi, S. *et al.* Critical Review—Water-Soluble Near-Infrared Fluorophores Emitting over 1000 nm and Their Application to In Vivo Imaging in the Second Optical Window (1000–1400 nm). *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **7**, R3093–R3101 (2018).

29. Reiss, P., Carrière, M., Lincheneau, C., Vaure, L. & Tamang, S. Synthesis of Semiconductor Nanocrystals, Focusing on Nontoxic and Earth-Abundant Materials. *Chem. Rev.* **116**, 10731–10819 (2016).

30. Uematsu, T., Taniguchi, S., Torimoto, T. & Kuwabata, S. Emission quench of water-soluble ZnS–AgInS₂ solid solution nanocrystals and its application to chemosensors. *Chem. Commun.* 7485 (2009) doi:10.1039/b918750b.

31. Pons, T. *et al.* Cadmium-Free CuInS₂/ZnS Quantum Dots for Sentinel Lymph Node Imaging with Reduced Toxicity. *ACS Nano* **4**, 2531–2538 (2010).

32. Panthani, M. G. *et al.* In Vivo Whole Animal Fluorescence Imaging of a Microparticle-Based Oral Vaccine Containing (CuInS_xS_{2-x})/ZnS Core/Shell Quantum Dots. *Nano Lett.* **13**, 4294–4298 (2013).

33. Javidi, J., Haeri, A., Shirazi, F. H., Kobarfard, F. & Dadashzadeh, S. Synthesis, Characterization, In Vivo Imaging, Hemolysis, and Toxicity of Hydrophilic Ag₂S Near-Infrared Quantum Dots. *J Clust Sci* **28**, 165–178 (2017).

34. Gui, R., Sun, J., Liu, D., Wang, Y. & Jin, H. A facile cation exchange-based aqueous synthesis of highly stable and biocompatible Ag₂S quantum dots emitting in the second near-infrared biological window. *Dalton Trans.* **43**, 16690–16697 (2014).

35. Xu, G. *et al.* New Generation Cadmium-Free Quantum Dots for Biophotonics and Nanomedicine. *Chem. Rev.* **116**, 12234–12327 (2016).

36. Lu, X., Zhuang, Z., Peng, Q. & Li, Y. Controlled synthesis of wurtzite CuInS₂ nanocrystals and their side-by-side nanorod assemblies. *CrystEngComm* **13**, 4039 (2011).

37. Leach, A. D. P. & Macdonald, J. E. Optoelectronic Properties of CuInS₂ Nanocrystals and Their Origin. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 572–583 (2016).

38. Sheng, X., Wang, L., Luo, Y. & Yang, D. Synthesis of hexagonal structured wurtzite and chalcopyrite CuInS₂ via a simple solution route. *Nanoscale Res Lett* **6**, 562 (2011).

39. Liu, L., Li, H., Liu, Z. & Xie, Y.-H. Structure and band gap tunable CuInS₂ nanocrystal synthesized by hot-injection method with altering the dose of oleylamine. *Materials & Design*

149, 145–152 (2018).

40. Hong, S. P., Park, H. K., Oh, J. H., Yang, H. & Do, Y. R. Comparisons of the structural and optical properties of o-AgInS₂, t-AgInS₂, and c-AgIn₅S₈ nanocrystals and their solid-solution nanocrystals with ZnS. *J. Mater. Chem.* **22**, 18939 (2012).
41. Massé, G. & Redjai, E. S-vacancy energy levels in AgInS₂. *Journal of Applied Physics* **59**, 1544–1547 (1986).
42. Krustok, J., Raudoja, J., Krunks, M., Mändar, H. & Collan, H. Nature of the native deep localized defect recombination centers in the chalcopyrite and orthorhombic AgInS₂. *Journal of Applied Physics* **88**, 205–209 (2000).
43. Zhang, S. B., Wei, S.-H., Zunger, A. & Katayama-Yoshida, H. Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor. *Phys. Rev. B* **57**, 9642–9656 (1998).
44. You, S. H. *et al.* Origin of point defects in AgInS₂/GaAs epilayer obtained from photoluminescence measurement. *Journal of Applied Physics* **90**, 3894–3898 (2001).
45. Moodelly, D., Kowalik, P., Bujak, P., Pron, A. & Reiss, P. Synthesis, photophysical properties and surface chemistry of chalcopyrite-type semiconductor nanocrystals. *J. Mater. Chem. C* **7**, 11665–11709 (2019).
46. Ueng, H. Y. & Hwang, H. L. The defect structure of CuInS₂. part I: Intrinsic defects. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **50**, 1297–1305 (1989).
47. Töpfer, K. *et al.* Photoluminescence of CuInS₂ thin films and solar cells modified by postdeposition treatments. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 482–484 (1997).
48. Hamanaka, Y., Ogawa, T., Tsuzuki, M. & Kuzuya, T. Photoluminescence Properties and Its Origin of AgInS₂ Quantum Dots with Chalcopyrite Structure. *J. Phys. Chem. C* **115**, 1786–1792 (2011).
49. Chevallier, T., Benayad, A., Le Blevennec, G. & Chandezon, F. Method to determine radiative and non-radiative defects applied to AgInS₂–ZnS luminescent nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 2359–2363 (2017).
50. Mao, B., Chuang, C.-H., Wang, J. & Burda, C. Synthesis and Photophysical Properties of Ternary I–III–VI AgInS₂ Nanocrystals: Intrinsic versus Surface States. *J. Phys. Chem. C* **115**, 8945–8954 (2011).
51. Whitham, P. J. *et al.* Single-Particle Photoluminescence Spectra, Blinking, and Delayed Luminescence of Colloidal CuInS₂ Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **120**, 17136–17142 (2016).
52. Stroyuk, O. *et al.* Inherently Broadband Photoluminescence in Ag–In–S/ZnS Quantum Dots Observed in Ensemble and Single-Particle Studies. *The Journal of Physical Chemistry C* (2019) doi:10.1021/acs.jpcc.8b11835.

53. Berends, A. C., Mangnus, M. J. J., Xia, C., Rabouw, F. T. & de Mello Donega, C. Optoelectronic Properties of Ternary I–III–VI₂ Semiconductor Nanocrystals: Bright Prospects with Elusive Origins. *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 1600–1616 (2019).
54. Nelson, H. D. & Gamelin, D. R. Valence-Band Electronic Structures of Cu⁺-Doped ZnS, Alloyed Cu–In–Zn–S, and Ternary CuInS₂ Nanocrystals: A Unified Description of Photoluminescence across Compositions. *J. Phys. Chem. C* **122**, 18124–18133 (2018).
55. Hughes, K. E., Ostheller, S. R., Nelson, H. D. & Gamelin, D. R. Copper's Role in the Photoluminescence of Ag_{1-x}Cu_xInS₂ Nanocrystals, from Copper-Doped AgInS₂ ($x \sim 0$) to CuInS₂ ($x = 1$). *Nano Lett.* **19**, 1318–1325 (2019).
56. Fuhr, A. S. *et al.* Light Emission Mechanisms in CuInS₂ Quantum Dots Evaluated by Spectral Electrochemistry. *ACS Photonics* **4**, 2425–2435 (2017).
57. van der Stam, W. *et al.* Tuning and Probing the Distribution of Cu⁺ and Cu²⁺ Trap States Responsible for Broad-Band Photoluminescence in CuInS₂ Nanocrystals. *ACS Nano* **12**, 11244–11253 (2018).
58. Stroyuk, O. *et al.* Origin of the Broadband Photoluminescence of Pristine and Cu⁺/Ag⁺-Doped Ultrasmall CdS and CdSe/CdS Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C* **122**, 10267–10277 (2018).
59. Knowles, K. E., Nelson, H. D., Kilburn, T. B. & Gamelin, D. R. Singlet–Triplet Splittings in the Luminescent Excited States of Colloidal Cu⁺:CdSe, Cu⁺:InP, and CuInS₂ Nanocrystals: Charge-Transfer Configurations and Self-Trapped Excitons. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 13138–13147 (2015).
60. Sharma, R. C. & Chang, Y. A. The Ag–S (Silver–Sulfur) system. *Journal of Phase Equilibria* **7**, 263–269 (1986).
61. Sadovnikov, S. I. & Gusev, A. I. Thermal expansion, heat capacity and phase transformations in nanocrystalline and coarse-crystalline silver sulfide at 290–970 K. *J Therm Anal Calorim* **131**, 1155–1164 (2018).
62. Mir, W. J. *et al.* Origin of Unusual Excitonic Absorption and Emission from Colloidal Ag₂S Nanocrystals: Ultrafast Photophysics and Solar Cell. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3915–3922 (2015).
63. Jiang, P., Zhu, C.-N., Zhang, Z.-L., Tian, Z.-Q. & Pang, D.-W. Water-soluble Ag₂S quantum dots for near-infrared fluorescence imaging in vivo. *Biomaterials* **33**, 5130–5135 (2012).
64. LaMer, V. K. & Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4847–4854 (1950).

65. Girma, W. M., Fahmi, M. Z., Permadi, A., Abate, M. A. & Chang, J.-Y. Synthetic strategies and biomedical applications of I–III–VI ternary quantum dots. *J. Mater. Chem. B* **5**, 6193–6216 (2017).
66. Jing, L. *et al.* Aqueous Based Semiconductor Nanocrystals. *Chem. Rev.* **116**, 10623–10730 (2016).
67. Dabbousi, B. O. *et al.* (CdSe)ZnS Core–Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites. *J. Phys. Chem. B* **101**, 9463–9475 (1997).
68. Kim, S., Fisher, B., Eisler, H.-J. & Bawendi, M. Type-II Quantum Dots: CdTe/CdSe(Core/Shell) and CdSe/ZnTe(Core/Shell) Heterostructures. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 11466–11467 (2003).
69. Bonilla, C. A. M. & Kouznetsov, V. V. “Green” Quantum Dots: Basics, Green Synthesis, and Nanotechnological Applications. in *Green Nanotechnology - Overview and Further Prospects* (eds. Larramendy, M. L. & Soloneski, S.) (InTech, 2016). doi:10.5772/62327.
70. Wu, X. *et al.* Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots. *Nat. Biotechnol.* **21**, 41–46 (2003).
71. Petryayeva, E., Algar, W. R. & Medintz, I. L. Quantum dots in bioanalysis: a review of applications across various platforms for fluorescence spectroscopy and imaging. *Appl Spectrosc* **67**, 215–252 (2013).
72. Park, Y., Jeong, S. & Kim, S. Medically translatable quantum dots for biosensing and imaging. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **30**, 51–70 (2017).
73. Dubertret, B. In Vivo Imaging of Quantum Dots Encapsulated in Phospholipid Micelles. *Science* **298**, 1759–1762 (2002).
74. Law, W.-C. *et al.* Aqueous-Phase Synthesis of Highly Luminescent CdTe/ZnTe Core/Shell Quantum Dots Optimized for Targeted Bioimaging. *Small* **5**, 1302–1310 (2009).
75. Santra, S., Yang, H., Holloway, P. H., Stanley, J. T. & Mericle, R. A. Synthesis of Water-Dispersible Fluorescent, Radio-Opaque, and Paramagnetic CdS:Mn/ZnS Quantum Dots: A Multifunctional Probe for Bioimaging. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 1656–1657 (2005).
76. Park, J. *et al.* CuInSe/ZnS Core/Shell NIR Quantum Dots for Biomedical Imaging. *Small* **7**, 3148–3152 (2011).
77. Shamirian, A. *et al.* A toolkit for bioimaging using near-infrared AgInS₂/ZnS quantum dots. *J. Mater. Chem. B* **3**, 8188–8196 (2015).

78. Chang, J.-Y., Wang, G.-Q., Cheng, C.-Y., Lin, W.-X. & Hsu, J.-C. Strategies for photoluminescence enhancement of AgInS₂ quantum dots and their application as bioimaging probes. *J. Mater. Chem.* **22**, 10609–10618 (2012).
79. Wang, L., Kang, X. & Pan, D. Gram-Scale Synthesis of Hydrophilic PEI-Coated AgInS₂ Quantum Dots and Its Application in Hydrogen Peroxide/Glucose Detection and Cell Imaging. *Inorg. Chem.* **56**, 6122–6130 (2017).
80. Hong, G. *et al.* In Vivo Fluorescence Imaging with Ag₂S Quantum Dots in the Second Near-Infrared Region. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 9818–9821 (2012).
81. Tan, L., Wan, A. & Li, H. Ag₂S Quantum Dots Conjugated Chitosan Nanospheres toward Light-Triggered Nitric Oxide Release and Near-Infrared Fluorescence Imaging. *Langmuir* **29**, 15032–15042 (2013).
82. Li, C. *et al.* In vivo real-time visualization of tissue blood flow and angiogenesis using Ag₂S quantum dots in the NIR-II window. *Biomaterials* **35**, 393–400 (2014).
83. Sapsford, K. E., Berti, L. & Medintz, I. L. Materials for Fluorescence Resonance Energy Transfer Analysis: Beyond Traditional Donor–Acceptor Combinations. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 4562–4589 (2006).
84. Medintz, I. L. *et al.* Self-assembled nanoscale biosensors based on quantum dot FRET donors. *Nature Mater* **2**, 630–638 (2003).
85. Xia, Y., Song, L. & Zhu, C. Turn-On and Near-Infrared Fluorescent Sensing for 2,4,6-Trinitrotoluene Based on Hybrid (Gold Nanorod)–(Quantum Dots) Assembly. *Anal. Chem.* **83**, 1401–1407 (2011).
86. Goldman, E. R. *et al.* A Hybrid Quantum Dot–Antibody Fragment Fluorescence Resonance Energy Transfer-Based TNT Sensor. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 6744–6751 (2005).
87. Long, F., Shi, H. & Wang, H. Fluorescence resonance energy transfer based aptasensor for the sensitive and selective detection of 17 β -estradiol using a quantum dot-bioconjugate as a nano-bioprobe. *RSC Adv.* **4**, 2935–2941 (2013).
88. Cardoso Dos Santos, M. & Hildebrandt, N. Recent developments in lanthanide-to-quantum dot FRET using time-gated fluorescence detection and photon upconversion. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **84**, 60–71 (2016).
89. Evstigneev, R. V. *et al.* Time-resolved FRET in AgInS₂/ZnS–CdSe/ZnS quantum dot systems. *Nanotechnology* **30**, 195501 (2019).
90. Castro, S. L., Bailey, S. G., Raffaele, R. P., Banger, K. K. & Hepp, A. F. Nanocrystalline Chalcopyrite Materials (CuInS₂ and CuInSe₂) via Low-Temperature Pyrolysis of Molecular Single-Source Precursors. *Chem. Mater.* **15**, 3142–3147 (2003).

91. Castro, S. L., Bailey, S. G., Raffaele, R. P., Banger, K. K. & Hepp, A. F. Synthesis and Characterization of Colloidal CuInS₂ Nanoparticles from a Molecular Single-Source Precursor. *J. Phys. Chem. B* **108**, 12429–12435 (2004).
92. Zhang, C. *et al.* Dependence of the Photoluminescence of Hydrophilic CuInS₂ Colloidal Quantum Dots on Cu-to-In Molar Ratios. *Journal of Elec Materi* **48**, 286–295 (2019).
93. Liu, L. *et al.* Optimizing the synthesis of red- and near-infrared CuInS₂ and AgInS₂ semiconductor nanocrystals for bioimaging. *Analyst* **138**, 6144 (2013).
94. Lox, J. F. L. *et al.* Brightly Luminescent Cu-Zn-In-S/ZnS Core/Shell Quantum Dots in Salt Matrices. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **233**, 23–40 (2018).
95. Dong, X., Ren, J., Li, T. & Wang, Y. Synthesis, characterization and application of red-emitting CuInS₂/ZnS quantum dots for warm white light-emitting diodes. *Dyes and Pigments* **165**, 273–278 (2019).
96. Wu, R. *et al.* Synthesis of highly stable CuInZnS/ZnS//ZnS quantum dots with thick shell and its application to quantitative immunoassay. *Chemical Engineering Journal* **348**, 447–454 (2018).
97. Wang, X. *et al.* A high efficient photoluminescence Zn–Cu–In–S/ZnS quantum dots with long lifetime. *Journal of Alloys and Compounds* **640**, 134–140 (2015).
98. Chen, J., Li, Y., Wang, L., Zhou, T. & Xie, R.-J. Achieving deep-red-to-near-infrared emissions in Sn-doped Cu–In–S/ZnS quantum dots for red-enhanced white LEDs and near-infrared LEDs. *Nanoscale* **10**, 9788–9795 (2018).
99. Park, J. & Kim, S.-W. CuInS₂/ZnS core/shell quantum dots by cation exchange and their blue-shifted photoluminescence. *J. Mater. Chem.* **21**, 3745 (2011).
100. Li, L. *et al.* Efficient Synthesis of Highly Luminescent Copper Indium Sulfide-Based Core/Shell Nanocrystals with Surprisingly Long-Lived Emission. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 1176–1179 (2011).
101. Park, S. H. *et al.* Highly Bright Yellow-Green-Emitting CuInS₂ Colloidal Quantum Dots with Core/Shell/Shell Architecture for White Light-Emitting Diodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 6764–6771 (2015).
102. Allen, P. M. & Bawendi, M. G. Ternary I–III–VI Quantum Dots Luminescent in the Red to Near-Infrared. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 9240–9241 (2008).
103. Park, J. *et al.* CuInSe/ZnS Core/Shell NIR Quantum Dots for Biomedical Imaging. *Small* **7**, 3148–3152 (2011).
104. Panthani, M. G. *et al.* Synthesis of CuInS₂, CuInSe₂, and Cu(In_xGa_{1-x})Se₂ (CIGS) Nanocrystal “Inks” for Printable Photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 16770–16777 (2008).

105. Yarema, O. *et al.* Highly Luminescent, Size- and Shape-Tunable Copper Indium Selenide Based Colloidal Nanocrystals. *Chem. Mater.* **25**, 3753–3757 (2013).
106. Zhang, R. *et al.* Organic-to-aqueous phase transfer of Zn–Cu–In–Se/ZnS quantum dots with multifunctional multidentate polymer ligands for biomedical optical imaging. *New J. Chem.* **41**, 5387–5394 (2017).
107. Nose, K., Omata, T. & Otsuka-Yao-Matsuo, S. Colloidal Synthesis of Ternary Copper Indium Diselenide Quantum Dots and Their Optical Properties. *J. Phys. Chem. C* **113**, 3455–3460 (2009).
108. Cassette, E. *et al.* Synthesis and Characterization of Near-Infrared Cu–In–Se/ZnS Core/Shell Quantum Dots for In vivo Imaging. *Chem. Mater.* **22**, 6117–6124 (2010).
109. Wang, K. *et al.* Formation and photoluminescence properties of colloidal ZnCuIn(SexS_{1-x})₂/ZnS nanocrystals with gradient composition. *J Mater Sci* **54**, 2037–2048 (2019).
110. McDaniel, H. *et al.* Simple yet Versatile Synthesis of CuInSe_xS_{2-x} Quantum Dots for Sunlight Harvesting. *J. Phys. Chem. C* **118**, 16987–16994 (2014).
111. Berends, A. C. *et al.* Interplay between Surface Chemistry, Precursor Reactivity, and Temperature Determines Outcome of ZnS Shelling Reactions on CuInS₂ Nanocrystals. *Chem. Mater.* **30**, 2400–2413 (2018).
112. Ryu, E. *et al.* Step-Wise Synthesis of InP/ZnS Core–Shell Quantum Dots and the Role of Zinc Acetate. *Chem. Mater.* **21**, 573–575 (2009).
113. Lim, K., Jang, H. S. & Woo, K. Synthesis of blue emitting InP/ZnS quantum dots through control of competition between etching and growth. *Nanotechnology* **23**, 485609 (2012).
114. Guo, W. *et al.* Synthesis of Zn-Cu-In-S/ZnS Core/Shell Quantum Dots with Inhibited Blue-Shift Photoluminescence and Applications for Tumor Targeted Bioimaging. *Theranostics* **3**, 99–108 (2013).
115. Chen, Y., Li, S., Huang, L. & Pan, D. Green and Facile Synthesis of Water-Soluble Cu–In–S/ZnS Core/Shell Quantum Dots. *Inorg. Chem.* **52**, 7819–7821 (2013).
116. Liu, X.-Y. *et al.* Efficient defect-controlled photocatalytic hydrogen generation based on near-infrared Cu-In-Zn-S quantum dots. *Nano Res.* **11**, 1379–1388 (2018).
117. Liu, S., Zhang, H., Qiao, Y. & Su, X. One-pot synthesis of ternary CuInS₂ quantum dots with near-infrared fluorescence in aqueous solution. *RSC Adv.* **2**, 819–825 (2012).
118. Jiang, T. *et al.* Aqueous synthesis of color tunable Cu doped Zn–In–S/ZnS nanoparticles in the whole visible region for cellular imaging. *J. Mater. Chem. B* **3**, 2402–2410 (2015).

119. Arshad, A. *et al.* Aqueous synthesis of tunable fluorescent, semiconductor CuInS₂ quantum dots for bioimaging. *Arabian Journal of Chemistry* S1878535216301708 (2016) doi:10.1016/j.arabjc.2016.10.002.
120. Kang, X. *et al.* Large-scale synthesis of water-soluble CuInSe₂/ZnS and AgInSe₂/ZnS core/shell quantum dots. *Green Chem.* **17**, 4482–4488 (2015).
121. Iglesias, E. & Prado-Gotor, R. Interaction of gold nanoparticles mediated by captopril and S-nitrosocaptopril: the effect of manganese ions in mild acid medium. *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 644–654 (2015).
122. Gromova, Y. *et al.* Investigation of AgInS₂/ZnS Quantum Dots by Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy. *Materials* **12**, 3616 (2019).
123. Gromova, M. *et al.* Growth Mechanism and Surface State of CuInS₂ Nanocrystals Synthesized with Dodecanethiol. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 15748–15759 (2017).
124. Xia, C., Meeldijk, J. D., Gerritsen, H. C. & de Mello Donega, C. Highly Luminescent Water-Dispersible NIR-Emitting Wurtzite CuInS₂/ZnS Core/Shell Colloidal Quantum Dots. *Chem. Mater.* **29**, 4940–4951 (2017).
125. Wegner, K. D. *et al.* Influence of the Core/Shell Structure of Indium Phosphide Based Quantum Dots on Their Photostability and Cytotoxicity. *Front. Chem.* **7**, 466 (2019).
126. Tamang, S., Beaune, G., Texier, I. & Reiss, P. Aqueous Phase Transfer of InP/ZnS Nanocrystals Conserving Fluorescence and High Colloidal Stability. *ACS Nano* **5**, 9392–9402 (2011).
127. Wang, Y., Wong, J. F., Teng, X., Lin, X. Z. & Yang, H. “Pulling” Nanoparticles into Water: Phase Transfer of Oleic Acid Stabilized Monodisperse Nanoparticles into Aqueous Solutions of α -Cyclodextrin. *Nano Lett.* **3**, 1555–1559 (2003).
128. Crini, G. *et al.* Fundamentals and Applications of Cyclodextrins. in *Cyclodextrin Fundamentals, Reactivity and Analysis* (eds. Fourmentin, S., Crini, G. & Lichtfouse, E.) 1–55 (Springer International Publishing, 2018). doi:10.1007/978-3-319-76159-6_1.
129. Stroyuk, O. *et al.* Origin and Dynamics of Highly Efficient Broadband Photoluminescence of Aqueous Glutathione-Capped Size-Selected Ag–In–S Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C* **122**, 13648–13658 (2018).
130. Main, P. A., Angley, M. T., O’Doherty, C. E., Thomas, P. & Fenech, M. The potential role of the antioxidant and detoxification properties of glutathione in autism spectrum disorders: a systematic review and meta-analysis. *Nutr Metab (Lond)* **9**, 35 (2012).
131. Sandroni, M. *et al.* Cadmium-free CuInS₂/ZnS quantum dots as efficient and robust photosensitizers in combination with a molecular catalyst for visible light-driven H₂ production

- in water. *Energy Environ. Sci.* **11**, 1752–1761 (2018).
132. Luo, Z., Zhang, H., Huang, J. & Zhong, X. One-step synthesis of water-soluble AgInS₂ and ZnS–AgInS₂ composite nanocrystals and their photocatalytic activities. *Journal of Colloid and Interface Science* **377**, 27–33 (2012).
133. Raevskaya, A. *et al.* A Fine Size Selection of Brightly Luminescent Water-Soluble Ag–In–S and Ag–In–S/ZnS Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C* **121**, 9032–9042 (2017).
134. Raevskaya, A. *et al.* Luminescence and photoelectrochemical properties of size-selected aqueous copper-doped Ag–In–S quantum dots. *RSC Adv.* **8**, 7550–7557 (2018).
135. Tan, L., Liu, S., Li, X., Chronakis, I. S. & Shen, Y. A new strategy for synthesizing AgInS₂ quantum dots emitting brightly in near-infrared window for in vivo imaging. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **125**, 222–229 (2015).
136. Borkovska, L. *et al.* Optical characterization of the AgInS₂ nanocrystals synthesized in aqueous media under stoichiometric conditions. *Materials Science in Semiconductor Processing* **37**, 135–142 (2015).
137. Raevskaya, A. E., Ivanchenko, M. V., Stroyuk, O. L., Kuchmiy, S. Ya. & Plyusnin, V. F. Luminescent Ag-doped In₂S₃ nanoparticles stabilized by mercaptoacetate in water and glycerol. *J Nanopart Res* **17**, 135 (2015).
138. Xiong, W.-W., Yang, G.-H., Wu, X.-C. & Zhu, J.-J. Microwave-assisted synthesis of highly luminescent AgInS₂/ZnS nanocrystals for dynamic intracellular Cu(ii) detection. *J. Mater. Chem. B* **1**, 4160 (2013).
139. Mir, I. A., Radhakrishanan, V. S., Rawat, K., Prasad, T. & Bohidar, H. B. Bandgap Tunable AgInS based Quantum Dots for High Contrast Cell Imaging with Enhanced Photodynamic and Antifungal Applications. *Sci Rep* **8**, 9322 (2018).
140. Martynenko, I. V. *et al.* Photoluminescence of Ag–In–S/ZnS quantum dots: Excitation energy dependence and low-energy electronic structure. *Nano Res.* **12**, 1595–1603 (2019).
141. Regulacio, M. D. *et al.* Aqueous synthesis of highly luminescent AgInS₂–ZnS quantum dots and their biological applications. *Nanoscale* **5**, 2322 (2013).
142. Mazing, D. S., Korepanov, O. A., Aleksandrova, O. A. & Moshnikov, V. A. Synthesis of Ternary Metal Chalcogenide Colloidal Nanocrystals in Aqueous Solutions. *Opt. Spectrosc.* **125**, 773–776 (2018).
143. Liu, Y. *et al.* One-step aqueous synthesis of highly luminescent hydrophilic AgInZnS quantum dots. *Journal of Luminescence* **202**, 71–76 (2018).
144. Kurshanov, D. A. *et al.* Non-Toxic Ternary Quantum Dots AgInS₂ and AgInS₂/ZnS: Synthesis and Optical Properties. *Opt. Spectrosc.* **125**, 1041–1046 (2018).

145. Kang, X., Huang, L., Yang, Y. & Pan, D. Scaling up the Aqueous Synthesis of Visible Light Emitting Multinary AgInS₂/ZnS Core/Shell Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C* **119**, 7933–7940 (2015).
146. Hu, X. *et al.* Hydrothermal synthesis of bright and stable AgInS₂ quantum dots with tunable visible emission. *Journal of Luminescence* **200**, 189–195 (2018).
147. Song, J. *et al.* Facile Synthesis of Water-Soluble Zn-Doped AgInS₂/ZnS Core/Shell Fluorescent Nanocrystals and Their Biological Application. *Inorg. Chem.* **54**, 1627–1633 (2015).
148. Guchhait, A. & Pal, A. J. Copper-diffused AgInS₂ ternary nanocrystals in hybrid bulk-heterojunction solar cells: near-infrared active nanophotovoltaics. *ACS Appl Mater Interfaces* **5**, 4181–4189 (2013).
149. Chen, S., Demillo, V., Lu, M. & Zhu, X. Preparation of photoluminescence tunable Cu-doped AgInS₂ and AgInS₂/ZnS nanocrystals and their application as cellular imaging probes. *RSC Adv.* **6**, 51161–51170 (2016).
150. Brelle, M. C., Zhang, J. Z., Nguyen, L. & Mehra, R. K. Synthesis and Ultrafast Study of Cysteine- and Glutathione-Capped Ag₂S Semiconductor Colloidal Nanoparticles. *J. Phys. Chem. A* **103**, 10194–10201 (1999).
151. Gao, F., Lu, Q. & Zhao, D. Controllable Assembly of Ordered Semiconductor Ag₂S Nanostructures. *Nano Lett.* **3**, 85–88 (2003).
152. Liu, J., Raveendran, P., Shervani, Z. & Ikushima, Y. Synthesis of Ag₂S quantum dots in water-in-CO₂ microemulsions. *Chem. Commun.* 2582 (2004) doi:10.1039/b410700d.
153. Du, Y. *et al.* Near-Infrared Photoluminescent Ag₂S Quantum Dots from a Single Source Precursor. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 1470–1471 (2010).
154. Suresh, A. K. *et al.* Monodispersed biocompatible silver sulfide nanoparticles: Facile extracellular biosynthesis using the γ -proteobacterium, *Shewanella oneidensis*. *Acta Biomaterialia* **7**, 4253–4258 (2011).
155. Li, P., Peng, Q. & Li, Y. Controlled Synthesis and Self-Assembly of Highly Monodisperse Ag and Ag₂S Nanocrystals. *Chem. Eur. J.* **17**, 941–946 (2011).
156. Jiang, P., Tian, Z.-Q., Zhu, C.-N., Zhang, Z.-L. & Pang, D.-W. Emission-Tunable Near-Infrared Ag₂S Quantum Dots. *Chem. Mater.* **24**, 3–5 (2012).
157. Hocaoglu, I. *et al.* Development of highly luminescent and cytocompatible near-IR-emitting aqueous Ag₂S quantum dots. *J. Mater. Chem.* **22**, 14674 (2012).
158. Gui, R., Wan, A., Liu, X., Yuan, W. & Jin, H. Water-soluble multidentate polymers compactly coating Ag₂S quantum dots with minimized hydrodynamic size and bright emission

- tunable from red to second near-infrared region. *Nanoscale* **6**, 5467 (2014).
159. Tang, R. *et al.* Tunable Ultrasmall Visible-to-Extended Near-Infrared Emitting Silver Sulfide Quantum Dots for Integrin-Targeted Cancer Imaging. *ACS Nano* **9**, 220–230 (2015).
160. Jia, X., Li, D., Li, J. & Wang, E. Water-dispersible near-infrared Ag₂S nanoclusters with tunable fluorescence for bioimaging application. *RSC Adv.* **5**, 80929–80932 (2015).
161. Ovchinnikov, O. V. *et al.* Optical and structural properties of ensembles of colloidal Ag₂S quantum dots in gelatin. *Semiconductors* **49**, 373–379 (2015).
162. Javidi, J., Haeri, A., Shirazi, F. H., Kobarfard, F. & Dadashzadeh, S. Synthesis, Characterization, In Vivo Imaging, Hemolysis, and Toxicity of Hydrophilic Ag₂S Near-Infrared Quantum Dots. *J Clust Sci* **28**, 165–178 (2017).
163. Wang, Z. *et al.* Targeting CXCR4-CXCL12 Axis for Visualizing, Predicting, and Inhibiting Breast Cancer Metastasis with Theranostic AMD3100-Ag₂S Quantum Dot Probe. *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1800732 (2018).
164. Cai, M. *et al.* A ratiometric fluorescent assay for the detection and bioimaging of alkaline phosphatase based on near infrared Ag₂S quantum dots and calcein. *Biosensors and Bioelectronics* **137**, 148–153 (2019).
165. Gui, R., Sun, J., Liu, D., Wang, Y. & Jin, H. A facile cation exchange-based aqueous synthesis of highly stable and biocompatible Ag₂S quantum dots emitting in the second near-infrared biological window. *Dalton Trans.* **43**, 16690–16697 (2014).
166. Li, C. *et al.* In vivo real-time visualization of tissue blood flow and angiogenesis using Ag₂S quantum dots in the NIR-II window. *Biomaterials* **35**, 393–400 (2014).
167. Yang, H.-Y., Zhao, Y.-W., Zhang, Z.-Y., Xiong, H.-M. & Yu, S.-N. One-pot synthesis of water-dispersible Ag₂S quantum dots with bright fluorescent emission in the second near-infrared window. *Nanotechnology* **24**, 055706 (2013).
168. Song, J. *et al.* Bandgap and Structure Engineering via Cation Exchange: From Binary Ag₂S to Ternary AgInS₂, Quaternary AgZnInS alloy and AgZnInS/ZnS Core/Shell Fluorescent Nanocrystals for Bioimaging. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 24826–24836 (2016).
169. Tan, L., Wan, A. & Li, H. Conjugating S-Nitrosothiols with Glutathione Stabilized Silver Sulfide Quantum Dots for Controlled Nitric Oxide Release and Near-Infrared Fluorescence Imaging. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 11163–11171 (2013).
170. Lv, L., Liu, J. & Wang, H. Rapid synthesis of Ag₂S hollow nanospheres at ambient temperature: Studies on preparation, characterization and optical properties. *Materials Letters* **234**, 53–57 (2019).
171. Geravand, M. & Jamali-Sheini, F. Synthesis and physical properties of un- and Zn-

- doped Ag₂S nanoparticles. *Advanced Powder Technology* **30**, 347–358 (2019).
172. Leung, B. O., Jalilehvand, F., Mah, V., Parvez, M. & Wu, Q. Silver(I) Complex formation with Cysteine, Penicillamine and Glutathione. *Inorg Chem* **52**, 4593–4602 (2013).
173. Tummanapelli, A. K. & Vasudevan, S. Ab Initio MD Simulations of the Brønsted Acidity of Glutathione in Aqueous Solutions: Predicting pK_a Shifts of the Cysteine Residue. *J. Phys. Chem. B* **119**, 15353–15358 (2015).
174. Doña, J. M. & Herrero, J. Process and Film Characterization of Chemical-Bath-Deposited ZnS Thin Films. *J. Electrochem. Soc.* **141**, 205–210 (1994).
175. Zhang, Y., Liu, Y., Li, C., Chen, X. & Wang, Q. Controlled Synthesis of Ag₂S Quantum Dots and Experimental Determination of the Exciton Bohr Radius. *J. Phys. Chem. C* **118**, 4918–4923 (2014).
176. Kiss, F. D., Miotto, R. & Ferraz, A. C. Size effects on silver nanoparticles' properties. *Nanotechnology* **22**, 275708 (2011).
177. Ruiz, D. *et al.* Synthesis and characterization of Ag₂S and Ag₂S/Ag₂(S,Se) NIR nanocrystals. *Nanoscale* **11**, 9194–9200 (2019).
178. Lin, Z., Fei, X., Ma, Q., Gao, X. & Su, X. CuInS₂ quantum dots@silica near-infrared fluorescent nanoprobe for cell imaging. *New J. Chem.* **38**, 90–96 (2013).
179. Charron, G., Stuchinskaya, T., Edwards, D. R., Russell, D. A. & Nann, T. Insights into the Mechanism of Quantum Dot-Sensitized Singlet Oxygen Production for Photodynamic Therapy. *J. Phys. Chem. C* **116**, 9334–9342 (2012).
180. Hu, R. *et al.* Rational design of multimodal and multifunctional InP quantum dot nanoprobe for cancer: in vitro and in vivo applications. *RSC Adv.* **3**, 8495–8503 (2013).
181. Rafienia, M., Nasirian, V., Mansouri, K. & Vaisi-Raygani, A. Methotrexate-conjugated to polymer quantum dot for cytotoxicity effect improved against MCF-7 and Hela cells. *Med Chem Res* **27**, 1578–1588 (2018).
182. Saha, J., Datta Roy, A., Dey, D., Bhattacharjee, D. & Arshad Hussain, S. Role of quantum dot in designing FRET based sensors. *Materials Today: Proceedings* **5**, 2306–2313 (2018).
183. Lu, C., Chen, G., Yu, B. & Cong, H. Recent Advances of Low Biological Toxicity Ag₂S QDs for Biomedical Application. *Adv. Eng. Mater.* **20**, 1700940 (2018).

Résumé

Depuis leurs découvertes dans les années 1980, les quantum dots ou nanocristaux fluorescents de matériaux semi-conducteurs ont attiré beaucoup d'attention grâce à leurs propriétés photophysiques exceptionnelles facilement modulables en fonction de leurs tailles et leurs compositions. Premiers à être découverts, les quantum dots binaires comme le CdS, CdSe, et PbS sont les plus étudiés pour les applications optoélectroniques comme dans les LEDs ou le photovoltaïque. Il faudra attendre jusqu'à 1998 pour démontrer les premières applications biomédicales des QDs de CdSe/CdS et CdSe/ZnS utilisés *in vitro* en tant que sondes biologiques. Bien que ces QDs présentent d'excellentes propriétés optoélectroniques, ils contiennent des métaux lourds très toxiques. La toxicité de ces composés binaires a été démontrée autant sur les cellules (cytotoxicité) que sur l'ADN (génotoxicité). Leur application dans les composants électroniques est restreinte par la directive européenne RoHS (Restrictions of hazardous substances). Il est donc nécessaire de remplacer ces métaux lourds toxiques par des éléments moins toxiques ou non-toxiques si l'on souhaite développer des sondes biocompatibles. Les quantum dots ternaires contenant du cuivre (CuInS₂) ou de l'argent (AgInS₂) ainsi que le composé binaire Ag₂S sont des alternatives prometteuses qui permettent de couvrir des gammes d'émission allant du visible à l'infrarouge. Cette thèse décrit des méthodes de synthèse permettant d'obtenir des quantum dots de CuInS₂, AgInS₂ (émission visible) et Ag₂S (émission infrarouge) dans l'eau et les possibles applications de ces composés comme sondes biologiques et pour l'imagerie biomédicale.

Abstract

Since their discovery in the 1980s, quantum dots or fluorescent nanocrystals of semiconductor materials have attracted a lot of attention thanks to their exceptional photophysical properties easily scalable according to their sizes and compositions. First to be discovered, binary quantum dots like CdS, CdSe, and PbS are the most studied for potential optoelectronic applications in LEDs or photovoltaics. It was not until 1998 that the first biomedical applications of CdSe/CdS and CdSe/ZnS core/shell quantum dots were used *in vitro* as biological probes. Although these

QDs have excellent optoelectronic properties, they contain very toxic heavy metals. The toxicity of these binary compounds has been demonstrated both on cells (cytotoxicity) and on DNA (genotoxicity). Their application in electronic components is restricted by the European directive RoHS (Restrictions of hazardous substances). It is therefore necessary to replace these toxic heavy metals with less toxic or non-toxic elements if they are to be used biological probes. Ternary quantum dots containing copper (CuInS_2) or silver (AgInS_2) as well as the binary compound Ag_2S are promising alternatives that can cover emission ranges from the visible to the infrared region. This thesis describes synthesis methods devised to obtain quantum dots of CuInS_2 , AgInS_2 (visible emission) and Ag_2S (infrared emission) directly in water and the possible applications of these compounds as biological probes and for biomedical imaging.