



**HAL**  
open science

# Fonctionnalisation de nanocristaux de CdSe par des complexes de coordination

Maxime Fuchs

► **To cite this version:**

Maxime Fuchs. Fonctionnalisation de nanocristaux de CdSe par des complexes de coordination. Autre. Sorbonne Université, 2020. Français. NNT : 2020SORUS144 . tel-03893947

**HAL Id: tel-03893947**

**<https://theses.hal.science/tel-03893947>**

Submitted on 12 Dec 2022

**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.

# Sorbonne Université

Ecole doctorale de Chimie Moléculaire de Paris-Centre

*Institut Parisien de Chimie Moléculaire / Equipe de Recherche en Matériaux Moléculaires et  
Spectroscopies*

## **Fonctionnalisation de Nanocristaux de CdSe par des Complexes de Coordination**

Par Maxime Fuchs

Thèse de doctorat de Chimie

Dirigée par Benoit Fleury

Présentée et soutenue publiquement le 11 Décembre 2020

Devant un jury composé de :

M. Benjamin Abécassis, Chargé de recherche	Rapporteur
M. Sébastien Blanchard, Maître de conférences	Invité
M. Fabien Delpech, Professeur	Rapporteur
M. Benoit Fleury, Maître de conférences	Directeur de thèse
Mme. Marion Giraud, Maître de conférences	Examinatrice
M. Talal Mallah, Professeur	Examineur
M. François Ribot, Directeur de recherche	Examineur

## Remerciements

Je souhaiterais avant tout remercier Mme Marion Giraud, M. Benjamin Abécassis, M. Sébastien Blanchard, M. Fabien Delpech, M. Talal Mallah et M. François Ribot d'avoir accepté de faire partie de mon jury et d'évaluer mon travail de thèse. Merci également à Benjamin Abécassis et Fabien Delpech d'avoir accepté le rôle exigeant de rapporteur.

Arrive maintenant le moment de remercier toutes les personnes qui ont fait de ma thèse ce qu'elle a été et vous êtes assurément beaucoup trop nombreux pour que je n'oublie personne mais je vais quand même essayer.

D'abord, un petit mot pour mon équipe au sein de laquelle j'ai évolué pendant ces trois dernières années. Merci Benoit d'avoir cru en moi pour faire avancer le projet que tu as imaginé et de m'avoir donné l'opportunité d'apporter ma goutte d'eau à l'océan de la science. C'est ta confiance qui m'a permis de redevenir chimiste et de redécouvrir ma passion pour la science. Merci Rodrigue pour ton humour cynique sans en avoir l'air.

Merci Laurent pour ta rigueur et ton amour des choses bien faites.

Merci Yanling pour ta bonne humeur à toutes épreuves et tes jujubes.

Merci Yves pour ton esprit révolutionnaire et ton bureau (et ton radiateur... et ton ventilateur).

Merci les ERMES.

Je ne serais pas allé bien loin non plus sans tous les autres doctorants et membres aussi temporaires que moi, à commencer par les anciens et leurs perles de sagesse doctorantes.

Merci à Amina, Juan, Ang, mais aussi à Madeleine et Maxime de « l'équipe d'à côté ».

J'aimerais tout particulièrement remercier Yesica Flores qui, elle aussi, a passé ses journées avec ses cristaux de CdSe et m'a confié beaucoup de leurs secrets, même quand elle était dans la rédaction de son manuscrit jusqu'au cou. Si tu savais le temps que j'ai gagné grâce à tes conseils !

Evidemment, je n'ai jamais été seul dans ma galère. Tout d'abord, j'aimerais remercier Jana qui est arrivée de l'Est en même temps que moi par un froid matin d'Octobre 2017, qui a ramé avec moi et m'a accompagné dans mes chasses à la tablette-de-chocolat-sauvage à chaque fois que le découragement nous guettait (je crois que je t'en dois encore une vingtaine, d'ailleurs...). Elle a contribué à ma survie. J'espère avoir aidé à la sienne.

Il y a bien sûr aussi les nouveaux arrivants et les gens de passage, que j'aurais souhaité avoir plus de temps pour connaître, mais qui ont tout autant contribué à rendre ma thèse plus douce.

Merci à Hasnaa pour ta chaleur et bienveillance apparemment illimitées. Merci à Constance qui m'a fait visiter la France par procuration pendant la rédaction. Tu pourras payer ta dette en chocolat directement à Jana.

J'en profite aussi pour remercier et souhaiter bonne chance à Leonardo et BuQin. Have fun, guys ! See you on the other side.

Une petite mention spéciale pour Youssef, qui, que ce soit avant une com' orale dans un congrès breton ou pendant la rédaction à Paris, s'est révélé un bon compagnon de galère. Et puisqu'on en est à l'autre bout du couloir, merci aux « POM » que j'ai eu le plaisir de côtoyer et qui m'ont beaucoup apporté. Merci à Guillaume et Sébastien pour vos conseils éclairés et la richesse de votre analyse scientifique. Merci à Richard pour ta bonne humeur invincible et tes blagues douteuses (mais aussi pour tes avis et conseils, évidemment). Merci aussi à Séverine, sans qui le labo tomberait dans l'ombre et la grisaille. Merci pour la vie que tu apportes à notre quotidien pragmatique.

Je ne peux évidemment pas oublier toutes les personnes qui m'ont permis d'avancer sur mon projet et qui m'ont permis de comprendre un peu ce que je faisais sous ma sorbonne. Un grand merci à Éric et Jean pour les analyses photophysiques réalisées dans leur laboratoire Bordelais. Merci à Jurgen et Jean-Louis pour leur expertise en RPE et leurs explications plus que bienvenues et appréciées. Merci à Lise-Marie, Geoffrey et Jérémy pour le temps passé sur mes cristaux et à Patrick de m'avoir permis d'obtenir des belles images de mes petites particules. Merci également à Claire et Aurélie d'avoir pris le temps de nous former et d'avoir bichonné les spectromètres RMN. Merci à tous de m'avoir permis de faire avancer ce projet de recherche passionnant.

Avec la thèse, a aussi commencé pour moi l'expérience de la vie parisienne, et en débarquant de ma paisible Strasbourg, je n'avais absolument aucune chance de survivre pendant trois ans à la capitale sans le soutien phénoménal de ma famille et de mes amis.

Bien sûr, je dois énormément à ma mère, Véronique, qui m'a appris à ne jamais abandonner et à toujours être aussi rigoureux et honnête que possible. Je lui dois mon perfectionnisme qui me pousse toujours plus loin. A mon père, Alain, je dois mon plaisir à travailler avec mes mains, mon recul sur les choses et l'indulgence envers moi-même qui m'a été vitale. Ensemble, ils m'ont fourni l'équilibre sans lequel je ne serais sûrement pas arrivé au bout de cette épreuve. Merci à vous. Je vous aime du fond du cœur.

Même si nos chemins se sont séparés depuis, j'aimerais remercier Kim pour son soutien et sa patience pendant une bonne partie de ma thèse. Merci de m'avoir gardé un chez moi en dehors

de la folie parisienne et de m'avoir aidé à supporter mes doutes et mes frustrations, même à plus de 400 km de distance. Tu as plus d'une fois été un roc solide quand je me noyais.

Un énorme merci aussi à tous ceux qui ont fait les joies de ma vie parisienne. Merci Laurent pour les randonnées d'automne, les longues discussions dans Paris en hiver, les bœufs du printemps et les concerts d'été. Merci de m'avoir fait porter le rose et merci pour ton canapé. Merci à Alexia et Romain, mes amis/parents de Rosny-Sous-Bois, et leurs petits poulets. Merci pour votre accueil, votre bienveillance, votre humour, votre curiosité et votre patience.

A toi aussi, Laura, merci pour ton accueil, pour tes aventures improbables autour du monde et pour nos discussions tout aussi géniales ici, à Paris. Mais surtout, merci d'être restée ma binôme de choc.

Si j'ai fini par trouver un petit coin de chez moi à Paris, c'est parce que j'ai eu la chance de tomber au milieu d'un petit groupe qui m'a bien aidé à tenir pendant la difficile dernière ligne droite de la rédaction. Je n'ai pas le choix que de remercier Pierre et Léa, Aurélie et Fabien, Claire, Arthur et Honorine. Merci à tous pour votre bonne humeur, votre soutien et surtout votre patience et votre tolérance. Merci à Amélie de m'aider à me remettre de mes mauvaises rencontres et de faire partie de mes plus belles. Merci Imen pour ton soutien dans ces derniers mois difficiles. Merci aussi Héloïse, ma partenaire de communication scientifique, ma présidente le temps d'une année, ma copine biologiste du bâtiment d'à côté.

Si j'ai quitté mon pays natal pour me lancer dans une thèse à Paris, c'est parce que même après m'être éloigné des sciences, ma flamme ne s'est jamais éteinte. J'aimerais remercier Eléa qui m'a transmis cette passion pour les sciences et leur communication, et en compagnie de qui j'ai bâti mes connaissances. Je t'ai dit un jour que je n'étais pas très curieux et tu m'as répondu que tu m'apprendrais. Douze ans plus tard, je me rends compte que tu as été une très bonne professeure. Je sais aussi ce que je te dois et je ne l'oublie pas non plus.

J'arrive maintenant à la fin de mon aventure parisienne et de mes remerciements. Mais je ne peux pas oublier ma famille strasbourgeoise avec qui j'ai grandi et qui m'a donné la force de partir entreprendre cette thèse pour mieux revenir. Merci à Noël, Alma, Sofiane, Stéphane, Gilles, Maëlle, Léa, Ludo, Célia, Pierrick et Marine (et Elise !), Cédric, Elias, Tony, Clara, Eva, Lamy, Taner, Armand, ...

Merci à ces amis extraordinaires.

Un verre à ceux que j'oublie.

Merci.

## Table des matières

Abréviations .....	7
Introduction .....	9
Chapitre I : Semiconducteurs et Nanocristaux .....	13
I.1. Semi-conducteurs et théorie des bandes .....	14
I.2. Porteurs de charges et bande interdite.....	16
I.2.1. L'exciton .....	16
I.2.2. Le dopage .....	17
I.3. Les propriétés magnétiques.....	19
I.3.1. Les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS).....	19
I.3.2. Ferromagnétisme et Polaron Magnétique .....	21
I.4. Le passage à l'échelle nanométrique.....	22
I.4.1. Le confinement quantique.....	22
I.4.2. Le stockage d'information .....	25
I.4.3. La synthèse des nanoparticules .....	27
I.4.4. Nanocristaux colloïdaux de DMS .....	28
I.5 L'alternative au dopage.....	31
I.5.1. Le choix du matériau.....	31
I.5.2. Le séléniure de cadmium .....	32
I.5.3. Propriétés optiques .....	33
I.5.4. Les propriétés magnétiques et le couplage sp-d.....	35
I.6. Les Nanocristaux Hybrides .....	37
I.6.1. La composition.....	38
I.6.2. L'assemblage.....	40
I.6.3. La caractérisation .....	41
Références bibliographiques : .....	45
Chapitre II : Les nanocristaux de CdSe.....	50
II.1. Introduction : un défi synthétique difficile à relever. ....	51
II.2. Les nanocristaux de structure würtzite. ....	52
II.2.1. Une synthèse de type « hot injection » .....	52
II.2.2. Reproductibilité et quantités synthétisées.....	54
II.2.3. Paramètres sensibles de la synthèse des QDs de CdSe.....	56

II.2.4. Bilan.....	61
II.3. Les nanocristaux de structure blende.....	64
II.3.1. Une variante de synthèse « hot injection » .....	64
II.3.2. Bilan.....	65
Chapitre III : La modification de la surface des Quantum Dots.....	68
III.1. Introduction : La chimie de surface.....	69
III.2. Ligands et nanocristaux.....	70
III.2.1. Les types de ligands et d'échanges.....	70
III.2.2. La structure de surface des nanocristaux.....	73
III.2.3. Les techniques d'échange de ligands .....	74
III.3. Les ligands étudiés .....	76
III.3.1. La 4-mercaptopyridine .....	76
III.3.2. Les dithiocarbamates .....	79
III.3.3. L'oxalate.....	84
III.4. Vers la formation du Quantum Dot hybride.....	90
Chapitre IV : Greffage de complexes de coordination sur des Quantum Dots de CdSe par l'intermédiaire du ligand oxalate .....	93
IV.1. Introduction : défi synthétique et stratégies envisagées .....	94
IV.2. Chimie de coordination et ligand oxalate.....	95
IV.2.1. Le ligand oxalate à la surface des QDs .....	95
IV.2.2. Complexes de Cu(II), de Ni(II) et de Mn(II) synthétisés.....	98
IV.3. Les hybrides obtenus à partir du complexe [Cu(ox)(tmen)] .....	103
IV.3.1. Fonctionnalisation à moins de 0,02 équivalent de complexe par nm <sup>2</sup> de CdSe .....	104
IV.3.2. Fonctionnalisation à plus de 0,02 équivalent de complexe par nm <sup>2</sup> de CdSe .....	106
IV.4. Conclusion : les premiers hybrides et les perspectives ouvertes.....	110
Conclusion.....	113
Annexes .....	117
Annexe A.....	118
Annexe B.....	121
1. Les dithiocarbamates :.....	121
2. Les complexes :.....	122
3. Autres : .....	123

Annexe C .....	124
1. La fonctionnalisation par le ligand : .....	124
2. La fonctionnalisation par le complexe : .....	126

# Abréviations

## Termes :

BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
c-ALD	Colloïdal – Atomic Layer Deposition
DMS	Diluted Magnetic Semiconductor
$E_g$	Energie de la bande interdite – largeur de la bande interdite
ESI-TOF (MS)	Electro-Spray Ionisation – Time Of Flight (Mass Spectrometry)
FRET	Förster Resonance Energy Transfer
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
ICP	Inductively Coupled Plasma
IR	Infra-Rouge
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MCD	Magnetic Circular Dichroism
MCPL	Magnetic Circularly Polarized Luminescence
MET	Microscopie Electronique de Transfert
NC	Nanocrystal (Nanocristaux)
PM	Polaron Magnétique
QD	Quantum Dot
QDH	Quantum Dot Hybride
$R_B$	Rayon de Bohr
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RPE	Résonance Paramagnétique de l'Electron
SC	Semiconducteur
TRPL	Time-Resolved Photoluminescence
UV	Ultra-Violet
UV-vis	Ultra-Violet – visible

**Substances :**

CdO	Oxide de cadmium
CdSe	Sélénure de cadmium
CdTe	Tellure de cadmium
CS <sub>2</sub>	Disulfure de carbone
DNOA	Di-N-octylamine
HDA	Hexadecylamine
ODE	1-Octadecene
THF	Tetrahydrofurane
tmen	N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine
TOP	Trioctylphosphine
TOPO	Oxide de trioctylphosphine
TOPSe	Sélénure de trioctylphosphine
tpma	Trispyridylmethylamine

**Unités :**

°C	Degrés Celsius
cm <sup>-1</sup>	Par centimètre
eq.nm <sup>-2</sup>	Equivalent par nanomètre carré
eV	Electron-Volt
G	Gauss
K	Degrés Kelvin
nm	Nanomètre
nm.min <sup>-1</sup>	Nanomètre par minute
s	Seconde
T	Tesla

# Introduction

## Introduction

Depuis les années 70, l'estimation de Gordon Moore sur l'évolution de la microélectronique s'est révélée exacte, suivant la célèbre loi empirique qui porte son nom. Moore estime que le nombre de transistors intégrés à un microprocesseur sur une puce de silicium double tous les deux ans. Si le co-fondateur d'Intel a vu juste, c'est peut-être parce que celui-ci a travaillé avec William Shockley sur le développement des semi-conducteurs qui sont aujourd'hui intégrés aux transistors dont l'invention vaudra le prix Nobel de physique à Shockley, Bardeen et Brattain en 1956.<sup>1</sup> Cependant, l'évolution de ces technologies ne repose pas uniquement sur la puissance des processeurs mais nécessite l'amélioration parallèle d'autres facteurs tels que le stockage et le transport d'information, en particulier à l'ère du « Big Data » à laquelle nous nous trouvons.<sup>2</sup>

De nos jours, l'écriture et la lecture de données sont principalement assurées par des dispositifs qui encodent l'information binaire sous la forme de champs magnétiques locaux et la lisent par détection de ces champs magnétiques. Lecture et écriture se font par courant électrique, ce qui limite la vitesse à l'échelle de la nanoseconde. La perspective de dépasser cette limite est apparue avec l'essor de la photonique de spin de ces dernières années. Celle-ci repose sur l'utilisation de la lumière dans le traitement et le stockage de l'information par la manipulation du spin des matériaux. A la place du courant électrique qui permet une vitesse d'encodage de l'ordre de la nanoseconde par bit d'information, l'utilisation de pulsations lumineuses permettrait de passer sous la picoseconde, voire d'envisager d'atteindre la femtoseconde. Il s'agit d'une amélioration de la vitesse de stockage et de traitement de l'information d'un facteur  $10^3$  à  $10^6$ . Pour cela, il s'agira dans le futur d'exploiter d'autres propriétés des semi-conducteurs, en les associant, par exemple, à des molécules pour créer une électronique hybride.<sup>3</sup>

Les propriétés photo-électriques des semi-conducteurs sont connues depuis le XIX<sup>ème</sup> siècle et la modification de leurs propriétés par dopage est une piste suivie avec succès depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle. Cependant, de nouvelles propriétés apparaissent lorsqu'ils sont utilisés sous forme de nanocristaux. A cette échelle, leurs comportements sont gouvernés par la physique quantique et ils sont définis comme des puits quantiques, ou « quantum dots » (QDs). Ces nanocristaux avec leurs propriétés quantiques, ouvrent de nouvelles perspectives adaptables aux enjeux d'améliorations technologiques. De plus, leur dimension nanométrique

répond aux objectifs de réduction de taille des dispositifs de stockage et de quantités de matières premières utilisées dans leur fabrication.

Le travail de thèse qui est présenté dans le présent manuscrit concerne l'étude de nanocristaux de l'un des semi-conducteurs les mieux caractérisés aujourd'hui : le séléniure de cadmium. Celui-ci trouve tout son intérêt en photonique de spin avec la possibilité d'y faire apparaître un moment de spin par impulsion lumineuse lorsqu'il est dopé : le dopage par un ion paramagnétique permet de coupler le spin des porteurs de charge photo-générés au spin du dopant. Cela lui confère donc des propriétés magnétiques photo-induites transitoires applicables au traitement de l'information.

Cependant, le passage à l'échelle nanométrique s'accompagne de la perte de l'élément dopant par diffusion et donc des propriétés photo-magnétiques. Pour pallier à cette dégradation, il a été envisagé au sein de notre équipe de maintenir le dopant à la surface des nanoparticules plutôt que de l'inclure dans le cristal de CdSe. En apportant le savoir-faire en chimie de coordination, spécialité de notre équipe, aux nanomatériaux traditionnellement synthétisés à l'aide de techniques de chimie colloïdale, nous proposons une solution nouvelle avec le greffage de complexes de coordination contenant l'élément paramagnétique dopant à la surface des nanoparticules.

Le présent manuscrit se découpe donc en quatre chapitres. D'abord un chapitre introductif fait l'état de l'art de cette étude et définit les notions abordées. Le deuxième chapitre décrit l'étude de la synthèse des nanocristaux de CdSe. Si le développement de la synthèse colloïdale des nanoparticules de Steigerwald et Brus<sup>4</sup> les a rendues accessibles par des techniques simples de chimie, leur production reste très sensible aux conditions opératoires et leurs caractéristiques difficilement reproductibles avec précision. Nous nous sommes donc attachés, dans un premier temps, à définir les facteurs clés et les paramètres sensibles de la synthèse des quantum dots de CdSe. Nous avons établi une méthode de référence pour leur production fiable dans les conditions de notre laboratoire. Nous avons également défini les critères de qualité et les caractérisations requises pour la synthèse des quantum dots hybrides ciblés.

Dans le troisième chapitre nous nous sommes intéressés à la chimie de surface des QDs de CdSe pour les fonctionnaliser par des ligands aptes au greffage de complexes de coordination. Plusieurs types de ligands ont été utilisés. Cela nous a permis de définir la réactivité de surface et la stabilité chimique des particules fonctionnalisées en vue de leur intégrer des complexes de coordination.

Le quatrième et dernier chapitre décrit l'étude de la formation des premiers quantum dots hybrides liant une nanoparticule de CdSe et un complexe de cuivre. Il présente la caractérisation de ces tout premiers quantum dots hybrides.

(1) Garrett, A. B. The Discovery of the Transistor: W. Shockley, J. Bardeen, and W. Brattain. *J. Chem. Educ.* **1963**, *40* (6), 302. <https://doi.org/10.1021/ed040p302>.

(2) Morris, R. J. T.; Truskowski, B. J. The Evolution of Storage Systems. *IBM Syst. J.* **2003**, *42* (2), 205–217. <https://doi.org/10.1147/sj.422.0205>.

(3) Duclairoir, F.; Dubois, L.; Calborean, A.; Fateeva, A.; Fleury, B.; Kalaiselvan, A.; Marchon, J.-C.; Maldivi, P.; Billon, M.; Bidan, G.; de Salvo, B.; Delapierre, G.; Buckley, J.; Huang, K.; Barattin, R.; Pro, T. Bistable Molecules Development and Si Surface Grafting: Two Chemical Tools Used for the Fabrication of Hybrid Molecule/Si CMOS Component. *Int. J. Nanotechnol.* **2010**, *7* (4–8), 719–737. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2010.031741>.

(4) Steigerwald, M. L.; Brus, L. E. Semiconductor Crystallites: A Class of Large Molecules. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23* (6), 183–188. <https://doi.org/10.1021/ar00174a003>.

# **Chapitre I : Semiconducteurs et Nanocristaux**

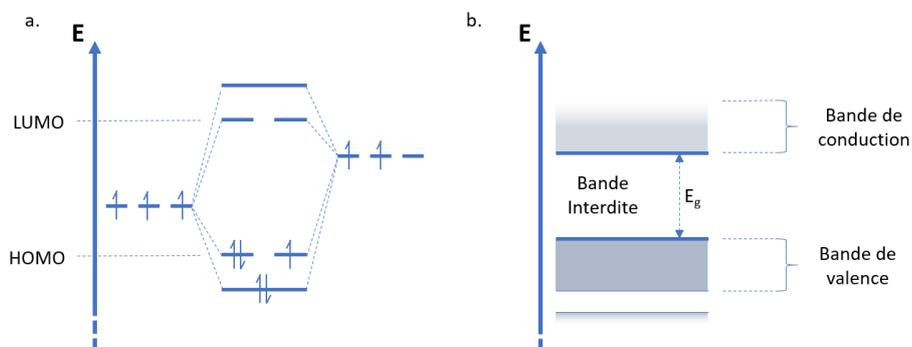
## Chapitre I

### Semiconducteurs et Nanocristaux

#### I.1. Semi-conducteurs et théorie des bandes

En 1821, à l'université de Berlin, Thomas J. Seebeck observe la variation de conductivité de certains matériaux en fonction de la température<sup>1</sup>. C'est la première mention de l'effet thermoélectrique qui sera confirmé quelques années plus tard par Michael Faraday qui apportera des observations complémentaires lors de ses travaux à la Royal Society de Londres, en 1833<sup>2</sup>. De son côté, Alexandre E. Becquerel observe en 1839<sup>3</sup>, une variation de conductivité de certains matériaux en fonction de leur irradiation par la lumière du soleil : c'est la découverte de l'effet photovoltaïque. Nous sommes au début du XIXème siècle et ces premières observations viennent de poser les bases de ce qui deviendra « l'électronique ». Ce champ de la Physique de l'état solide s'intéresse à l'étude et l'application des déplacements contrôlés de porteurs de charges au sein de la matière, et repose aujourd'hui sur les semi-conducteurs.

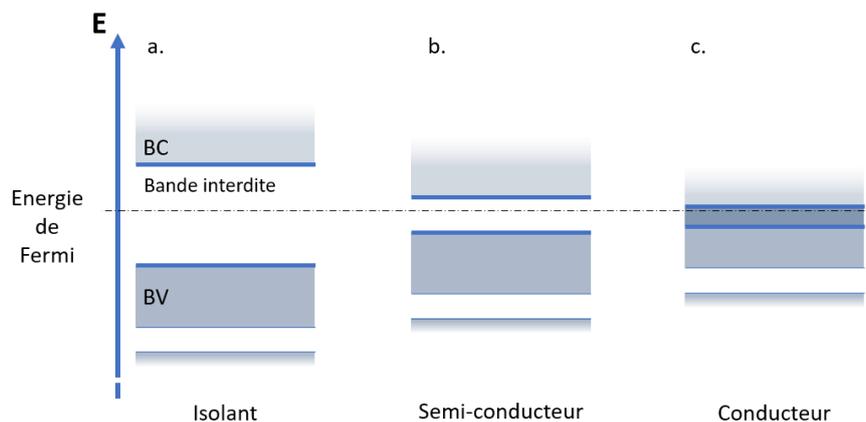
A l'échelle d'une molécule, la répartition des électrons dans ses orbitales correspond à des niveaux d'énergies qui ont des valeurs discrètes. Dans le cas d'un matériau étendu, l'infinité d'orbitales à prendre en considération conduit à une infinité de niveaux qui sont regroupés en bandes séparées les unes des autres par des bandes interdites. Au zéro absolu, la bande d'énergie la plus haute occupée par des électrons est appelée bande de valence (BV) et la bande la plus basse d'énergie vide d'électrons est appelée bande de conduction (BC). Cette théorie des bandes formulée par Alan H. Wilson dans les années 1930<sup>4</sup>, est souvent très simplifiée afin d'établir une analogie entre BV et BC d'un matériau, et, respectivement, HOMO et LUMO d'une molécule (figure 1).



**Figure 1 : Organisation (a) d'orbitales moléculaires et (b) de bandes d'énergie d'un matériau étendu**

De la même façon que les valeurs des niveaux discrets d'une molécule, les niveaux d'énergie des bandes dépendent directement des éléments chimiques qui composent le matériau, ainsi que de sa structure. La largeur de la bande interdite n'est donc pas la même d'un matériau à l'autre (figure 2). On distingue trois types de matériaux.

- Lorsque la bande interdite est large ( $> 6$  eV), la probabilité qu'un électron soit promu de la BV à la BC est quasi nulle : on parle alors d'un matériau « isolant » (figure 2a).
- Au contraire, un matériau qui n'a pas de bande interdite (pour lequel la BV et la BC se recouvrent) a une forte probabilité d'avoir des électrons présents dans la BC. Ces électrons sont alors capables de se déplacer dans l'espace compris dans les limites physiques du matériau : le matériau est dit « conducteur » (figure 2c).
- Entre ces deux configurations extrêmes, il en existe une troisième qui apparaît lorsque la bande interdite est toujours présente mais suffisamment faible (1 à 6 eV) pour qu'il soit possible de promouvoir des électrons de la BV à la BC en lui apportant de l'énergie (sous forme de chaleur, lumière ou tension électrique, par exemple). Le matériau acquiert alors les propriétés électroniques d'un conducteur tant que sa BC contient des électrons. Il redevient isolant lorsque l'apport d'énergie cesse : c'est un matériau « semi-conducteur » (figure 2b).



**Figure 2 : Représentation de la bande interdite de matériaux (a) isolant , (b) semi-conducteur et (c) conducteur**

Les semi-conducteurs (SC) sont classés par familles en fonction des éléments qui les composent et du groupe du tableau périodique des éléments dans lesquels ces derniers se

trouvent. Par exemple, l'arséniure de gallium (GaAs) fait partie de la famille des III-V alors que le sulfure de zinc (ZnS) fait partie des II-VI.

A titre d'exemple, on donne ci-dessous les valeurs de bandes interdites à 300 K pour quelques matériaux :

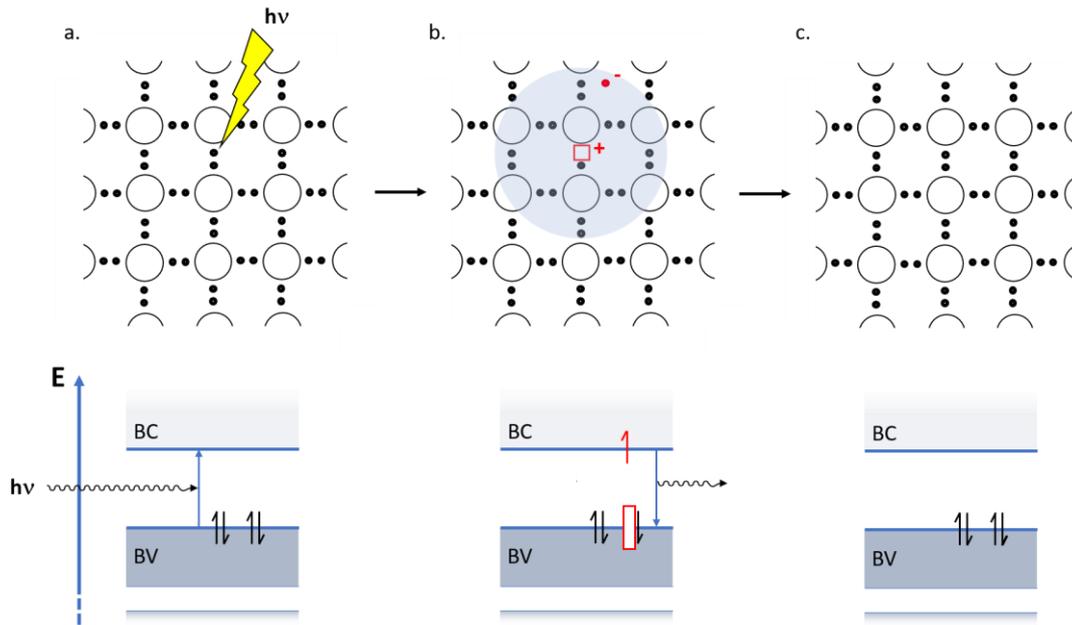
Matériau	Caoutchouc	GaN	CdSe	Si	Cu <sup>0</sup>
Largeur de la bande interdite	> 10 eV	3.3 eV	1.74 eV	1.12 eV	-
Propriétés	Isolant	Semi-conducteur	Semi-conducteur	Semi-conducteur	Conducteur

La probabilité de faire passer un électron de la BV à la BC varie d'un matériau à l'autre et les SC sont particulièrement intéressants du fait qu'ils permettent un contrôle sur les propriétés de conduction par l'apport d'une quantité suffisante d'énergie. A titre d'exemple, la faible valeur énergétique de la bande interdite du silicium (1,12 eV, famille IV) permet de le rendre conducteur lorsqu'il est soumis à une différence de potentiel. Ses propriétés semi-conductrices sont notamment utilisées dans les transistors dont l'invention a valu l'obtention du prix Nobel de physique 1956 aux américains John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain. Depuis cette époque, le domaine de la micro-électronique et donc le développement des matériaux semi-conducteurs, a connu un remarquable essor, en particulier la recherche de l'apparition contrôlée de « porteurs de charges » dans ces matériaux afin d'en moduler les propriétés.

## I.2. Porteurs de charges et bande interdite

### I.2.1. L'exciton

Dans un semi-conducteur intrinsèque (figure 4b), la génération de porteurs de charge se fait par la promotion d'un électron de la BV à la BC en apportant une énergie supérieure à la bande interdite, par exemple, par irradiation lumineuse (figure 3). Cet électron laisse derrière lui un emplacement vacant, appelé « trou » (hole) possédant une charge formelle positive (figure 3b). On crée ainsi deux porteurs de charges dans le matériau (un négatif et un positif). Cette paire électron-trou (e-h, pour « electron-hole pair ») est appelée « exciton » et présente les caractéristiques d'une quasi-particule : l'électron négatif et le trou positif sont en interaction coulombienne l'un avec l'autre, ce qui les restreint dans une zone de l'espace appelée rayon de Bohr ( $R_B$ ) de l'exciton.



**Figure 3 : Formation et recombinaison d'un exciton par irradiation. La paire électron-trou de l'exciton est en interaction coulombienne et limitée à une distance égale à son rayon de Bohr (3b, zone bleue)**

Cet état de séparation des charges est un état transitoire. L'exciton réémet ensuite l'énergie absorbée sous forme de photon ou de phonon, et la paire e-h se neutralise : c'est la recombinaison de l'exciton (figure 3b). Lorsque cette recombinaison est radiative, elle est à l'origine des propriétés de luminescence des semi-conducteurs telles que la fluorescence rouge du sélénure de cadmium (CdSe).

### 1.2.2. Le dopage

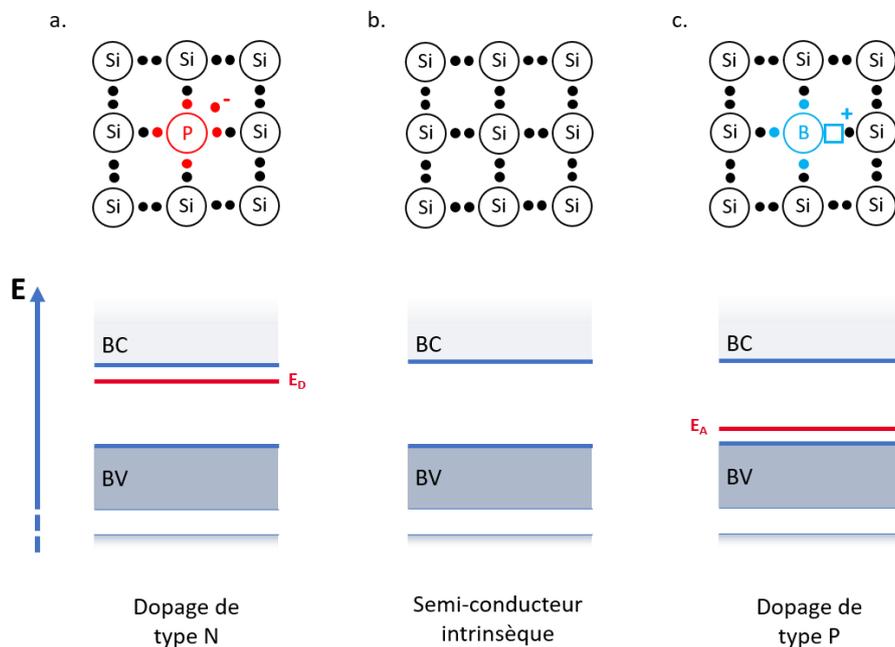
Le développement des semi-conducteurs s'est fait de façon très empirique et, dans les années 1920, leur fabrication à différents degrés de pureté a permis de mettre en évidence la forte variabilité de leurs propriétés électriques en fonction de la quantité d'impuretés présentes dans le matériau. Pour ajuster ces propriétés, la solution envisagée a donc été de maîtriser cette quantité d'impuretés en les insérant de façon contrôlée. On parle alors de « dopage ».

Le dopage est un bon moyen d'introduire des porteurs de charge dans un matériau, tout en modifiant la largeur de sa bande interdite. Il permet ainsi de rendre « surmontable » la bande interdite d'un SC en y faisant apparaître artificiellement de nouveaux niveaux d'énergie. Les SC étant cristallins, le dopage consiste généralement à remplacer certains atomes du réseau par d'autres éléments du tableau périodique (substitution). Une des conséquences du dopage est aussi la modification des constantes du réseau.

Lorsque le semi-conducteur ne présente pas de dopant (ou d'impureté) il est dit « intrinsèque » (figure 4b).

Pour illustrer les différents cas de dopage, prenons l'exemple du silicium substitué (figure 4) :

- Lorsque l'on ajoute au matériau un atome possédant des électrons surnuméraires qui ne sont pas impliqués dans des liaisons covalentes, ces derniers constituent des porteurs de charges négatives ajoutées au semi-conducteur. C'est un dopage de type N. C'est typiquement le cas du dopage du silicium au phosphore (figure 4a). Ce dopage a pour effet d'ajouter un niveau d'énergie intermédiaire ( $E_D$ ) dans la bande interdite, juste sous la BC.
- De la même manière, l'ajout au réseau cristallin d'atomes n'ayant pas suffisamment d'électrons pour se lier autant que l'atome qu'il remplace, apporte formellement des charges positives sous la forme d'un trou laissé par l'électron manquant. Il s'agit d'un dopage de type P et pour le silicium, il s'obtient, par exemple, par inclusion de bore dans le matériau (figure 4c). Ce dopage a pour effet d'introduire un niveau d'énergie intermédiaire ( $E_A$ ) dans la bande interdite au-dessus de la BV.



**Figure 4 : Schéma des différents types de dopage pour le silicium : type N (gauche), intrinsèque (centre) et type P (droite)**

Notons qu'il est également possible d'ajouter des dopants entre les atomes du réseau cristallin (inclusion).

La présence de porteurs de charge dans les semi-conducteurs dopés permet la fabrication de système aux propriétés uniques, composés de plusieurs SC aux bandes interdites différentes les uns des autres. Ces systèmes complexes sont à la base de l'électronique actuelle. Les diodes, par exemple, inventées en 1940 par Russel S. Ohl, sont des composants constitués d'une interface entre un semi-conducteur de type P et un autre de type N (jonction p-n) qui n'autorise le courant à la traverser que dans une seule direction. A l'intérieur de ce type de composants, les charges existantes créent une différence de potentiel permanente qui est annulée ou exacerbée selon le sens du courant extérieur auquel il est soumis. Il est alors soit conducteur, soit isolant, respectivement.

### **I.3. Les propriétés magnétiques**

#### **I.3.1. Les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS)**

Le dopage a plusieurs effets sur le SC intrinsèque qui est modifié. Nous avons vu que les impuretés incorporées lors du dopage permettent l'ajout de porteurs de charges. Mais lorsque l'élément dopant possède un spin non nul, il apporte également des propriétés magnétiques.

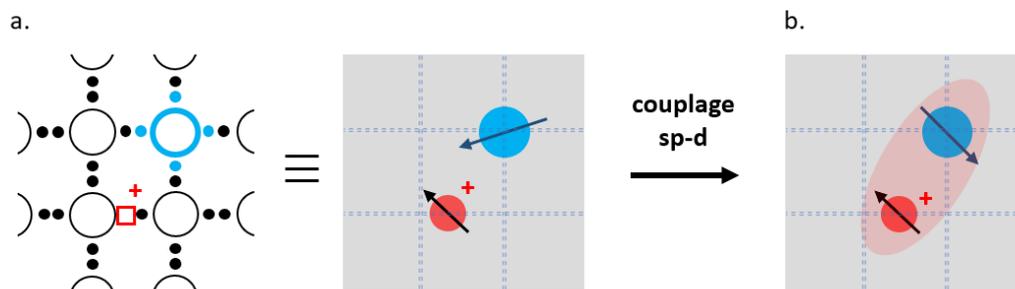
On obtient alors un DMS (pour « *Diluted Magnetic Semiconductor* »). L'élément dopant est généralement choisi parmi les métaux de transition du bloc d : avec une orbitale partiellement remplie et d'après la règle de Hund, les électrons célibataires sont parallèles les uns aux autres et leurs spins s'additionnent donnant des valeurs élevées de spin. Un exemple classique est celui du manganèse II, de configuration  $3d^5$  et typiquement utilisé comme dopant pour son spin élevé de  $5/2$ .

Dès les années 1960, de nombreuses variations des comportements électriques, optiques et magnétiques des DMS, parfois très fortes, ont été observées. Par exemple, des variations de conduction, l'apparition de magnéto-transport, des variations de « Stokes shift » (différence entre absorption et émission) ou encore le développement d'une magnéto-résistance lorsque le matériau comporte certaines impuretés. Ces comportement particuliers sont expliquées par le modèle de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) ou le modèle Zener<sup>5</sup>. La description de ces modèles n'étant pas nécessaire à la compréhension du manuscrit, ils ne seront pas détaillés ici.

Entre les bandes composées d'une multitude d'orbitales moléculaires  $sp$  et les orbitales  $d$  des dopants, se forme une interaction d'échange  $sp-d$ . Cette interaction des orbitales permet le couplage antiferromagnétique entre le spin des dopants et celui des porteurs de charge. (Figure 5b).

Lorsque la concentration en dopant est faible, ils sont éloignés les uns des autres et leurs spins sont indépendants. Le matériau possède alors des propriétés paramagnétiques et l'application d'un champ magnétique extérieur permet alors d'observer deux phénomènes : l'effet Zeeman Géant et l'Effet Hall Extraordinaire.

- La présence de dopant paramagnétique a pour conséquence l'apparition d'un effet Zeeman d'une intensité particulièrement élevée (de l'ordre de la centaine d'électron-volt). Cette « effet Zeeman géant » est une conséquence directe de l'interaction d'échange  $sp-d$ . Le champ magnétique effectif de la bande  $sp$  est amplifiée par le moment magnétique du dopant.
- Lorsqu'un courant électrique est envoyé à travers le matériau et qu'il est placé dans un champ magnétique perpendiculaire au courant, le flux de charge subit une déviation perpendiculaire au champ magnétique appliqué. C'est l'effet Hall. Lorsque le matériau possède des propriétés magnétiques, la déviation des porteurs de charge due au champ magnétique extérieur est amplifiée par le magnétisme propre du matériau et donne lieu à un effet Hall dit « extraordinaire ».



**Figure 5 : exemple de couplage  $sp-d$  entre le trou d'un semi-conducteur de type P (rouge) et le dopant (bleu)**

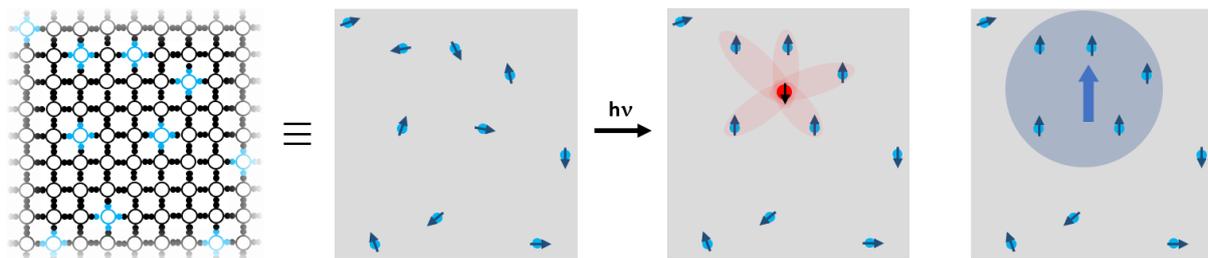
L'exemple choisi ici pour illustrer le polaron magnétique est celui du couplage du spin d'un trou au sein d'un SC de type p avec le spin du dopant paramagnétique (figure 5b). C'est typiquement le cas des SC de la famille de GaAs et InAs lorsqu'ils sont dopés au  $Mn(II)^{5-8}$ . Il

est à noter que le couplage de spin des dopants a lieu aussi bien avec le spin des trous qu'avec le spin des électrons mais que le couplage avec le spin des électrons est beaucoup plus faible.

### I.3.2. Ferromagnétisme et Polaron Magnétique

A la fin des années 1960, avec l'étude de l'échange *sp-d*, apparaît également le concept de « Polaron Magnétique »<sup>9-11</sup> (PM). Si les dopants paramagnétiques atteignent une concentration suffisante (variable selon la nature le semi-conducteur et le dopant), on observe l'apparition de comportements ferromagnétiques.

Etant donné que les porteurs de charge sont mobiles et qu'ils apparaissent au milieu de plusieurs dopants, du fait de leur concentration suffisamment élevée, le couplage antiferromagnétique direct qui se crée entre dopant et porteur de charge, induit un ferromagnétisme indirect global entre les dopants autour du porteur de charge (figure 6). C'est cette zone de l'espace que Takeyama<sup>12</sup> décrit comme un « nuage de spins organisé » qui est appelé le polaron magnétique.

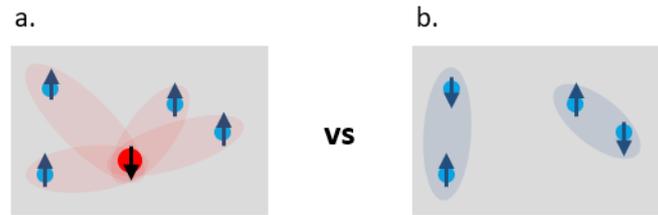


**Figure 6 : Apparition du Polaron Magnétique (cercle bleu) par couplage *sp-d* direct entre le spin d'un trou et les spins des dopants (zones rouges) dans un SC de type P**

D'après MacDonald<sup>5</sup>, plus l'hybridation *sp-d* est forte, plus le couplage des spins est fort mais moins il est mobile dans le matériau et moins son effet est étendu. Or, si le couplage n'est pas assez étendu, il ne peut avoir lieu et le PM est très limité dans l'espace ou ne peut simplement pas se former. De plus, la vitesse de relaxation du spin du dopant augmente avec la force de l'interaction spin-orbite, ce qui limite encore le ferromagnétisme.

Ici, puisque le polaron magnétique crée un champ magnétique interne, une preuve de sa formation est la mesure d'un effet Zeeman géant en l'absence de champ magnétique extérieur.

Une densité trop élevée de dopants conduit à une interaction antiferromagnétique faible entre dopants paramagnétiques. Cette interaction faible s'oppose au ferromagnétisme indirect induit par la présence de porteurs de charges (figure7).



**Figure 7 : Effets opposés de ferromagnétisme indirect induis par les porteurs de charges (a) et antiferromagnétique direct entre dopants (b)**

L'étude des propriétés magnétiques sur le matériau étendu présente plusieurs inconvénients :

- Tout d'abord, plus le matériau est étendu plus il a de chance de contenir des défauts. Ceux-ci sont susceptibles de piéger l'exciton dans l'espace ou de lui offrir des voies de relaxation rapides et non-radiative en ajoutant des niveaux d'énergies intermédiaires dans la bande interdite. Si la durée de vie de l'exciton diminue, la probabilité de former le polaron magnétique diminue elle aussi.
- La mobilité de l'exciton dans le réseau et la formation de plusieurs excitons engendrent également le risque de voir la recombinaison d'excitons entre eux diminuant là aussi leur durée de vie.
- Ensuite, la possibilité de formation de plusieurs excitons implique la possibilité de former plusieurs polarons magnétiques. Chaque polaron ayant son propre champ magnétique local indépendant des autres, chacun possède donc une direction d'aimantation aléatoire et indépendante conduisant potentiellement à une aimantation globale nulle.

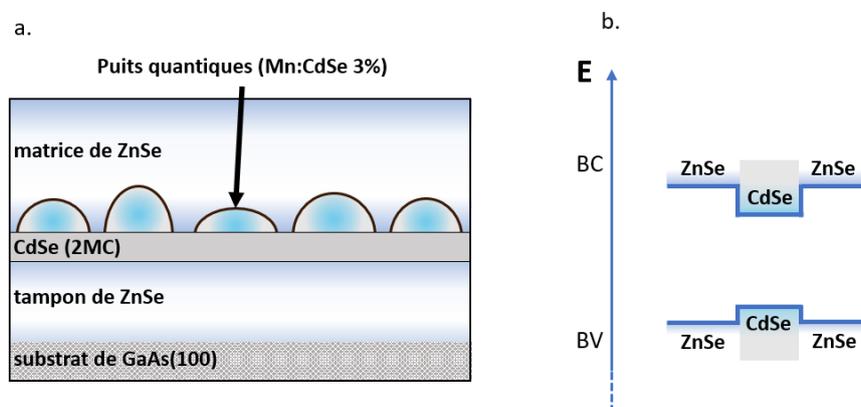
Les propriétés magnétiques apportées par les éléments dopants sont particulièrement intéressantes pour de nombreuses applications en électronique classique ainsi qu'en électronique de spin (spintronique). La possibilité de faire apparaître des porteurs de charges, médiateurs de propriétés magnétiques, ouvre également la portes à l'application des DMS en photonique de spin. Mais l'intégration à des dispositifs nécessite un changement d'échelle...

## **I.4. Le passage à l'échelle nanométrique**

### **I.4.1. Le confinement quantique**

La formation du polaron magnétique, ou simplement, le couplage  $sp-d$ , sont des phénomènes complexes à étudier. L'idéal pour cela est l'observation d'un évènement unique

isolé. Outre la recherche fondamentale, le développement des applications de la spintronique dans les années 1990 - 2000 a aussi motivé l'élaboration de petits systèmes au nombre d'évènements internes limités et contrôlables. Le but clair étant la formation d'objets ne contenant qu'un seul atome d'élément dopant.



**Figure 8 : (a) Exemple type de puits quantiques de CdSe dopés au Mn synthétisés par épitaxie et (b) représentation schématisée des niveaux d'énergie de ces nanostructures (Adapté de [15] et [17])**

Avant de travailler sur des nanoparticules isolées, les premiers travaux sont effectués sur des « puits quantiques »<sup>13</sup>, ou Quantum Dots (QD). Ces nanostructures généralement synthétisées par épitaxie, se comportent comme des « boîtes » dans lesquelles les événements étudiés sont pris au piège entre des zones de l'espace qui sont énergétiquement très défavorables.

En réduisant la taille du matériau à moins de 10 nm (Fernandez-Rossier et Aguado<sup>14</sup> parlent d'« aimants moléculaires artificiels »), ses propriétés sont modifiées et sont régies par la physique quantique. C'est le régime du « confinement quantique ».

Pour un SC, on passe au régime du confinement quantique lorsqu'une ou plusieurs dimensions physiques d'un semi-conducteur sont réduites jusqu'à être inférieure à deux fois la taille du  $R_B$  de l'exciton. Les degrés de liberté de l'exciton sont alors drastiquement réduits.

Les porteurs de charges et dopants sont alors « confinés » dans une ou plusieurs dimensions de l'espace de l'ordre du nanomètre. Pokropivny et Skorokhod<sup>15</sup> ont proposés une classification des différents types de nanoparticules en fonction du nombre de dimensions nanométriques :

- 0D : Quantum Dots, Core-Shell, dendrimères,... (3 dimensions nanométriques)

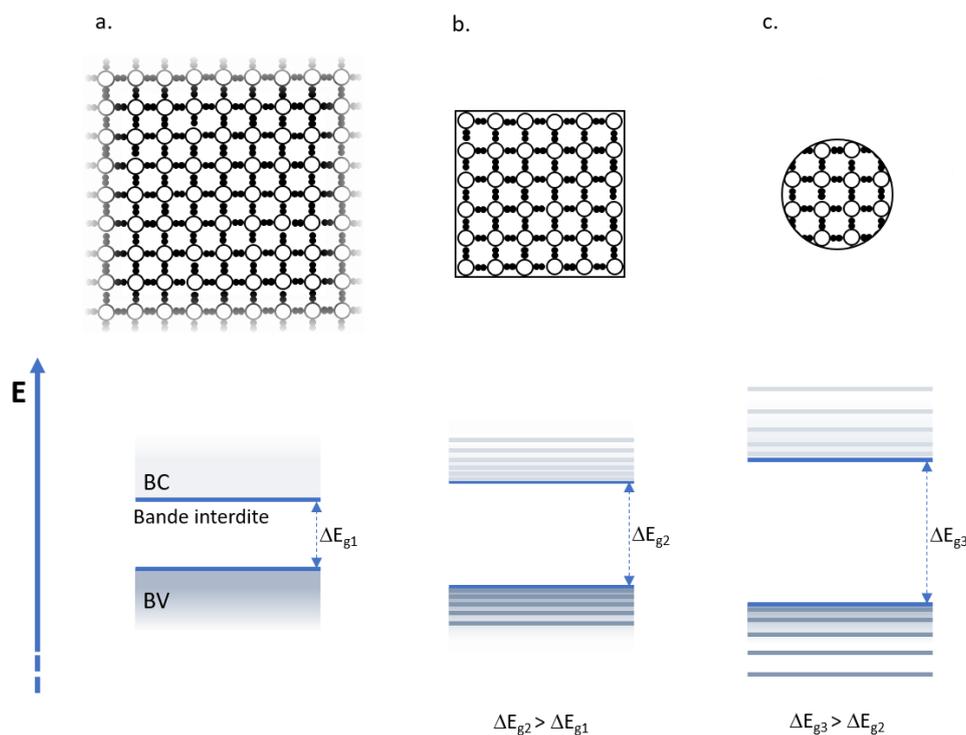
- 1D : Chaines moléculaires, nanocâbles, nanobarres, ... (2 dimensions nanométriques)
- 2D : Films, nano-feuillets, nanoplaquettes, ... (1 dimensions nanométriques)
- 3D : Nanopods, nanocups, structures composites, ... (structures nanométriques complexes)

Le confinement a pour effet, entre autres, de modifier la largeur de la bande interdite, ce qui a des conséquences directes sur l'exciton. En effet, dans le cas du confinement quantique, on peut approximer les énergies des états de l'exciton en résumant le problème à celui d'une particule dans une boîte quantique. Dans ce cas, pour une boîte cubique confinée dans les trois dimensions de l'espace, les énergies de l'exciton prendraient les valeurs suivantes :

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

avec  $h$  : la constante de Planck,  $m$  : la masse effective de la particule,  $n_i$  : les nombres quantiques entiers non nuls et  $L$  la dimension de la boîte, c'est à dire de la particule. Cette équation nous indique que plus la dimension confinante est réduite, plus le confinement augmente et plus la bande interdite s'élargit puisque l'énergie varie avec l'inverse du carré de la taille. Elle nous montre aussi qu'avec la diminution du nombre de liaisons dans une (ou plusieurs) direction du réseau, on observe la discrétisation des niveaux d'énergie : on se rapproche du diagramme d'une molécule ou d'un atome (figure 9). C'est pour cette raison qu'on appelle parfois les QD des « *atomes artificiels* ».

Cette étude ne concerne que les nanoparticules 0D, les Quantum Dots et, sauf précision contraire, il s'agira de ce type nanoparticules lorsque des nanocristaux seront évoqués dans la suite de ce document.



**Figure 9 : Effet du confinement quantique sur l'organisation des niveaux d'énergie des semi-conducteurs : (a) matériau étendu, (b) particule et (c) nanoparticule**

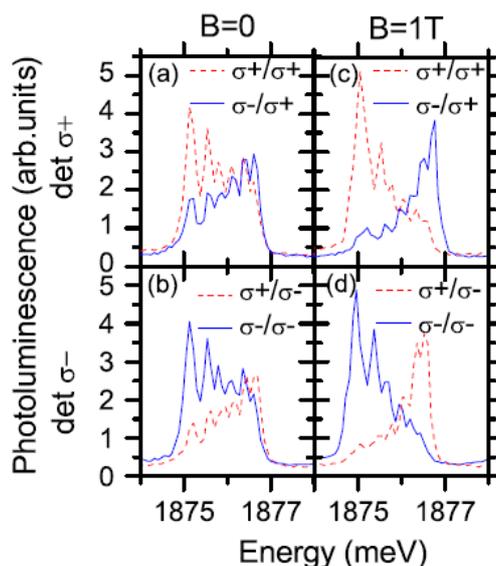
Le changement d'échelle de taille du matériaux entraine plusieurs effets sur leurs propriétés que Roduner<sup>16</sup> classe en deux types : les effets intuitivement extrapolable à partir du matériaux étendu (généralement relatifs aux atomes de surface) et les effets quantiques induisant des comportements originaux plus complexes à anticiper. Ces derniers sont généralement liés à la délocalisation interne de porteurs de charge. Puisque l'énergie de l'exciton dépend directement de la largeur de la bande interdite, en modifiant la taille de l'objet, on modifie l'énergie émise par la recombinaison de l'exciton. Les propriétés de photoluminescence des nanoparticules de semiconducteurs sont donc modulables en ajustant leur taille.

#### **I.4.2. Le stockage d'information**

En soumettant des QD de CdTe ne contenant qu'un seul atome de Mn(II) dopant, à une irradiation lumineuse d'énergie suffisamment élevé, on crée un exciton qui se couple à l'atome dopant. Si l'on mesure la photoluminescence issue de la recombinaison de cet exciton, il est possible d'observer le motif à 6 raies caractéristique de l'interaction d'échange entre l'exciton et le spin 5/2 du manganèse. C'est l'expérience faite en 2009 par Goryca *et al.*<sup>17</sup>.

Ce multiplet est dû au nombre de projections possibles du spin du manganèse sur l'axe quantique de l'exciton (ici l'axe de croissance épitaxiale) :  $+5/2$ ,  $-5/2$ ,  $+3/2$ ,  $-3/2$ ,  $+1/2$  et  $-1/2$ . Dans le cas d'un QD contenant plus d'un atome de Mn, la multiplicité est moyennée et on observe un seul pic large.

La suite de cette expérience repose sur la technique de photoluminescence magnétique polarisée circulairement (MCPL pour *Magnetic Circularly Polarized Luminescence*) : le QD est irradié avec une source de lumière polarisée circulairement ( $\sigma^+$  ou  $\sigma^-$ ) afin de créer un exciton polarisé. Puis la photoluminescence de l'exciton est mesurée en utilisant des photons polarisés circulairement dans le même sens ou non (figure 10). Dans les cas où excitation et détection se font à l'aide de lumière polarisée dans le même sens (ex :  $\sigma^+/\sigma^+$ ), la photoluminescence mesurée est plus intense pour les pics de basse énergie. Dans d'une séquence excitation/détection de polarisations opposées (ex :  $\sigma^+/\sigma^-$ ) c'est l'inverse, on observe une photoluminescence plus forte des pics les plus hauts en énergie (fig 10).



**Figure 10 : Spectres de photoluminescence de l'exciton (a, b) sans champ magnétique et (c, d) sous champ magnétique de 1T réalisé avec différentes séquences « excitation/détection » en faisant varier la polarisation circulaire des photons utilisés<sup>17</sup>**

Ces résultats montrent clairement un transfert de la polarisation du spin de l'exciton à celui du dopant et une rétention de cette polarisation. Cette rétention d'information sous forme de spin représente la preuve de la possibilité de stockage et de lecture d'information photo-induite ultra-rapide. L'application de ce concept nécessite le développement de la fabrication de nanoparticules dopées.

### I.4.3. La synthèse des nanoparticules

L'étude des semi-conducteurs découle de la physique de l'état solide, c'est pourquoi, la méthode d'origine de fabrication des objets étudiés en est directement héritée. Les objets sont initialement réalisés par épitaxie par jet moléculaire (ou MBE pour *Molecular Beam Epitaxy*) qui est une technique réalisée sous vide, ou ultra-vide, et qui permet le dépôt d'atome par monocouches. Elle est très utilisée pour obtenir des matériaux d'une très grande pureté ou d'une composition très précise. Par exemple, elle est utilisée pour la fabrication de composants électronique aux hétérojonctions nettes telles que les jonction p-n des diodes évoqué précédemment. La précision de la MBE est particulièrement intéressante pour la fabrication de QD ne contenant qu'un seul atome dopant<sup>17,18</sup>.

Cependant la MBE, comme la plupart des techniques physique, est coûteuse et nécessite des conditions très rigoureusement contrôlées. Elle ne permet pas non plus la fabrication de petits objets isolés puisqu'elle se base sur un substrat de départ pour les faire croître. Comme le souligne Beaulac<sup>19</sup>, ces nanoparticules dites « auto-assemblées » présentent une anisotropie du fait de leur croissance orientée, et sont donc susceptible de subir des contraintes épitaxiales. De plus, même si elles présentent peu de défauts à leur surface et que celle-ci est passivée par la matrice dans laquelle elles sont incluses, cette matrice joue potentiellement un rôle dans leurs propriétés physiques. D'un point de vue plus appliqué, il faut également garder à l'esprit que les techniques de physique du solide sont lentes et ne permettent pas de produire de grosses quantités de nanoparticules.

En réponse à ces limitations, des synthèses colloïdales de nanoparticules reposant sur des techniques de chimie ont été mise au point. Depuis la première synthèse de Steigerwald et Brus<sup>20</sup> en 1990, les modes opératoires n'ont cessé d'être améliorées et simplifiées. Citons notamment les travaux de Murray, Norris et Bawendi<sup>21</sup> qui en ont fait une technique éprouvée de laboratoire. Les développement qui ont suivi<sup>22-26</sup> ont ensuite permis une meilleur compréhension de ces synthèse et l'utilisation de réactifs moins toxiques et polluants. La synthèse colloïdale est aujourd'hui rapide, ajustable et permet d'obtenir des larges populations monodisperses de particules facilement purifiables et manipulables avec des techniques conventionnelles de chimie. Leur indépendance de tout support les rend intégrables à toutes sortes de systèmes plus complexes. L'objectif suivant étant le développement du dopage par synthèse colloïdale.

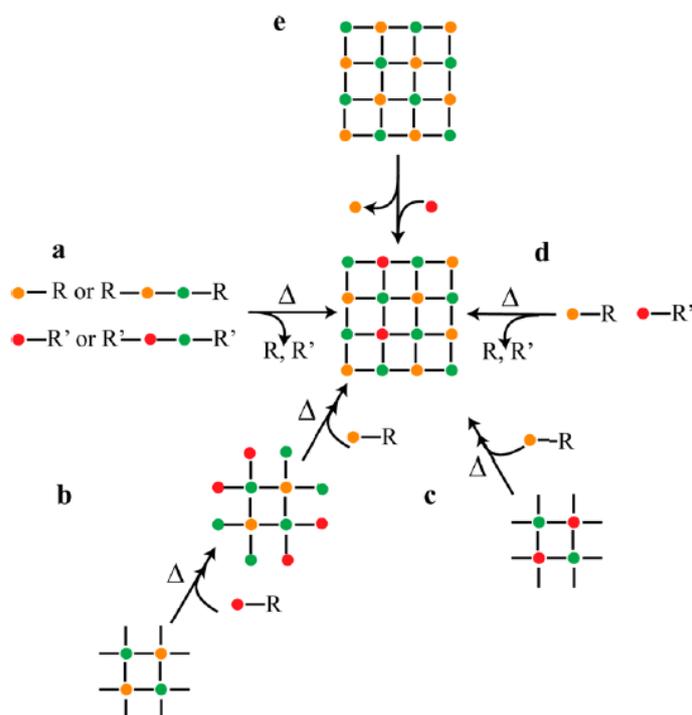
#### I.4.4. Nanocristaux colloïdaux de DMS

La formation de nanocristaux de SC intrinsèques est aujourd'hui bien maîtrisée mais le dopage amène un niveau de complexité supplémentaire à la synthèse colloïdale.

Il s'agit d'intégrer des éléments supplémentaires dans un édifice cristallin homogène. Or, ceux-là ne possèdent pas les mêmes caractéristiques (espace occupé, force de liaison, interactions d'échange) que le réseau qui les accueille.

Buonsanti<sup>27</sup> dénombre quatre stratégies (Figure 11) reposant sur l'équilibre de la réactivité entre nanocristal hôte et précurseur dopant :

- L'utilisation d'une source unique de précurseurs (ou SSP pour « *Single Source Precursors* ») consiste à concevoir des molécules métallo-organiques contenant déjà tous les éléments nécessaires à la croissance des NC. Ces molécules prennent la forme de clusters inorganiques coordonnés à des ligands organiques labiles (figure 11a).
- Le dopage séquentiel consiste à ajouter le dopant à un stade choisi de la formation des NC (nucléation ou croissance). Cette stratégie permet ainsi un relatif contrôle sur la position des dopants par rapport au centre de la particule : le dopage lors de la nucléation permet d'intégrer les dopants au cœur de la particule. Le dopage lors de la croissance adsorbe des dopants à la surface de NC en cours de croissance et ils sont encapsulés par la matière accumulée par-dessus dans le processus de croissance (figure 11b et c).
- Une troisième stratégie repose sur la variation des ligands organiques pour modifier l'affinité du dopant pour l'édifice cristallin et faciliter son intégration. Cette stratégie repose sur la théorie HSAB (figure 11d).
- La dernière méthode de dopage des QD est la diffusion des ions dans le réseau cristallin. Elle se base sur les effets de recuit des matériaux qui est utilisé pour augmenter leur pureté : lorsqu'un matériau contenant des impuretés est chauffé, les impuretés diffusent à l'intérieur voire sont éjectées. Cette possibilité de déplacement des impuretés dans le matériau est exploitée pour le doper (figure 11e).



**Figure 11 : Stratégies de dopages des nanocristaux de semi-conducteurs (tiré de [29]). (a) Précurseur de source unique, (b et c) dopage séquentiel, (d) modification de la force d'interaction métal-ligand et (e) diffusion**

Dans toutes ces stratégies, les nombreux paramètres (température, temps de croissance, séquence, concentrations, type de ligands organiques...) sont optimisés par les équipes qui les utilisent de façon à obtenir les meilleurs résultats. Mais même dans le meilleur des cas, seule une fraction des dopants ajoutés au milieu réactionnel sont effectivement incorporés au NC.

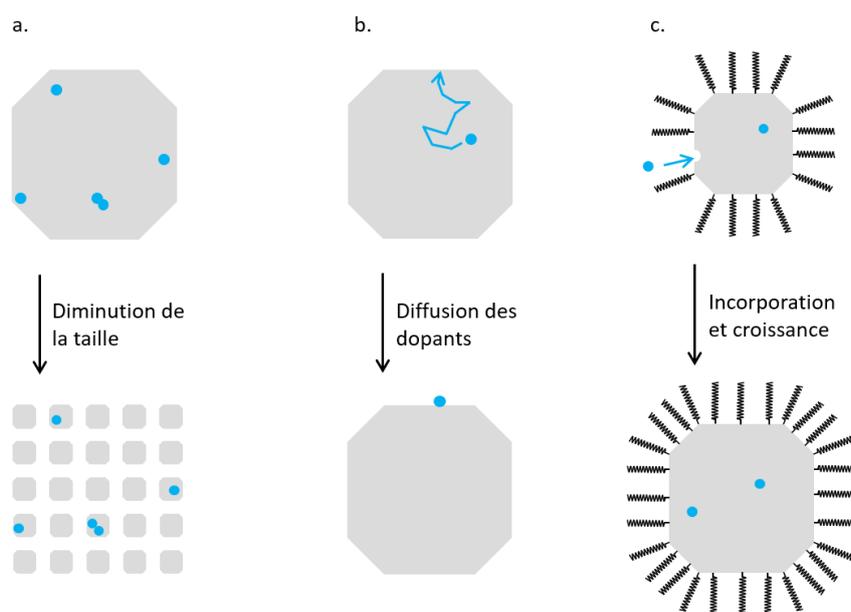
Au-delà de la synthèse, le taux de dopage recherché d'un atome de dopant par particule est extrêmement élevé : un QD de 5 nm est composé de quelques milliers d'atomes. Cela signifie un taux de dopage de  $10^{-19}$  atomes de dopants par  $\text{cm}^{-3}$ . Par comparaison, le taux de dopage typique dans les DMS étendu est de  $10^{-21}$  atomes de dopant par  $\text{cm}^{-3}$  (soit 1 atome toutes les 100 NC !).

Norris<sup>28</sup> distingue trois modèles qui expliquent cette difficulté à introduire, et surtout maintenir, des dopants à l'intérieur des NC.

- Celui de Turnbull<sup>29</sup> s'appuie sur la solubilité des dopants dans le matériau et la statistique pour expliquer leur faible répartition dans les NC (figure 12a).
- Le deuxième modèle repose sur l'argument thermodynamique<sup>30,31</sup> lié aux contraintes stériques et aux différences de forces d'interaction des dopants au sein du réseau. D'après ce modèle, dans leur recherche de stabilité, les dopants diffusent à travers

le matériau avec le temps et la chaleur, et finissent par être éjectés des particules. C'est sur ce modèle que repose la stratégie de dopage par diffusion (figure 12b).

- Enfin, l'aspect cinétique est privilégié par le troisième modèle<sup>32</sup> qui considère qu'en l'absence d'une température suffisante, les dopants restent dans la position dans laquelle ils ont été incorporés. Le dopage séquentiel (figure 12b) repose sur cette idée et dépend de la cinétique d'incorporation des dopants qui est considérée comme lente par rapport à la croissance du NC. D'où la difficulté d'un dopage élevé.



**Figure 12 : Différents modèles expliquant la difficulté de dopage des NC de SC. (a) modèle statistique, (b) modèle thermodynamique et (c) modèle cinétique. (Adapté de [28])**

Ces différents modèles permettent bien de comprendre l'hétérogénéité du dopage des NC et la forte probabilité d'obtenir un nombre élevé de particules non-dopées. Or, la mise en application des propriétés des NC de DMS nécessite un contrôle précis du dopage puisque les particules non-dopées perdent certaines propriétés optiques et magnétiques. Notre objectif étant la formation du polaron magnétique à l'intérieur d'une nanoparticule, il s'agit d'y induire un couplage ferromagnétique entre plusieurs dopants, donc d'atteindre un niveau de dopage encore difficile à atteindre<sup>18</sup> pour des nanoparticules et en particulier via des méthodes classiques.

Une solution imaginée par notre équipe est le dopage, en surface, des NC via l'intégration des éléments dopants à des complexes de coordination. Il s'agit d'apporter des techniques et savoirs-faires de chimie moléculaire à la conception de ces objets.

## I.5 L'alternative au dopage

L'objectif du travail de recherche décrit ici a été de développer une alternative au dopage difficile des quantum dots de semi-conducteurs tout en conservant ses propriétés, optiques (luminescence) et magnétiques (ferromagnétisme).

### I.5.1. Le choix du matériau

Pour le développement d'une nouvelle « voie de dopage », il s'agit de travailler à partir d'un matériau déjà bien connu et caractérisé. Parmi tous les semi-conducteurs dopés qui ont été étudiés, il existe une littérature particulièrement riche au sujet des Arséniures de gallium ou d'indium de la famille des III-V, et des chalcogénures de zinc, cadmium ou mercure, appartenant à la famille des II-VI.

Dans l'exploration des propriétés magnétiques des SC, ils sont généralement dopés au manganèse (pour son spin de  $5/2$ ) et les Mn:GaAs et Mn:InAs (SC de type p) ont permis en particulier d'étudier le couplage sp-d entre les trous apportés par le dopage et le spin des dopants paramagnétique. Mais si l'on en croit Macdonald<sup>5</sup>, en 2005 la plupart des paramètres ont été explorés pour les III-V et ces derniers commencent à montrer leurs limites dans le développement d'un magnétisme applicable à température ambiante. Le Mn (II) reste cependant une des meilleures sources de spin. Dans la présente étude nous nous sommes plutôt attachés à reproduire le couplage établi à partir de porteurs de charge issu de la formation de l'exciton. Nous privilégierons donc les II-VI.

En se basant sur les travaux de Kobak *et al.*<sup>18</sup>, il s'avère que le séléniure de cadmium reste l'un des SC le plus indiqué ainsi qu'un des plus étudié et des mieux caractérisé. Tout d'abord, il s'agit d'un SC dans lequel l'interaction d'échange entre porteurs de charge et dopant a déjà été observée par le passé dans le matériau étendu dopé au Mn (II). Le séléniure de cadmium représente le bon compromis entre un couplage spin-orbite suffisamment faible et une bande interdite de la largeur relativement grande (1,74 eV). En 2014<sup>18</sup>, le CdSe dopé avec un seul atome de manganèse représentait le système ayant le temps de relaxation de spin le plus long de tous les QD à un seul atome de dopant, jusque-là.

De plus, le Mn (II) n'ajoute pas de niveau d'énergie dans la bande interdite, le plus bas étant à 2,2 eV. La bande interdite du CdSe permet, en jouant sur la taille de ses nanoparticules, d'avoir une émission qui couvre tout le spectre du visible. En revanche, puisque la diminution de la taille entraîne un élargissement de la bande interdite, si celle-ci devient supérieure à 2,2 eV, la photoluminescence ne variera plus en continuant de réduire la taille des particules<sup>33</sup>

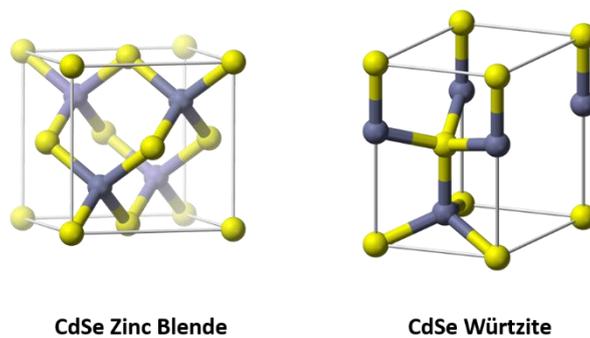
lorsque dopé au manganèse. Pour finir, la synthèse colloïdale des QD de CdSe est l'une des plus développées.

Le manganèse, quant à lui, est à l'origine utilisé comme dopant de semi-conducteurs pour son rôle d'activateur de luminescence (par exemple, le fluorophosphate de calcium co-dopé au manganèse et à l'antimoine<sup>34</sup>) puis, par la suite, pour ses propriétés magnétiques. Mais, malgré sa solubilité élevée dans le matériau étendu (ca. 50%), il s'est révélé très difficile à inclure dans les QD de CdSe par synthèse colloïdale.

La stratégie envisagée dans cette étude doit permettre de créer l'interaction d'échange exciton-Mn sans dopage dans le réseau cristallin. Un autre avantage de cette stratégie est la possibilité de coupler d'autres métaux de transition au QD.

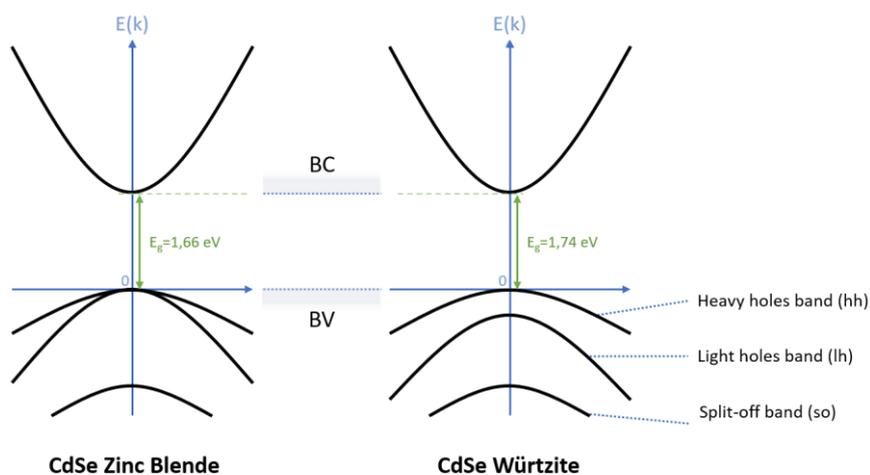
### I.5.2. Le sélénure de cadmium

Le sélénure de cadmium (CdSe) est un matériau semi-conducteur de la famille des II-VI. Sélénium et cadmium sont présents en quantités équivalentes au cœur du cristal mais la surface est majoritairement composée de cadmium. Il existe deux différentes phases cristallines de CdSe : une hexagonale (type würtzite) et une cubique face centrée (type zinc blende) (figure 13).



**Figure 13 : Maille élémentaire des phases zinc blende (cubique face centrée, à gauche) et würtzite (hexagonal, à droite)**

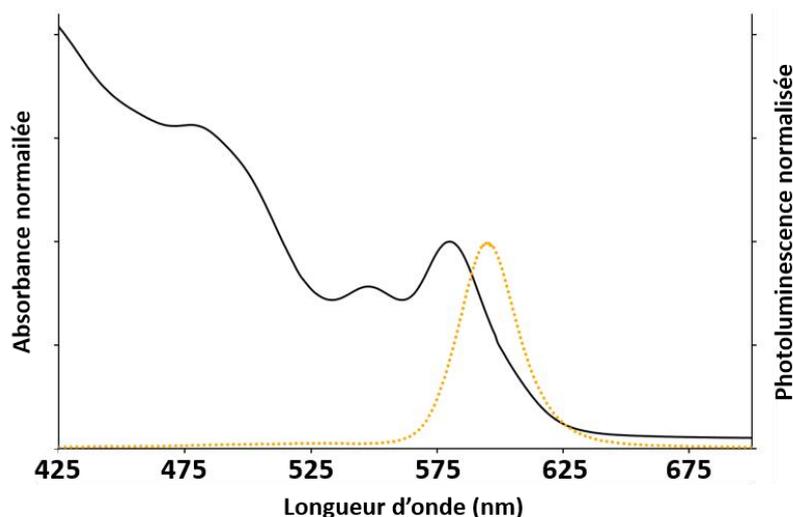
Etant donné leur différence de géométrie, ces deux structures possèdent des diagrammes énergétiques très légèrement différents (figure 14). Pour le matériau étendu, la forme würtzite possède notamment une largeur de bande interdite de 1.74 eV alors que celle de la forme zinc blende est de 1.66 eV. Ces phases cristallines permettent toutes les deux la formation de l'exciton et la présence de propriétés de luminescence.



**Figure 14 : Diagrammes des niveaux d'énergie du CdSe en phase zinc blende (gauche) et würtzite (droite)**

### I.5.3. Propriétés optiques

La formation et la recombinaison radiative de l'exciton sont respectivement à l'origine des propriétés d'absorption et d'émission du CdSe.



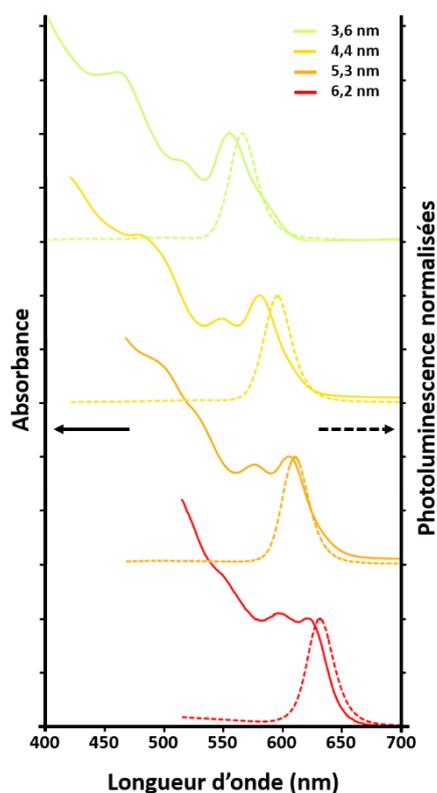
**Figure 15 : Spectres s'absorption (trait plein) et d'émission (pointillés) de quantum dots de CdSe de 4,4 nm de diamètre**

Sur le spectre d'absorption, on retrouve plusieurs signaux correspondant aux différentes transitions possibles entre BV et BC (figure 15). La transition de plus basse en énergie, qui donne le signal à la longueur d'onde la plus élevée, correspond à la transition entre le plus haut niveau de la BV vers le plus bas niveau de la BC. Les autres signaux correspondent à toutes les

transitions possibles entre les niveaux internes des bandes de valence et de conduction. Ces propriétés sont donc directement liées à la largeur de la bande interdite. Le spectre d'émission (orange) montre la bande issue de la recombinaison radiative de l'exciton.

#### a. Effet du confinement

Le confinement quantique augmente la largeur de la bande interdite : on observe un effet hypsochrome de l'absorption et de l'émission lorsque l'on réduit la taille du matériau à l'échelle de la nanoparticule (Figure 16)<sup>35</sup>.



**Figure 16 : Spectres d'absorption et d'émission des Nanoparticules de CdSe de différents diamètres**

#### b. Effet de température

Un autre facteur important de variation des propriétés optique est la température. Lorsque l'on diminue la température du CdSe (300  $\rightarrow$  0K) on observe un effet hypsochrome réversible (bathochrome dans l'autre sens). Cet effet est appelé comportement de Varshni<sup>36</sup> et deux mécanismes contribuent à ce phénomène : une contribution mineure de contraction (ou dilatation) du réseau cristallin et une contribution principale due à la variation de l'interaction

des électrons du réseau. La largeur de bande interdite augmente en diminuant la température (figure 17 b).

Etant donné le peu de différences qu'il existe entre la largeur de la bande interdite de la würtzite et celle de la zinc blende, et le fait que cet aspect n'entre pas dans le cadre de la présente étude, leurs propriétés d'absorption et d'émission seront considérées comme équivalentes dans la suite du manuscrit<sup>35</sup>.

#### **I.5.4. Les propriétés magnétiques et le couplage sp-d**

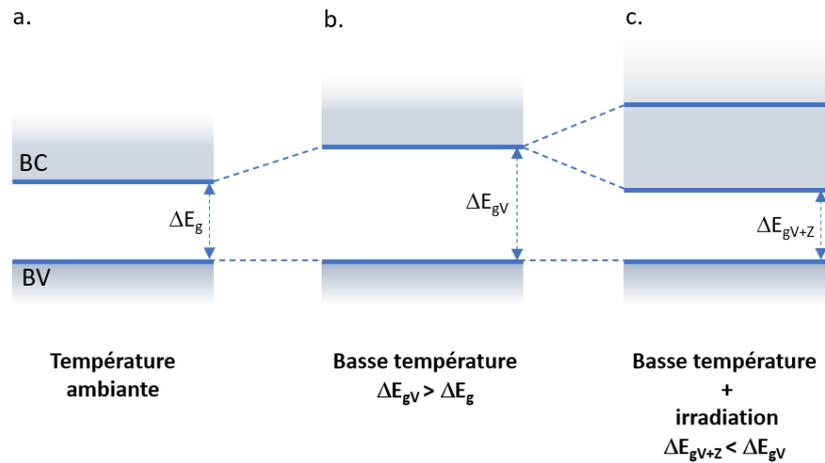
L'interaction entre exciton et ion paramagnétique n'a jamais été observé autrement que par dopage du réseau cristallin et seulement pour quelques systèmes<sup>18</sup>. Dans le CdSe, elle a été détectée après dopage au Mn (II), mais également au Co (II)<sup>37</sup> et au Fe (II)<sup>38</sup>.

En ce qui concerne le manganèse, il s'agit d'un métal de transition  $3d^7$  qui existe à différents degrés d'oxydation. Il représente donc un dopant paramagnétique idéal sous sa forme  $Mn^{2+}$  ( $3d^5$ ).

La présence du spin du Mn (II) permet l'utilisation de la spectroscopie de Résonance Paramagnétique de l'Electron (RPE) pour vérifier la présence de dopants et leur position relative dans la particule<sup>30,39</sup>.

Dopé au manganèse, le CdSe forme un DMS de la famille des  $A^{II}_{1-x}Mn_xB^{VI}$ . L'effet Zeeman géant reste la propriété physique déterminante des DMS. Plusieurs techniques rendent possible son observation :

- La photoluminescence à irradiation continue a permis à Beaulac *et al.* de mettre en évidence l'effet Zeeman géant spontané à basse température pour des QD de CdSe dopés à 4,5% au Mn (II)<sup>40</sup>. Celui-ci va à l'encontre du comportement de Varshni de la photoluminescence en fonction de la température en abaissant un niveau d'énergie. On observe alors un effet bathochrome en abaissant la température (figure 17 c).
- La photoluminescence résolue en temps (TRPL pour *Time-Resolved Photo-Luminescence*) leur a permis l'exploration des cinétiques qui régissent le polaron magnétique (formation/recombinaison de l'exciton, couplage des spins, orientation du polaron).

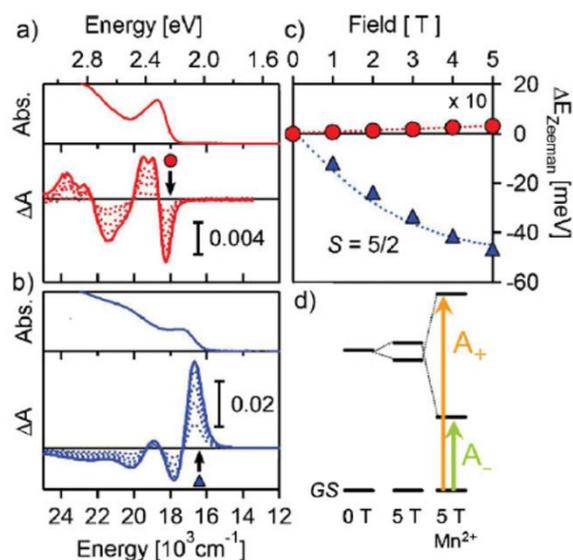


**Figure 17 : Effet à basse température du polaron magnétique sur les propriétés optiques. (b) La baisse de température augmente la largeur de bande interdite (Varshni). (c) Le polaron magnétique photo-induit réduit la largeur de bande interdite via l'Effet Zeeman géant**

- Le dichroïsme circulaire magnétique (MCD pour *Magnetically Polarized Dichroism*) est la technique la plus efficace pour mesurer l'effet Zeeman géant. Elle permet de calculer la différence d'absorption de la lumière polarisée entre un sens de polarisation et son opposé, en présence ou non d'un champ magnétique : l'intensité d'absorption de la lumière polarisée circulairement à gauche ( $A_-$ ) est mesurée, puis celle de la lumière polarisée circulairement à droite ( $A_+$ ) pour la gamme de longueurs d'onde souhaitées. La différence de ces intensités rapportées à l'intensité totale nous donne un profil d'absorption :

$$\Delta A = \frac{A_- - A_+}{A_- + A_+}$$

La variation de ce profil d'absorption en présence d'un champ magnétique extérieur témoigne de la présence d'un couplage sp-d entre exciton et dopants (figure 18 a et b).



**Figure 18 : Spectres d'absorption et de MCD de (a) QD de CdSe non dopés et (b) de QD de CdSe dopé (5% de  $Mn^{2+}$ ). (c) effet Zeeman mesuré à 5K en fonction du champ magnétique extérieur appliqué pour les QD non dopés (rouge) et dopés (bleu). (d) schéma simplifié de l'effet Zeeman. (Adapté de [20])**

- La mesure de MCPL permet également de mesurer l'intensité de l'effet Zeeman géant tel que décrit en I.4.2.

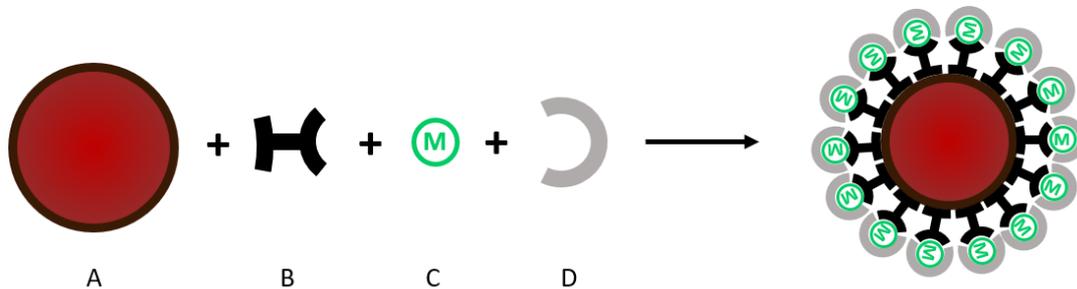
## I.6. Les Nanocristaux Hybrides

Le présent manuscrit décrit le travail d'exploration effectué sur des voies de synthèse d'un système susceptible d'apporter une solution aux limitations du dopage des nanocristaux tout en conservant leurs propriétés. La stratégie envisagée est le design d'une nanoparticule hybride : un nanocristal de CdSe décoré par des complexes de coordination comprenant des éléments paramagnétiques. Il s'agit avant tout d'explorer la chimie qui mène à la conception de tels édifices hybrides. Outre la synthèse chimique, une des problématiques est la reproduction des propriétés magnétiques des DMS et donc, d'établir le couplage sp-d entre le métal au sein des complexes de coordination et le cristal de CdSe.

La synthèse de Quantum Dots Hybride (QDH), capable de rétention d'aimantation à l'échelle de la nanoparticule, représente un potentiel composant de dispositif de stockage et traitement de l'information ultra-rapide, car photo-induit (de l'ordre de la picoseconde). Il s'agit d'une nette avancé sur les dispositifs actuellement utilisés qui sont électro-induit (de l'ordre de la nanoseconde), soit environ 1000 fois moins rapides.

### I.6.1. La composition

Plusieurs structures ont été envisagées pour le design des QDH. Il s'agit d'un système généralement composé de 4 parties ayant chacune un rôle précis (figure 19).



**Figure 19 : Composition du système en 4 parties. (A) la nanoparticule, (B) le ligand pontant, (C) le métal de transition et (D) le ligand terminal**

#### a. le nanocrystal de séléniure de cadmium (A)

Le QD de CdSe est le cœur du système. Il est la source d'excitons et l'origine des propriétés optiques. La maîtrise précise de sa taille permet un contrôle fin des niveaux d'énergie impliqués dans ces propriétés. Le  $R_B$  de l'exciton et la zone du polaron magnétique étant limités dans l'espace, il est également important de garder la taille de la particule dans ces dimensions.

La synthèse de référence est tirée du protocole de Murray, Norris et Bawendi de 1993 : une solution de phosphine de sélénium dégazée est injectée rapidement à chaud (environ 300°C) dans un milieu contenant un carboxylate de cadmium également dégazé. Le milieu est maintenu sous agitation à chaud et sous atmosphère inerte, après injection le temps nécessaire à la croissance de nanocristaux du diamètre souhaité, puis quenché à l'azote liquide pour arrêter la réaction de façon nette. Le milieu est ensuite traité à température ambiante par une succession de précipitations et redispersions pour éliminer les surfactants en excès et ne récupérer que les particules en suspension dans un solvant apolaire (toluène ou chloroforme).

#### b. le ligand pontant (B)

Le ligand pontant sert de lien entre la particule et le métal paramagnétique. C'est lui qui assure l'ancrage autant que la communication entre eux. Pour cela, il doit satisfaire à plusieurs critères :

- L'ancrage à la particule : Le ligand pontant doit comporter un ou plusieurs groupements ayant une affinité pour le cadmium de surface (thiols, acides carboxyliques, ...). Cependant, il est important qu'il n'ajoute pas de niveaux d'énergie intermédiaires dans la bande interdite (niveaux orbitaux, création défauts de surface) qui offriraient des voies de relaxation non-radiative à l'exciton, ne laissant pas le temps au couplage de spins d'avoir lieu en métal de transition et exciton.
- L'ancrage au métal : Il doit également comporter des groupements capables de se coordonner au métal de transition (amine(s), acide carboxyliques, alcools, ...) et faire partie du complexe tout en maintenant son paramagnétisme. Il constitue donc un ligand à part entière de la sphère de coordination du métal.
- La communication particule-métal : puisque la formation du polaron magnétique est l'objet d'étude qui motive la création de ce système, il est indispensable de pouvoir coupler les spins de l'exciton et celui du métal. La portée du polaron étant limitée, il est nécessaire que le ligand pontant permette de maintenir ou de créer ce couplage entre exciton et métal paramagnétique. Il ne peut donc pas éloigner le métal de la particule ou empêcher le couplage de spin.

#### **c. le métal de transition (C)**

C'est la source du spin que l'on cherche à coupler au spin de l'exciton. Il est donc nécessairement paramagnétique et plus son spin sera élevé, plus l'aimantation globale retenue pour une particule décorée sera forte. Il sera ainsi plus facile de mesurer une aimantation et un effet de polaron magnétique.

Un second critère de choix du métal de transition est la stabilité vis-à-vis de l'oxydoréduction. En effet, les nanoparticules de CdSe sont susceptibles de catalyser des réactions d'oxydation ou de réduction. Le métal doit donc être suffisamment stable pour conserver son degré d'oxydation lorsqu'il est à la surface de la particule.

#### **d. le ligand terminal (D)**

Il s'agit de la dernière « couche » du système. Il est composé d'une ou plusieurs molécules organiques qui vont compléter la sphère de coordination du métal de transition associé à la particule. Il sert donc à la stabilisation du métal mais également à la dispersibilité du système complet puisqu'il est à l'interface avec le solvant. Il est ainsi déterminant dans la

stabilité colloïdale des QDH et dans le type de solvant dans lequel il sera possible de les disperser.

Les QDH sont destinés à être incorporés à divers dispositifs dans le cadre de la spintronique/photonique de spin. Il est donc fortement probable qu'ils soient déposés sur surface auquel cas, la nature chimique du ligand terminal sera également déterminante puisqu'il sera alors à l'interface avec la surface greffée.

## I.6.2. L'assemblage

Après le choix et la synthèse des différents composants, la difficulté réside dans leur assemblage et dans l'équilibrage des paramètres entrant en jeu. L'objectif restant le développement de voies de synthèse des QDH via des techniques de chimie tout en gardant les propriétés physico-chimiques recherchées.

### a. l'ordre d'assemblage

Tout d'abord, plusieurs séquences sont envisageables pour l'assemblage du système et deux d'entre elles ont été retenues (figure 20).

La stratégie descendante prévoit l'assemblage des composants séparément de la surface de la nanoparticule : cela consiste à concevoir un complexe comprenant le ligand pontant qui sera greffé ensuite entier à sa surface (A + BCD). La seconde stratégie est une stratégie « intermédiaire » dans laquelle la surface des NC est recouverte de ligand pontant sur lequel on rajoute le métal portant déjà le ligand extérieur et des ligands labiles (AB + CD). Ces derniers seront donc remplacés par le ligand pontant lors de la complétion du système.

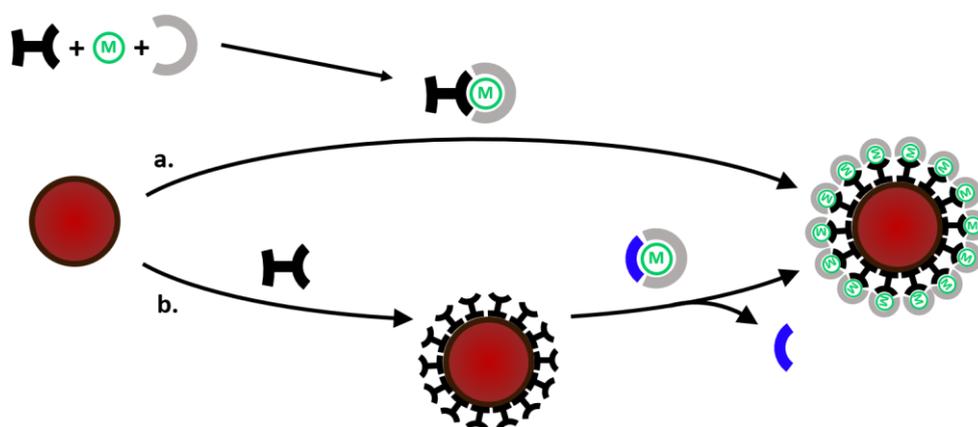


Figure 20 : Assemblage du système : Stratégie (a) descendante en une étape et (b) intermédiaire en deux étapes

Des résultats encourageants ont été obtenus lors d'études préliminaires, effectuées par Estelle Glais et Julien Smith en stage de Master au laboratoire, avec ces stratégies.

### **b. la stabilité**

Puisqu'il s'agit du développement d'un nouveau type de matériau, il est indispensable d'envisager le fait que ses propriétés soient exploitées. Cela nécessite qu'il soit stable dans le temps et conserve ses propriétés dans un maximum de conditions, à commencer par les conditions normales de pression, température et lumière.

Ceci implique, évidemment la robustesse de structure mais également la conservation des propriétés photoluminescence qui sont nécessaires à la formation de l'exciton. Il est donc important de sauvegarder la photoluminescence tout au long de l'assemblage du système.

La stabilité physico-chimique, et en particulier la dispersion colloïdale des particules, est également une caractéristique très importante du système. Perdre la stabilité colloïdale revient à permettre l'agglomération des particules et à lever le confinement quantique.

Un dernier paramètre qui doit être gardé à l'esprit est la stabilité vis-à-vis de l'oxydoréduction. Elle permet de garantir la stabilité électronique qui est indispensable pour conserver les spins impliqués dans le polaron magnétique.

## **I.6.3. La caractérisation**

Le système étudié est complexe et combine plusieurs domaines de recherches, allant des matériaux et nanoparticules aux colloïdes en passant par la chimie de coordination, la photo-physique et le magnétisme. Cela rend délicat l'utilisation de certaines méthodes de caractérisation.

La liaison à la particule et la présence de spin rendent, par exemple, difficile la caractérisation de la surface de la particule par RMN. Même si plusieurs études<sup>44,45</sup> ont été menées sur l'utilisation cet outil avec pour objectif de l'adapter à la caractérisation des QD de CdSe colloïdaux. Les spectres se révèlent complexes et avares d'informations formelles. Les principales méthodes de caractérisation qui sont exploitées dans cette étude, comme dans la littérature, sont la spectroscopie d'absorption UV-visible, la spectroscopie d'émission fluorescente (photoluminescence) et l'imagerie de Microscopie Electronique en Transmission (MET).

### a. spectroscopie d'absorption

En observant le spectre d'absorption de NC de CdSe, il est possible d'obtenir plusieurs informations, en particulier grâce au pic excitonique qui est le pic le plus faible en énergie :

- D'après la formule empirique de Peng<sup>46</sup>, la longueur d'onde du pic excitonique permet d'obtenir une estimation du diamètre des particules une fois synthétisées. Puisque celui-ci conditionne directement le degré de confinement de l'exciton, il est directement lié aux propriétés d'absorption des particules. La formule est la suivante :

$$D = (1,6122 \times 10^{-9})\lambda^4 - (2,6575 \times 10^{-6})\lambda^3 + (1,6242 \times 10^{-3})\lambda^2 - (0,4277)\lambda + (41,57)$$

où  $D$  représente le diamètre des particule (en nm) et  $\lambda$  la longueur d'onde du pic excitonique (en nm).

- L'intensité du pic excitonique permet aussi de déterminer la concentration en particules de CdSe via le calcul de leur coefficient d'extinction molaire suivant la formule empirique suivante :

$$\varepsilon = 5857(D)^{2,65}$$

où  $\varepsilon$  est le coefficient d'extinction molaire des particules (en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) et  $D$ , le diamètre des particules calculé précédemment. La concentration peut ensuite être calculée à partir de la valeur  $\varepsilon$  et de l'équation de Beer-Lambert-Bouguer :

$$A = \varepsilon lC$$

où  $A$  représente l'intensité d'absorbance (sans unité),  $l$  la longueur du trajet parcouru par la lumière dans la suspension de NC (en cm) et  $C$  la concentration molaire en nanoparticules (en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

- Enfin, la largeur du pic excitonique à mi-hauteur permet également une estimation qualitative de la dispersion de tailles des nanoparticules : plus la largeur de pic à mi-hauteur est faible, plus le nombre de populations de différentes tailles en suspension est faible. Son utilisation quantitative est cependant compliquée par le fait que ce pic se trouve dans une zone complexe du spectre.

Le suivi par spectroscopie d'absorption de l'assemblage du système permet de vérifier l'intégrité de la particule (modification de la taille et agrégation) et l'effet de la modification de sa surface sur les transitions électroniques ayant lieu, et donc sur la modification, ou non, des niveaux d'énergies.

Elle est également utilisée sur les complexes de coordination greffés afin de s'assurer que leur domaine d'absorption ne correspond pas au domaine d'émission des NC et éviter le phénomène de FRET.

#### **b. spectroscopie d'émissions**

Outre la présence et l'intensité relative de la luminescence, le spectre d'émission des NC permet d'obtenir des informations qui complètent la caractérisation par absorbance :

- La largeur à mi-hauteur du pic d'émission permet de confirmer la variété des populations de tailles de NC.
- La présence de petits pics dans les plus hautes énergies permet d'identifier la présence en suspension de résidus de synthèse tels des clusters, des monomères et des très petites particules.
- La présence de bandes larges dans les basses énergies du spectre traduit l'existence de défauts à la surface des QD.

La mesure de l'émission permet également de compléter les observations de modifications du système déjà observées par spectroscopie d'absorption. Elle permet également de vérifier la conservation de la photoluminescence et les éventuels effets dus aux modifications faites à la surface des particules.

Réalisée à basse température, la mesure de la photoluminescence doit permettre d'observer l'effet Zeeman géant du au polaron magnétique.

#### **c. Microscopie Electronique à Transmission**

La MET permet de confirmer la valeur de diamètre déterminé par calcul et d'avoir un aperçu précis de la dispersion de tailles des NC dans l'échantillon à chaque étape de synthèse. Il est également possible d'avoir un aperçu de la forme et de la cristallinité des particules et d'observer leur agglomération le cas échéant.

#### **d. autres caractérisations**

En compléments de ces caractérisations « de routine », d'autres techniques analyses plus ponctuelles sont également appliquées :

- La spectroscopie infra-rouge (IR) est utilisée pour l'identification ou la confirmation de la présence de groupements ayant une signature caractéristique dans la gamme de cette spectroscopie.
- La spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP) permet la quantification des éléments lourds qui compose le système. Elle apporte des informations concernant les proportions relatives du cadmium, du sélénium et des métaux de transition.
- La spectroscopie par Résonance Paramagnétique de l'Electron (RPE) est utilisée pour l'identification des spins électroniques présents dans les échantillons mesurés. Elle permet notamment d'observer la présence de métaux paramagnétiques à la surface des NC après greffage. Cette technique présente l'intérêt d'apporter des informations sur l'environnement dans lequel se trouve le spin électronique mesuré et sur ses couplages.

Pour étudier les propriétés des systèmes finis, des mesures de d'absorption transitoire et de photoluminescence résolue en temps seront effectuées afin de caractériser les dynamiques ultrarapides d'absorption et d'émission. Ces mesures sont rendues possibles par un partenariat établi avec Eric Freysz et Jean Oberlé, du Laboratoire Onde et Matière d'Aquitaine, à Bordeaux.

Le présent manuscrit décrit la synthèse des nanocristaux de CdSe à la surface desquels sont greffés des complexes de coordination contenant des métaux de transition en vue de former un polaron magnétique. Dans un premier temps, seront décrites l'étude et le développement de la synthèse qualitative des quantum dots de CdSe. Nous aborderons ensuite la modification de sa surface avec la mise en place de différents ligands pontant. Puis nous conclurons avec l'étude de systèmes finis comprenant les complexes de coordination complets.

## Références bibliographiques :

- (1) Seebeck, T. J.; Oettingen, A. v (Arthur). *Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz, 1822-1823. Hrsg. von A.J. v. Oettingen; Leipzig W. Engelmann, 1895.*
- (2) Michael Faraday. XX. Experimental Researches in Electricity.— Fourth Series. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **1833**, 123, 507–522. <https://doi.org/10.1098/rstl.1833.0022>.
- (3) Alexandre Edmond Becquerel. Memoire Sur Les Effects d'Electriques Produits Sous l'Influence Des Rayons Solaires. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* **1839**, 9, 561–567.
- (4) Wilson, A. H.; Wilson. *Semi-Conductors and Metals: An Introduction to the Electron Theory of Metals*; Cambridge University Press, 2011.
- (5) MacDonald, A. H.; Schiffer, P.; Samarth, N. Ferromagnetic Semiconductors: Moving beyond (Ga,Mn)As. *Nat. Mater.* **2005**, 4 (3), 195–202. <https://doi.org/10.1038/nmat1325>.
- (6) Munekata, H.; Ohno, H.; von Molnar, S.; Segmüller, A.; Chang, L. L.; Esaki, L. Diluted Magnetic III-V Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 63 (17), 1849–1852. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.63.1849>.
- (7) Ohno, H.; Munekata, H.; Penney, T.; von Molnár, S.; Chang, L. L. Magnetotransport Properties of  $p$ -Type (In,Mn)As Diluted Magnetic III-V Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68 (17), 2664–2667. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.2664>.
- (8) Ohno, H.; Shen, A.; Matsukura, F.; Oiwa, A.; Endo, A.; Katsumoto, S.; Iye, Y. (Ga,Mn)As: A New Diluted Magnetic Semiconductor Based on GaAs. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69 (3), 363–365. <https://doi.org/10.1063/1.118061>.
- (9) Kasuya, T.; Yanase, A. Anomalous Transport Phenomena in Eu-Chalcogenide Alloys. *Rev. Mod. Phys.* **1968**, 40 (4), 684–696. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.40.684>.
- (10) Kasuya, T.; Yanase, A.; Takeda, T. Stability Condition for the Paramagnetic Polaron in a Magnetic Semiconductor. *Solid State Commun.* **1970**, 8 (19), 1543–1546. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(70\)90604-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(70)90604-6).
- (11) Krivoglaz, M. A.; Trushchenko, A. A. Current Carriers in Ferromagnetic Semiconductors in the Case of Strong Interaction. *Sov. Phys. Solid State* **1970**, 11, 2531.

(12) *Magneto-Optics*; Sugano, S., Kojima, N., Eds.; Cardona, M., Fulde, P., von Klitzing, K., Queisser, H.-J., Merlin, R., Störmer, H., Series Eds.; Springer Series in Solid-State Sciences; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2000; Vol. 128. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04143-7>.

(13) Oka, Y.; Shen, J.; Takabayashi, K.; Takahashi, N.; Mitsu, H.; Souma, I.; Pittini, R. Dynamics of Excitonic Magnetic Polarons in Nanostructure Diluted Magnetic Semiconductors. *J. Lumin.* **1999**, *83–84*, 83–89. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(99\)00078-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00078-2).

(14) Fernández-Rossier, J.; Aguado, R. Mn-Doped II-VI Quantum Dots: Artificial Molecular Magnets. *Phys. Status Solidi C* **2006**, *3* (11), 3734–3739. <https://doi.org/10.1002/pssc.200671504>.

(15) Pokropivny, V. V.; Skorokhod, V. V. New Dimensionality Classifications of Nanostructures. *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **2008**, *40* (7), 2521–2525. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2007.11.023>.

(16) Roduner, E. Size Matters: Why Nanomaterials Are Different. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35* (7), 583. <https://doi.org/10.1039/b502142c>.

(17) Goryca, M.; Kazimierczuk, T.; Nawrocki, M.; Golnik, A.; Gaj, J. A.; Kossacki, P.; Wojnar, P.; Karczewski, G. Optical Manipulation of a Single Mn Spin in a CdTe-Based Quantum Dot. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103* (8), 087401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.087401>.

(18) Kobak, J.; Smoleński, T.; Goryca, M.; Papaj, M.; Gietka, K.; Bogucki, A.; Koperski, M.; Rousset, J.-G.; Suffczyński, J.; Janik, E.; Nawrocki, M.; Golnik, A.; Kossacki, P.; Pacuski, W. Designing Quantum Dots for Solotronics. *Nat. Commun.* **2014**, *5* (1), 3191. <https://doi.org/10.1038/ncomms4191>.

(19) Beaulac, R.; Archer, P. I.; Ochsenein, S. T.; Gamelin, D. R. Mn<sup>2+</sup>-Doped CdSe Quantum Dots: New Inorganic Materials for Spin-Electronics and Spin-Photonics. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18* (24), 3873–3891. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801016>.

(20) Steigerwald, M. L.; Brus, L. E. Semiconductor Crystallites: A Class of Large Molecules. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23* (6), 183–188. <https://doi.org/10.1021/ar00174a003>.

(21) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = Sulfur, Selenium, Tellurium) Semiconductor Nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (19), 8706–8715. <https://doi.org/10.1021/ja00072a025>.

(22) Yu, W. W.; Peng, X. Formation of High-Quality CdS and Other II ± VI Semiconductor Nanocrystals in Noncoordinating Solvents: Tunable Reactivity of Monomers\*. *4*.

(23) Qu, L.; Peng, X. Control of Photoluminescence Properties of CdSe Nanocrystals in Growth. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (9), 2049–2055. <https://doi.org/10.1021/ja017002j>.

(24) Liu, H.; Owen, J. S.; Alivisatos, A. P. Mechanistic Study of Precursor Evolution in Colloidal Group II–VI Semiconductor Nanocrystal Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (2), 305–312. <https://doi.org/10.1021/ja0656696>.

(25) Yin, Y.; Alivisatos, A. P. Colloidal Nanocrystal Synthesis and the Organic–Inorganic Interface. *Nature* **2005**, *437* (7059), 664–670. <https://doi.org/10.1038/nature04165>.

(26) Owen, J.; Brus, L. Chemical Synthesis and Luminescence Applications of Colloidal Semiconductor Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (32), 10939–10943. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05267>.

(27) Buonsanti, R.; Milliron, D. J. Chemistry of Doped Colloidal Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (8), 1305–1317. <https://doi.org/10.1021/cm304104m>.

(28) Norris, D. J.; Efros, A. L.; Erwin, S. C. Doped Nanocrystals. *Science* **2008**, *319* (5871), 1776–1779. <https://doi.org/10.1126/science.1143802>.

(29) Turnbull, D. Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals. *J. Appl. Phys.* **1950**, *21* (10), 1022–1028. <https://doi.org/10.1063/1.1699435>.

(30) Mikulec, F. V.; Kuno, M.; Bennati, M.; Hall, D. A.; Griffin, R. G.; Bawendi, M. G. Organometallic Synthesis and Spectroscopic Characterization of Manganese-Doped CdSe Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (11), 2532–2540. <https://doi.org/10.1021/ja991249n>.

(31) Dalpian, G. M.; Chelikowsky, J. R. Self-Purification in Semiconductor Nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96* (22), 226802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.226802>.

(32) Erwin, S. C.; Zu, L.; Haftel, M. I.; Efros, A. L.; Kennedy, T. A.; Norris, D. J. Doping Semiconductor Nanocrystals. *Nature* **2005**, *436* (7047), 91–94. <https://doi.org/10.1038/nature03832>.

(33) Beaulac, R.; Archer, P. I.; Liu, X.; Lee, S.; Salley, G. M.; Dobrowolska, M.; Furdyna, J. K.; Gamelin, D. R. Spin-Polarizable Excitonic Luminescence in Colloidal Mn<sup>2+</sup>-Doped CdSe Quantum Dots. *Nano Lett.* **2008**, *8* (4), 1197–1201. <https://doi.org/10.1021/nl080195p>.

- (34) Blasse, G.; Grabmaier, B. C. *Luminescent Materials*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1994. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1>.
- (35) Zorman, B.; Ramakrishna, M. V.; Friesner, R. A. Quantum Confinement Effects in CdSe Quantum Dots. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (19), 7649–7653. <https://doi.org/10.1021/j100019a052>.
- (36) Varshni, Y. P. Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors. *physica* **1967**, *34* (1), 149–154.
- (37) Hanif, K. M.; Meulenberg, R. W.; Strouse, G. F. Magnetic Ordering in Doped Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Se Diluted Magnetic Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (38), 11495–11502.
- (38) Twardowski, A.; Pakula, K.; Arciszewska, M.; Mycielski, A. Magnetospectroscopy of Free Exciton in CdFeSe Semimagnetic Semiconductor. *Solid State Commun.* **1990**, *73* (9), 601–606. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(90\)90247-9](https://doi.org/10.1016/0038-1098(90)90247-9).
- (39) Archer, P. I.; Santangelo, S. A.; Gamelin, D. R. Direct Observation of Sp-d Exchange Interactions in Colloidal Mn<sup>2+</sup>- and Co<sup>2+</sup>-Doped CdSe Quantum Dots. *Nano Lett.* **2007**, *7* (4), 1037–1043. <https://doi.org/10.1021/nl0702362>.
- (40) Beaulac, R.; Schneider, L.; Archer, P. I.; Bacher, G.; Gamelin, D. R. Light-Induced Spontaneous Magnetization in Doped Colloidal Quantum Dots. *Sci. New Ser.* **2009**, *325* (5943), 973–976.
- (41) LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (11), 4847–4854. <https://doi.org/10.1021/ja01167a001>.
- (42) Drijvers, E.; De Roo, J.; Martins, J. C.; Infante, I.; Hens, Z. Ligand Displacement Exposes Binding Site Heterogeneity on CdSe Nanocrystal Surfaces. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (3), 1178–1186. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b05362>.
- (43) Houtepen, A. J.; Hens, Z.; Owen, J. S.; Infante, I. On the Origin of Surface Traps in Colloidal II–VI Semiconductor Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (2), 752–761. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04648>.
- (44) De Roo, J.; Yazdani, N.; Drijvers, E.; Lauria, A.; Maes, J.; Owen, J. S.; Van Driessche, I.; Niederberger, M.; Wood, V.; Martins, J. C.; Infante, I.; Hens, Z. Probing Solvent–Ligand Interactions in Colloidal Nanocrystals by the NMR Line Broadening. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (15), 5485–5492. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02523>.

(45) Hens, Z.; Martins, J. C. A Solution NMR Toolbox for Characterizing the Surface Chemistry of Colloidal Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (8), 1211–1221. <https://doi.org/10.1021/cm303361s>.

(46) Yu, W. W.; Qu, L.; Guo, W.; Peng, X. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (14), 2854–2860. <https://doi.org/10.1021/cm034081k>.

# **Chapitre II : Les nanocristaux de CdSe**

## Chapitre II

### Les nanocristaux de CdSe

#### II.1. Introduction : un défi synthétique difficile à relever.

Comme décrit au premier chapitre, dans les nanoparticules hybrides visées, la surface des quantum dots utilisés sera le support de complexes de coordination. Une synergie des propriétés électroniques des complexes et des QDs est attendue et se manifesterait donc par une modulation des propriétés optiques des QDs une fois sous forme hybride. Cependant, il est raisonnable de penser que ces modulations ne seront que de faible intensité. En effet, pour des QDs de CdSe dopés avec des ions Mn(II), il est nécessaire d'effectuer les mesures des propriétés optiques aux températures cryogéniques pour amplifier et ainsi détecter ces modulations<sup>1</sup>.

Cela conduit au défi suivant : produire de façon reproductible des lots de QDs le plus monodisperses possible et dans les plus grandes quantités possibles. La monodispersité est un critère crucial dans ce travail : plus la dispersité est élevée, plus les spectres d'absorption et d'émission des nanoparticules sont larges ce qui rend plus difficile la détection de petits changements dans ces spectres. La quantité de nanoparticules produite à chaque synthèse est également importante puisque pour obtenir un hybride, plusieurs étapes de synthèse sont nécessaires ; ce qui conduit à une perte de matière à chaque étape selon le rendement des réactions mises en jeu.

La littérature traitant de la synthèse de nanocristaux de CdSe de structure würtzite (hexagonale) est pléthorique au point de faire partie des techniques enseignées en travaux pratiques.<sup>2</sup> On distingue deux types de synthèses : dans des solvants à haut point d'ébullition comme l'octadécène<sup>2</sup> (ODE), et des synthèses sans solvant, en utilisant les ligands destinés à couvrir la surface des QDs comme milieu réactionnel. La synthèse dans l'octadécène avait été effectuée avec succès au laboratoire avant le début de cette thèse mais on pouvait remarquer sur les clichés MET qu'il était difficile de se débarrasser totalement du solvant après la synthèse, ce qui rendait les images de moindre qualité. Les méthodes sans solvant de Peng<sup>3</sup> ou Bawendi<sup>4</sup> avaient donc été sélectionnées comme point de départ de tout le projet ANR dans lequel s'inscrit la thèse.

L'objet de ce chapitre est de déterminer quelles sont les conditions de synthèse les plus cruciales à contrôler (température, conditions de nucléation, temps de croissance et purification

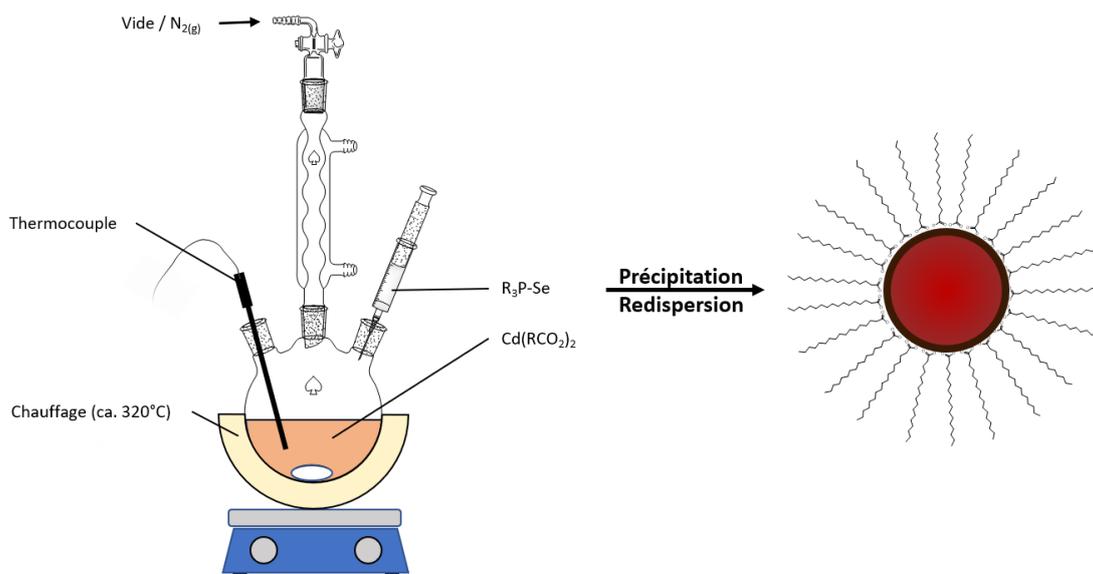
des nanocristaux) afin de définir la qualité et la quantité optimales des nanocristaux qu'il est possible d'atteindre dans l'optique de l'ancrage de complexes à leur surface.

Par la méthode de Peng, on obtient des nanocristaux couverts d'un mélange d'au moins cinq ligands différents qui assurent la protection de la surface des particules et leur dispersibilité dans les solvants apolaires usuels. L'apparente simplicité de cette méthode de synthèse nous a conduit à l'utiliser pour la préparation des 27 premiers lots de nanoparticules. Cependant, lors des étapes de fonctionnalisation de ces QDs, des problèmes de reproductibilité difficiles à interpréter nous ont conduit à considérer les nanocristaux de CdSe dans la structure cubique (blende) qui eux, ne présentent en surface qu'un seul type de carboxylates. Il pourrait en effet être raisonnable d'employer ce deuxième type de nanocristaux afin de limiter les réactions secondaires lors des fonctionnalisations de surface. Nous n'avons synthétisé ces nanocristaux qu'à la fin de la thèse, sur 6 lots. Leur synthèse sera abordée à la fin de ce chapitre.

## **II.2. Les nanocristaux de structure würtzite.**

### **II.2.1. Une synthèse de type « hot injection »**

La synthèse de référence est tirée du protocole de Peng<sup>5</sup> : une solution de trioctylphosphine de sélénium (TOPSe) dans la di-N-octylamine (DNOA) dégazée est injectée rapidement, dans un milieu à chaud (environ 320°C), contenant un carboxylate (oléate ou stéarate) de cadmium, de l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) et de l'hexadécylamine (HDA) également dégazés. Le carboxylate de cadmium est formé à 160°C *in situ* par dissolution d'oxyde de cadmium dans l'acide carboxylique fondu. Le milieu est maintenu sous agitation à chaud et sous atmosphère inerte après injection le temps nécessaire à la croissance de nanocristaux du diamètre souhaité. La réaction est stoppée par refroidissement rapide. A température ambiante, le mélange est traité par une succession de précipitations et redispersions pour éliminer les réactifs en excès et ne récupérer que les particules en suspension dans un solvant apolaire (toluène, alcanes ou chloroforme) (figure 1).

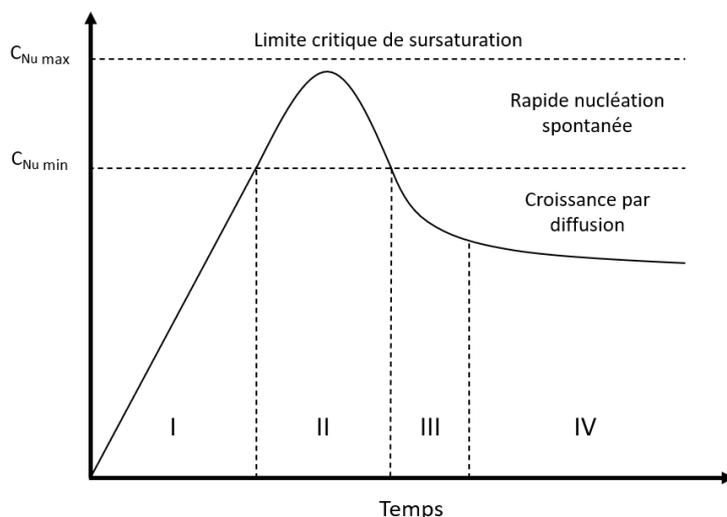


**Figure 1 : Montage expérimental de synthèse des QDs de CdSe de structure würtzite**

Les particules ainsi obtenues en suspension colloïdale ont leur surface recouverte de ligands coordonnés à la couche extérieure du cristal composée très majoritairement de cadmium.

Ce protocole permet l'obtention de nanoparticules ayant une grande pureté cristalline tout en contrôlant leur taille et la distribution de tailles en suspension. Cette maîtrise repose sur le processus de formation des particules décrit par le modèle de LaMer et Dinegar.<sup>6</sup> Celui-ci comporte 4 étapes (figure 2) :

- La pré-nucléation (I) est la phase durant laquelle la concentration en Cd et Se augmente violemment, ce qui provoque la formation rapide de monomères.
- Une fois la concentration en monomère minimum ( $C_{Nu\ min}$ ) atteinte, commence la phase de nucléation (II). Les monomères se regroupent pour former des nucléi jusqu'à atteindre la concentration de sursaturation ( $C_{Nu\ max}$ ). Une fois la limite critique de sursaturation atteinte, il ne peut plus se former de nucléi.
- La troisième phase est la phase de croissance rapide (III) par agglomération des monomères sur les nucléi. Elle permet de s'éloigner de la limite critique de sursaturation et d'entretenir le processus.
- La dernière phase, qu'il s'agit d'éviter, est la phase de croissance lente par mûrissement d'Ostwald (IV). En effet, durant cette phase, la concentration en monomère est très faible et les particules les plus grosses vont continuer de croître au détriment des plus petites. On observe donc l'apparition de plusieurs populations en taille.



**Figure 2 : Modèle de LaMer et Dinegar décrivant le processus de formation des nanoparticules**

## II.2.2. Reproductibilité et quantités synthétisées

### a. Optimisation des quantités synthétisées

Afin de produire des lots de QDs dans les plus grandes quantités possibles, nous avons commencé par déterminer les quantités maximales de réactifs utilisables avec ce mode opératoire et ce montage expérimental.

Le protocole initial<sup>5</sup> indique une quantité de 79 mg ( $1.10^{-3}$  mol) de sélénium pour 12,7 mg ( $1.10^{-4}$  mol) d'oxyde de cadmium. Nous avons multiplié les quantités par 16. A l'issue de la réaction, les spectres d'absorption et d'émission des produits obtenus montrent un élargissement voire un dédoublement des signaux, ce qui indique une très mauvaise dispersion en taille des particules. Ceci est facile à expliquer par le fait que si on augmente trop le volume de la solution de TOPSe injectée, l'injection dure trop longtemps (jusqu'à 15 secondes) et la fin de l'étape de nucléation a lieu alors que les premiers nucléi formés ont déjà commencé à croître. De plus, l'injection d'un grand volume de solution de TOPSe à température ambiante dans la solution de carboxylate de cadmium à 320°C fait chuter la température, ce qui modifie la cinétique de croissance.

Notre choix des quantités maximales de réactifs utilisés a donc été arrêté à

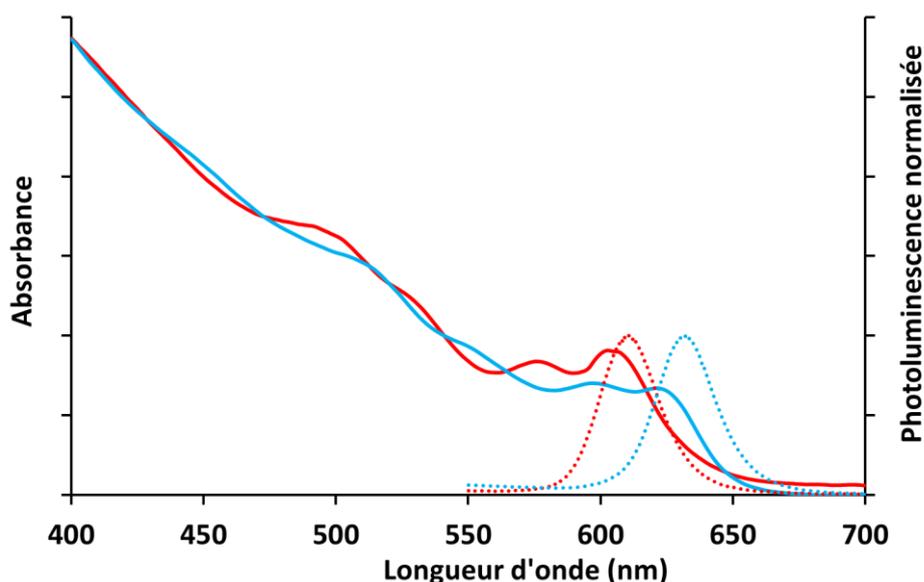
- 333 mg de Se dans 2,3 mL de TOP et 8,5 mL de DNOA
- 53 mg de CdO dans 455 mg d'acide stéarique, 7,76 g de TOPO et 7,76 g d'HDA

Ces quantités correspondent à 4 fois les quantités de la publication de référence. Après purification, les particules sont dispersées dans 30 à 40 mL de solvant. L'intensité mesurée sur

le spectre d'absorption<sup>3</sup> nous permet de déduire que nous obtenons des concentrations comprises entre  $5.10^{-6}$  et  $5.10^{-5}$  moles de particules par litre.

**b. Reproductibilité des synthèses.**

Nous prenons ici deux exemples de synthèses réalisées avec les quantités de matière données ci-dessus. L'injection est réalisée à 320°C et le temps de croissance est de 4 minutes pour les deux. Les spectres d'absorption et d'émission des deux échantillons sont donnés figure 3 et les valeurs qui en sont tirées sont récapitulées dans le tableau 1.



**Figure 3 : Spectres d'émission (traits pleins) et d'émissions (pointillés) obtenus après synthèse de QD obtenus dans les mêmes conditions**

Longueur d'onde du pic excitonique d'absorption (en nm)	Longueur d'onde du pic d'émission (en nm)	Largeur à mi-hauteur du pic d'émission (en nm)	Diamètre des QD (en nm)
605	610	26	5,3
623	631	27	6,2

**Tableau 1 : Valeurs des spectres d'absorption et d'émission des QDs présentés en figure 3.**

Les longueurs d'onde caractéristiques des spectres indiquent la taille des particules. Peng<sup>3</sup> a établi la formule empirique suivante permettant de donner le diamètre D des nanoparticules de CdSe en fonction de la longueur d'onde du premier pic excitonique  $\lambda$ .

$$D = (1,6122 \times 10^{-9})\lambda^4 - (2,6575 \times 10^{-6})\lambda^4 + (1,6242 \times 10^{-3})\lambda^2 - (0,4277)\lambda + (41,57)$$

La largeur à mi-hauteur du signal d'émission est quant à lui représentatif de la dispersité en taille des nanoparticules.<sup>5</sup> La dispersité de tailles pour un lot de QDs est considérée comme satisfaisante jusqu'à une largeur à mi-hauteur de 30 nm.

A partir de ces deux exemples, on constate que dans les mêmes conditions de synthèse, on obtient des spectres aux allures similaires et caractéristiques des QDs. Cependant les allures de ces spectres diffèrent légèrement l'une de l'autre, et leurs signaux d'émission présentent des largeurs à mi-hauteurs différentes. On en déduit donc que la taille et la dispersité des deux échantillons sont elles aussi différentes.

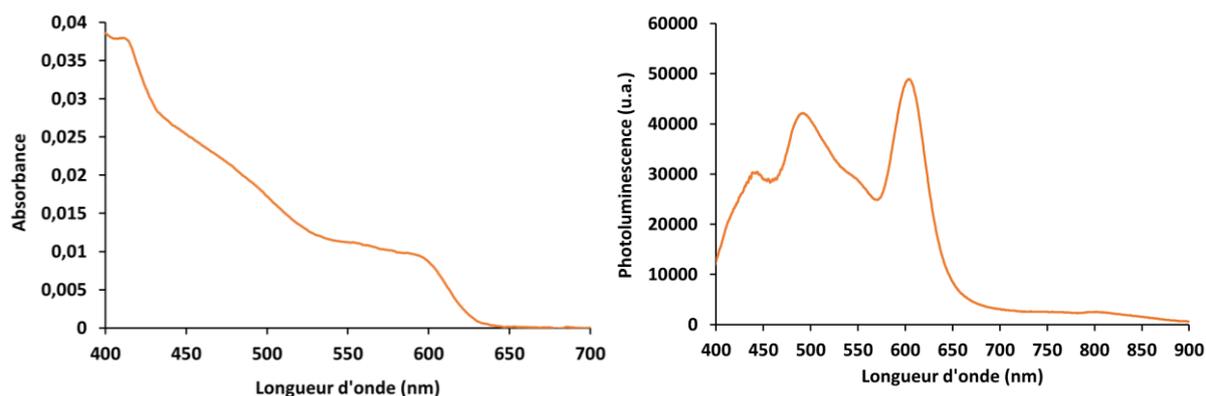
Ces variations sont inhérentes à l'expérience elle-même : le temps que dure l'injection à la seringue et le temps de refroidissement varient de quelques secondes d'une expérience à l'autre, de même que la température d'injection dans le milieu peut varier de quelques degrés. Afin de pouvoir utiliser le même lot de particules à travers toutes les étapes de synthèse jusqu'à l'obtention des hybrides ciblés, il était donc bien nécessaire dans un premier temps d'optimiser la quantité maximale de particules préparées par lot.

Nous avons donc adopté cette démarche : utiliser un lot de nanoparticules par type d'hybride visé quitte à avoir des particules de tailles légèrement différentes d'un type d'hybride à l'autre. Néanmoins, d'autres problèmes sont apparus lors des différentes synthèses de QDs. Les points les plus délicats de cette synthèse sont donc mis en exergue dans la suite de ce chapitre.

### **II.2.3. Paramètres sensibles de la synthèse des QDs de CdSe**

#### **a. Température de la solution de TOPSe.**

Pour préparer la solution de TOPSe, le sélénium est dissout dans le TOP avant d'ajouter la DNOA. Cette étape est plus ou moins longue (probablement selon l'âge du TOP) et pour l'accélérer il nous est arrivé de chauffer la solution. Dans ce cas, on obtient les spectres d'absorption et d'émission donnés figure 4.

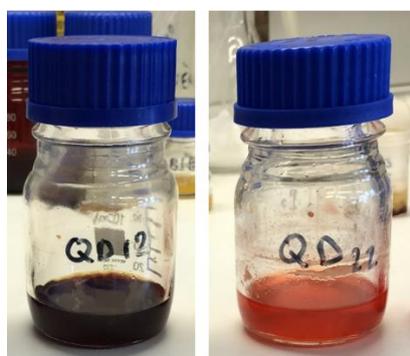


**Figure 4 : Spectres d’absorption et d’émission de suspensions de QDs de CdSe obtenus après chauffage de la solution de TOPSe**

Sur ces spectres, on constate la présence de deux tailles de particules indiquées par la largeur du spectre d’absorption et le dédoublement du spectre d’émission. On attribue ce dédoublement à la formation, lors du chauffage de la solution de TOPSe, de dimères de sélénium (voire de clusters de plus haute nucléarité) qui réagiraient moins vite que le TOPSe sur le précurseur de cadmium. Il est donc primordial de préparer la solution de TOPSe à température ambiante.

**b. Température d’injection.**

Initialement, le ballon réactionnel était chauffé avec un chauffe-ballon connecté à un thermocouple et un régulateur automatique de température. Après plusieurs synthèses réussies, nous avons obtenu une série de produits d’aspect visuel différent, beaucoup plus sombre (figure 5), dont les spectres de luminescence ne correspondaient pas à nos critères de qualité et pour lesquels le temps de croissance était devenu erratique.



**Figure 5 : Couleurs des suspensions de QDs obtenus pour une température d’injection non contrôlée (gauche) et de 320°C (droite).**

Nous nous sommes alors aperçus que le système de régulation de température était défectueux et que la température réelle du milieu était désormais 30 à 40°C supérieure à la température de consigne et à la température indiquée. L'injection n'avait donc pas lieu à 320°C mais plutôt à 360°C, ce qui modifie la cinétique de croissance. De plus, la température trop élevée conduisait probablement à la dégradation des réactifs et des produits, ce qui explique la teinte brunâtre des solutions obtenues.

Nous avons bien sûr corrigé le problème en changeant le système de chauffage et nous nous sommes alors intéressés à l'influence de la température d'injection (tableau 2).

Quantum Dots	Température d'injection (°C)	Temps de croissance (s)	Diamètre des particules (nm)	Vitesse de croissance (nm.min <sup>-1</sup> )
A	320	300	3,9	0,77
B	320	330	4,5	0,82
C	355	300	5,3	1,06

**Tableau 2 : Influence de la température d'injection sur la vitesse de croissance des nanoparticules pour 3 exemples.**

Le tableau ci-dessus décrit la taille des particules obtenues pour trois échantillons dont la température d'injection et le temps de croissance varient. Les paramètres des échantillons A et B montrent bien l'augmentation de la taille des particules avec l'augmentation du temps de croissance. Mais en comparant les échantillons A et C, on observe la formation de particules plus grosses pour un temps de croissance identique mais une température d'injection plus élevée. Cette tendance se retrouve sur l'ensemble des synthèses de QDs. Il est donc important de réaliser l'injection à température fixe d'une synthèse à l'autre.

### c. Qualité des précurseurs

Nous utilisons de l'oxyde de cadmium à 99,95% et du sélénium à 99,5%. Pour que l'oxyde de cadmium soit suffisamment sec au moment de la synthèse, une petite quantité est conservée au dessiccateur, sous vide. Plusieurs synthèses ont produit des suspensions de QDs aux spectres élargis qui ne correspondaient à nouveau pas à nos critères de qualité. Le problème a été résolu en renouvelant l'oxyde de cadmium. La poudre de CdO avait probablement été polluée au dessiccateur, ce qui montre l'importance d'utiliser des composés de départ de grande pureté.

#### **d. Purification des bruts de synthèse**

Une fois les QDs formés, on les purifie pour éliminer les réactifs et sous-produits qui restent en suspensions. Lors de cette étape, une partie des ligands liés à la surface en est décrochée. Les cycles de précipitation-redispersion utilisés mettent en jeu un couple solvant/non-solvant qu'il nous faut choisir selon les critères suivants :

- La conservation des propriétés des QDs : les lavages peuvent altérer la surface des nanocristaux et engendrer une détérioration de leurs propriétés optiques. Il est important de prévenir ou de limiter cet effet.
- La limitation des pertes : comme pour toutes techniques de purification, il nous faut limiter les pertes de produits dues aux lavages.
- La préparation de la surface : l'équilibre entre ligands de surface et ligands en solution est déplacé au cours des lavages.<sup>7</sup> En décrochant des ligands à la surface des QDs, les lavages successifs les préparent pour leur fonctionnalisation. Le couple de lavage idéal participe significativement à l'élimination de ligands de surface des QD sans dégrader leurs propriétés optiques.

Un cycle est réalisé par précipitation des QDs en suspension dans un solvant par ajout d'un non-solvant miscible, centrifugation puis élimination du surnageant et reprise du culot dans un volume de solvant.

##### *i. le solvant*

Le solvant doit être capable de redisperser les particules après leur précipitation. Puisque la surface des QDs est recouverte de ligands composés de longues chaînes carbonées, les solvants capables de disperser les QDs sont peu polaires. Parmi ceux-là, nous avons utilisé le toluène, le chloroforme, les alcanes (pentane et hexane) et le THF.

Le toluène disperse très bien les QDs après synthèse. La dispersion décroît cependant avec les lavages. Cette perte de dispersibilité est attribuée au changement de la nature de la surface tout au long des lavages qui éliminent des ligands de surface. Ceci permet de suivre l'évolution de la surface des QDs. Le toluène permet également une séparation simple des surfactants en excès dans le milieu réactionnel, qui précipitent et sont ainsi facilement éliminés par centrifugation.

Par comparaison, cet excès de surfactants se retrouve à la surface du liquide lorsque les QDs sont repris dans le chloroforme. Ils sont donc moins faciles à éliminer mais le chloroforme

reste un excellent solvant pour disperser les QDs et possède l'avantage d'être très facile à éliminer par évaporation.

Les alcanes dispersent aussi très bien les QDs et sont faciles à évaporer mais posent certains problèmes de miscibilités avec les non-solvants lors des lavages. En effet, pour faire précipiter les particules, solvant et non-solvant doivent être miscibles et former un milieu dont la polarité évolue avec la modification des proportions de chacun.

Le THF disperse aussi bien les QDs en début qu'en fin de lavage. Sa miscibilité avec la plupart des solvant le rend très utile pour la préparation de milieu de fonctionnalisation de la surface des particules. Cette miscibilité rend cependant la précipitation des QDs délicate et occasionne des pertes plus fortes qu'avec les autres solvants.

Le toluène reste privilégié en tant que solvant dans les cycles de précipitation-redisersion pour sa polyvalence et la variation de solubilité en fonction de la nature de la surface des QDs.

#### *ii. le non-solvant*

Quel que soit le solvant choisi, il n'altère que très peu la qualité des QDs après lavages. Le choix du non-solvant, en revanche, est crucial pour éviter la dégradation des propriétés optiques. Le non-solvant est polaire et miscible dans le solvant. Les non-solvants que nous avons utilisés sont l'éthanol, le méthanol, l'acétonitrile et l'acétone.

L'acétone seule ne permet pas de faire précipiter les particules correctement et provoque trop de pertes. Néanmoins, il permet d'aider à la précipitation lorsque celle-ci est incomplète.

Le méthanol et l'éthanol donnent de bons résultats et font précipiter efficacement les particules. Ils sont également miscibles dans plusieurs solvants et solvatent bien les surfactants en excès. La comparaison de suspensions de particules précipitées à l'éthanol et au méthanol montre une photoluminescence plus faible après lavage au méthanol. Celui-ci présente donc un risque pour les propriétés photophysiques des QDs. En effet, il a été montré que lors de lavages au méthanol, les ligands de type X de la surface sont éliminés avec l'ion Cd(II) auquel ils sont liés.<sup>8</sup>

L'éthanol, en revanche, permet une précipitation efficace lors des premiers lavages. Cette efficacité diminue après plusieurs cycles, nous permettant d'estimer que l'éthanol permet le changement de la nature de la surface par élimination de ligands issus de la synthèse et les clusters présents dans le milieu. Ce changement est confirmé par la baisse de dispersibilité dans le toluène qui accompagne ces cycles de lavage.

L'acétonitrile a également été utilisé comme complément pour aider à la précipitation lorsque celle-ci est difficile. Il a été utilisé comme non-solvant couplé au chloroforme dans le cadre de l'exploration d'autres paramètres des lavages.

L'utilisation du couple acétonitrile-chloroforme associé au chauffage des suspensions de QDs a été exploré par Peng.<sup>7</sup> Il s'agit d'appliquer un cycle classique de précipitation-redispersion avec le couple acétonitrile-chloroforme tout en maintenant la suspension à 60°C pour augmenter la solubilité des surfactants dans le mélange de solvants et améliorer l'efficacité des lavages. Ces lavages sont également bénins pour la surface des particules ce qui nous a poussé à les essayer. Mais étant donné les complications apportées par le maintien à 60°C et le fait que ce protocole n'améliore pas le processus, nous n'avons pas conservé cette méthode.

C'est finalement le couple éthanol-toluène qui représente le meilleur compromis pour satisfaire aux critères de lavage des suspensions et l'élimination de certains ligands de surface, tout en limitant l'altération des propriétés des QDs. L'étude des différents couples solvant/non-solvant nous a permis de développer une compréhension des lavages qui nous permet aujourd'hui d'adapter les mélanges et proportions de solvants à chaque suspension de QDs. Si l'on conserve un solvant unique, le mélange de non-solvant permet de précipiter efficacement, et sans altérer leurs propriétés, des suspensions de QDs de différentes tailles, concentrations et natures de surface.

## II.2.4. Bilan

Pour résumer, la vitesse de croissance des nanoparticules pour les synthèses de QDs würtzite réalisées est donnée sur la figure 6.

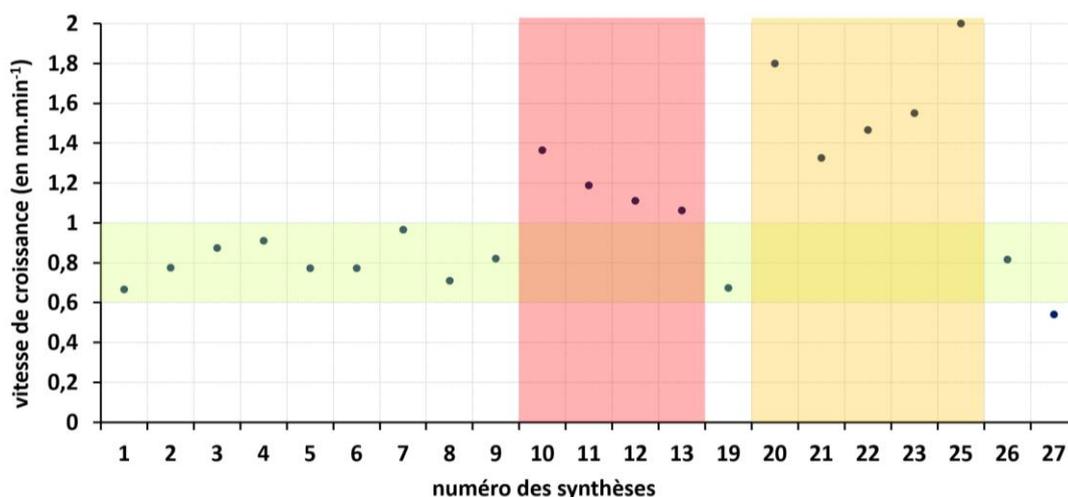


Figure 6 : Vitesse de croissance des synthèses de Quantum Dots de structure würtzite

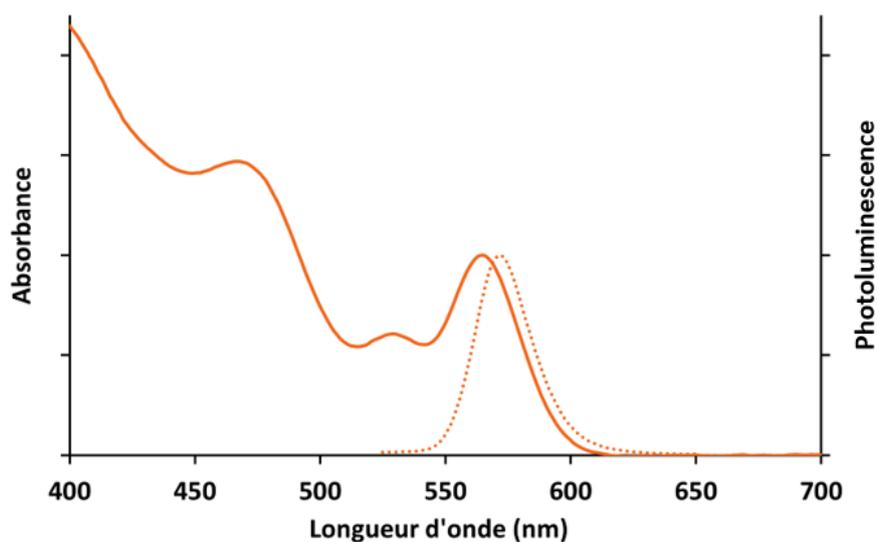
Sur ces données, on distingue 3 zones : d'abord, la zone verte désigne les expériences pour lesquelles la vitesse moyenne de croissance est constante, c'est-à-dire, qu'est représentée ici la zone de reproductibilité des expériences. La zone rouge comprend les expériences pour lesquelles le matériel était défectueux. Elle n'est donc pas représentative. On les représente néanmoins parce qu'elles attirent notre attention sur la question de la température d'injection. Enfin, la zone orange englobe les expériences pour lesquelles la température d'injection est contrôlée mais reste élevée.

Dans cette dernière zone, la vitesse de croissance est la plus élevée. Une telle vitesse de croissance ne permet pas un contrôle précis de la taille des particules. Par ailleurs, pour ces expériences, on observe la présence de sous-produits de dégradation (couleur brunâtre) que nous ne sommes pas parvenus à éliminer.

A l'inverse, pour la zone verte, nous avons fixé une température d'injection comprise entre 300 et 320°C. Dans ces conditions, la vitesse de croissance permet alors de contrôler la taille des particules.

Parmi tous les paramètres que nous avons fait varier pour développer notre maîtrise de la synthèse des QDs (puretés des réactifs, quantités de matière, préparation des précurseurs), le point crucial reste la température d'injection.

Finalement, en respectant les conditions que nous avons établies, on obtient des spectres d'absorption et d'émission qui ont l'allure donnée figure 7.



**Figure 7 : Spectres d'absorption (trait plein) et d'émission (pointillés) de QDs de CdSe d'une taille de 4 nm obtenus pour une température d'injection de 320°C et un temps de croissance de 5 minutes**

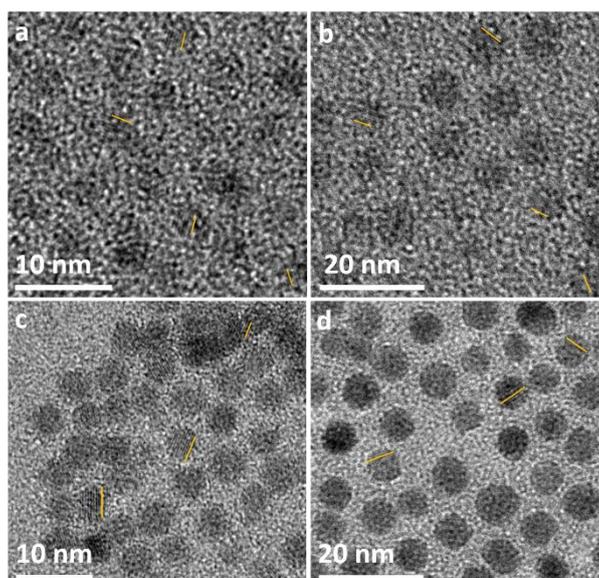
On donne ci-dessous (tableau 3) les caractéristiques des QDs obtenus lors de 4 synthèses différentes mais conformes aux bonnes conditions de synthèse que nous avons définies.

Échantillon	Diamètre moyen des QD du lot (en nm) / écart-type	Diamètre déterminé par le calcul de Peng (en nm)	Nombre de QD mesurées	Largeur à mi-hauteur du signal d'émission (nm)
A	3,84 / 0,51	3,36	1553	26
B	4,37 / 0,46	4,10	514	33
D	5,56 / 0,64	5,27	1295	33
E	6,37 / 0,88	7,03	1627	41

**Tableau 3 : Mesures de tailles réalisées à partir d'images MET sur 4 échantillons de particules. Ces mesures sont comparées aux valeurs calculées via la formule empirique de Peng.**

Ce tableau ne présente que des expériences réussies mais l'on note toutefois, que pour l'échantillon E, la polydispersité est plus importante. Cela n'est pas très étonnant étant donné la taille exceptionnellement grande de ces particules. Effectivement, dans la littérature, on ne rencontre que très rarement des QDs de CdSe de diamètres supérieurs à 6 nm.

Les clichés de microscopie électronique à transmission de ces 4 échantillons sont présentés figure 8.



**Figure 8 : Images MET des échantillons A (a), B (b), D (c) et E (d). Les lignes orange sont des guides indiquant la direction des plans cristallins.**

Ces images montrent la forme sphérique des nanoparticules. La statistique recueillie sur ces images est récapitulée dans le tableau 2 et confirme la bonne dispersité en taille prévue par le signal d'émission des particules. Pour certaines particules, on peut même remarquer l'orientation des plans cristallins.

## II.3. Les nanocristaux de structure blende

### II.3.1. Une variante de synthèse « hot injection »

Dans le but de simplifier la synthèse des QDs et la nature de leurs ligands de surface, nous nous sommes inspiré des travaux de Peng<sup>9</sup> pour la synthèse de particule de structure cubique (zinc blende). Il s'agit toujours d'une synthèse type « hot injection » telle que celle de QDs de structure würtzite. Cependant, la synthèse est réalisée à plus basse température, sans former de précurseur de sélénium et en utilisant l'octadécène comme solvant.

Une suspension de sélénium est préparée par dispersion aux ultrasons dans l'octadécène, puis injectée rapidement dans un milieu à chaud (environ 250°C), contenant du stéarate de cadmium également dans l'ODE et dégazé.

Comme pour les QDs de structure würtzite, le stéarate de cadmium est obtenu à 200°C *in situ* par dissolution d'oxyde de cadmium dans l'acide stéarique fondu. Le milieu est maintenu sous agitation à chaud et sous atmosphère inerte après injection le temps nécessaire à la croissance de nanocristaux du diamètre souhaité. La réaction est stoppée par refroidissement rapide.

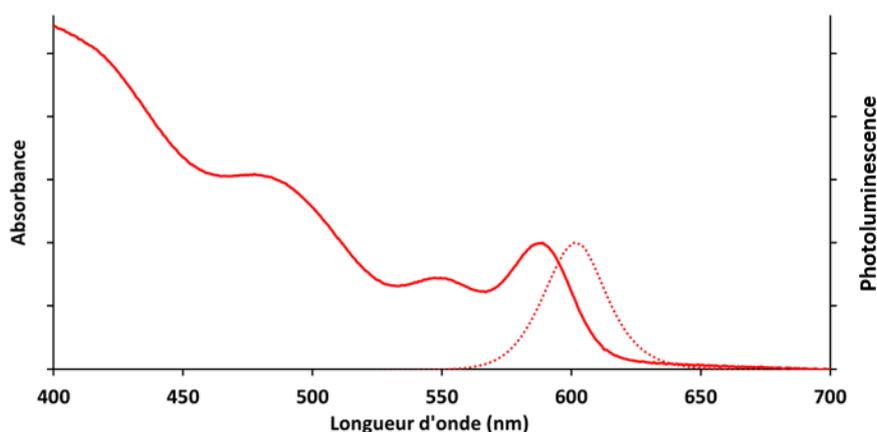
A température ambiante, le mélange est précipité par centrifugation en présence de non-solvant, pour en éliminer l'ODE et le culot épais obtenu est dispersé dans l'acide oléique puis la solution est diluée afin d'obtenir une suspension colloïdale limpide de QDs dans un solvant apolaire (toluène, alcanes ou chloroforme). Cette suspension est ensuite traitée par une succession de précipitations et redispersions pour éliminer les réactifs en excès.

A la différence de la première synthèse, celle-ci produit des suspensions colloïdales de QDs dont la surface n'est recouverte que d'un seul type de ligand : le stéarate qui est coordonné à la couche extérieure du cristal, toujours composée très majoritairement de cadmium.

Par rapport à la formation des QDs de structure würtzite, ce protocole permet plusieurs simplifications. L'utilisation de 4 espèces différentes, au lieu de 7, allège le protocole mais, surtout, simplifie le mélange réactionnel et la composition de la surface des QDs synthétisés. Cela réduit ainsi fortement la variété d'échanges et de réaction pouvant avoir lieu lors des étapes

suivantes de fonctionnalisation des particules. Le protocole est aussi facilité par l'utilisation d'une simple suspension de sélénium qui ne nécessite plus ni dégazage ni maintien sous atmosphère inerte. Finalement, la température moins élevée diminue le risque de dégradation des produits et permet un retour à température ambiante plus rapide.

Les travaux de référence<sup>9</sup> proposent plusieurs protocoles en fonction de la taille de QDs souhaitée. Le protocole décrit permettant d'obtenir les QDs que nous souhaitons synthétiser implique plusieurs injections. Pour éviter la formation de plusieurs populations de tailles différentes, nous avons adapté ce protocole de façon à n'avoir qu'une seule injection. Ce mode opératoire modifié permet d'obtenir des QDs de bonne qualité dont les spectres d'absorption et d'émission sont présentés ci-dessous (figure 11).



**Figure 9 : Spectres d'absorption (trait plein) et d'émission (pointillés) de QDs de CdSe d'une taille de 4,6 nm obtenus pour une température d'injection de 250°C et un temps de croissance de 10 minutes 30 secondes**

Ces spectres aux signaux bien définis confirme la monodispersité des suspensions de QDs obtenus. Finalement, nous avons noté que le temps de croissance nécessaire pour obtenir des particules de structure zinc blende est beaucoup plus long pour une taille équivalente en structure würtzite. Cette différence confirme la très forte influence de la température sur la vitesse de croissance.

### **II.3.2. Bilan**

Même si seulement 6 synthèses ont été réalisées à partir du protocole que nous avons établi, elles nous ont permis d'en tester les limites en nous inspirant des résultats obtenus avec les QDs de structure würtzite.

Ainsi, l'augmentation des quantités de matière s'est révélée particulièrement délicate et semble provoquer l'apparition de plusieurs populations de tailles de QDs. L'utilisation d'une suspension de sélénium à la place d'un précurseur moléculaire n'est pas non plus anodine. Il est nécessaire de s'assurer d'une dispersion aussi fine que possible du sélénium pour en assurer la disponibilité lors de la croissance des QDs. Enfin, le choix de l'acide oléique en excès pour la dispersion du culot en fin de synthèse ne nous semble pas avisé. En effet, celui-ci coordine les atomes de cadmium de la surface, les décrochant et créant des défauts de surface qui diminuent la photoluminescence des particules.

Pour conclure, on peut dresser le tableau comparatif suivant à partir des expériences que nous avons faites :

	Synthèse würtzite	Synthèse zinc blende
Quantité Final	ca. $5.10^{-7}$ mol	ca. $5.10^{-7}$ mol
Ligands de surface	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Amines</li> <li>• Carboxylates</li> <li>• Phosphines</li> <li>• Oxydes de phosphines</li> </ul>	Stéarate
Purification	toluène/éthanol ; 3 cycles	Dispersion à l'acide oléique puis toluène/éthanol ; 3 cycles
Vitesse de croissance	Rapide ( $0,67$ à $2$ nm.nim <sup>-1</sup> )	Lente ( $0,24$ à $0,44$ nm.min <sup>-1</sup> )
Contrôle de la taille	Bon à moyen	Bon
Limite de taille atteintes	-	Maximum $4,8$ nm
Dispersion en taille	Très bon	Bon ; perfectible

Il convient donc de choisir la structure des QDs souhaités en fonction des caractéristiques visées et des modifications que l'on souhaite apporter à leur surface par la suite.

Les modes opératoires des synthèses et des purifications des QDs de CdSe des deux phases cristallines sont donnés en annexe A.

- (1) Beaulac, R.; Schneider, L.; Archer, P. I.; Bacher, G.; Gamelin, D. R. Light-Induced Spontaneous Magnetization in Doped Colloidal Quantum Dots. *Science, New Series* **2009**, *325* (5943), 973–976.
- (2) Nordell, K. J.; Boatman, E. M.; Lisensky, G. C. A Safer, Easier, Faster Synthesis for CdSe Quantum Dot Nanocrystals. *J. Chem. Educ.* **2005**, *82* (11), 1697. <https://doi.org/10.1021/ed082p1697>.
- (3) Yu, W. W.; Qu, L.; Guo, W.; Peng, X. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (14), 2854–2860. <https://doi.org/10.1021/cm034081k>.
- (4) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = Sulfur, Selenium, Tellurium) Semiconductor Nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (19), 8706–8715. <https://doi.org/10.1021/ja00072a025>.
- (5) Qu, L.; Peng, X. Control of Photoluminescence Properties of CdSe Nanocrystals in Growth. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (9), 2049–2055. <https://doi.org/10.1021/ja017002j>.
- (6) LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (11), 4847–4854. <https://doi.org/10.1021/ja01167a001>.
- (7) Yang, Y.; Li, J.; Lin, L.; Peng, X. An Efficient and Surface-Benign Purification Scheme for Colloidal Nanocrystals Based on Quantitative Assessment. *Nano Res.* **2015**, *8* (10), 3353–3364. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0835-6>.
- (8) Shakeri, B.; Meulenbergh, R. W. A Closer Look into the Traditional Purification Process of CdSe Semiconductor Quantum Dots. *Langmuir* **2015**, *31* (49), 13433–13440. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03584>.
- (9) Pu, C.; Zhou, J.; Lai, R.; Niu, Y.; Nan, W.; Peng, X. Highly Reactive, Flexible yet Green Se Precursor for Metal Selenide Nanocrystals: Se-Octadecene Suspension (Se-SUS). *Nano Res.* **2013**, *6* (9), 652–670. <https://doi.org/10.1007/s12274-013-0341-7>.

# **Chapitre III : La modification de la surface des Quantum Dots**

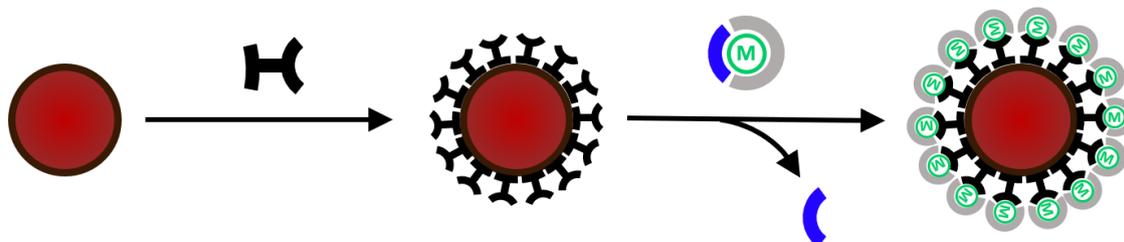
## Chapitre III

### La modification de la surface des Quantum Dots

#### III.1. Introduction : La chimie de surface

Une fois les particules synthétisées, l'étape suivante dans la formation des quantum dots hybrides est le greffage des complexes de coordination. Qu'il s'agisse de QDs de structure wurtzite ou blende, après synthèse, ils sont recouverts de ligand « natifs ». Ces ligands sont composés de longues chaînes carbonées qui permettent de les maintenir en suspension colloïdale limpide et stable. Pour la mise en place des complexes de coordination, il est donc nécessaire de modifier la composition de la surface des particules. Il s'agit de remplacer les ligands natifs par des ligands ditopiques qui doivent autant s'intégrer à la sphère de coordination du complexe, que se lier à la surface de la particule, tout en permettant un couplage entre la particule et le métal du complexe.

La stratégie intermédiaire (figure 1), abordée au premier chapitre, consiste en la mise en place du ligand pontant seul à la surface de la particule, avant d'apporter le reste du complexe comprenant des ligands labiles dont le ligand pontant va prendre la place pour former le QD hybride.



**Figure 1 : Stratégie de formation des QDs hybrides en 2 étapes.**

Afin de comprendre la chimie de la surface des nanocristaux de CdSe, nous avons exploré la première étape de cette voie de synthèse avec différents ligands représentant de bons candidats à la formation de QDs hybrides. En plus de lier le complexe à la particule, leur greffage doit également satisfaire aux critères suivants : pour former efficacement les particules hybrides, la fonctionnalisation de leur surface doit être rapide et permettre de recouvrir autant de surface que possible de ligands. Il est également indispensable de conserver une bonne stabilité colloïdale et d'éviter l'agglomération des particules tout au long de la formation des

QDs hybrides. Pour cela, plusieurs milieux de dispersions ont été testés en anticipant également l'étape suivante de formation du complexe de coordination. Enfin, les ligands doivent être liés de façon robuste et durable à la surface des QDs.

De plus, pour observer l'apparition d'un polaron magnétique sur les hybrides, rien ne doit empêcher la formation de l'exciton et sa durée de vie doit être aussi longue que possible. La dégradation de ces conditions est visible par la perte de photoluminescence. Ainsi, nous avons cherché à comprendre et à réduire les modifications induites par le greffage des différents ligands testés sur les propriétés optiques des particules.

Le troisième chapitre décrit l'exploration de plusieurs ligands et les efforts d'optimisation déployés pour leur conférer toutes les caractéristiques requises.

## **III.2. Ligands et nanocristaux**

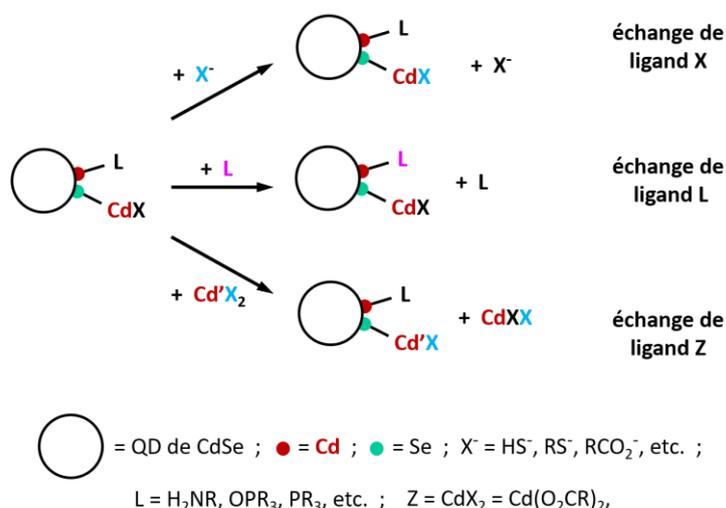
Qu'il s'agisse de décrocher les ligands natifs ou de greffer les ligands pontants, l'évolution de la composition de la surface des particules dépend de l'équilibre entre les formes liées et les formes libres des ligands échangés. Cet équilibre dépend de leur affinité pour la surface des QDs et celle-ci varie en fonction du type de ligand à greffer, mais aussi de la structure du nanocristal de CdSe.

### **III.2.1. Les types de ligands et d'échanges**

Pour comprendre les mécanismes d'échange et les interactions des ligands avec surface des QDs, la méthode covalente de la classification de Green<sup>1</sup> est utilisée par les équipes d'Owen et Hens. Cette classification a été proposée en 1995 par Malcolm L. H. Green et permet de rationaliser les mécanismes qui régissent la formation de complexes organo-métalliques. Elle classe les ligands en fonction du nombre d'électrons qu'apporte chacun de leurs sites de coordination et a été intégrée à plusieurs modèles de fonctionnalisation de la surface des QDs. Nous nous sommes appuyés sur celui de l'équipe d'Owen.<sup>2,3</sup>

Dans le cas d'un QD de CdSe, au sein du cristal on retrouve autant d'atomes de cadmium ( $\text{Cd}^{2+}$ ) que de sélénium ( $\text{Se}^{2-}$ ) dont les charges se compensent. En revanche, la surface des particules étant majoritairement composée de cadmium, on retrouve de nombreux sites de charge positive stabilisée par un ligand extérieur. On trouve également selon certains plans cristallins, après lavages de surface ou après certains échanges, des atomes de sélénium de surface constituant des sites de charge négative. La dynamique de greffage sur ces différents sites dépend du type du ligand greffé. La figure 2 est adaptée des travaux de l'équipe d'Owen<sup>2</sup>

et résume les différents modes de coordination des ligands à la surface des QDs de CdSe considérés dans cette thèse.



**Figure 2 : Schéma représentant les échanges de ligand de type X (haut), L (milieu) et Z (bas)**

#### a. Les échanges de type X

D'après la classification de Green, il s'agit des ligands qui se lient au métal de façon iono-covalente en apportant un seul électron. Ce sont des ligands anioniques qui permettent de compenser la charge des sites cationiques des cadmium de surface (figure 2, haut). Parmi les ligands natifs, les carboxylates sont de type X et constituent les ligands les plus fortement liés à la surface des particules.

#### b. Les échanges de type L

Les ligands de type L stabilisent la charge positive du cadmium en formant une liaison dative par l'apport de 2 électrons issus d'un doublet non-liant (figure 2, milieu). Ce sont des bases de Lewis neutres qui ne compensent donc pas la charge du cadmium. Parmi les ligands natifs de type L, on retrouve les amines, les phosphines et les oxydes de phosphines. Ils sont les plus faiblement liés à la surface des QDs et il a été montré qu'ils sont les premiers à être éliminés lors des lavages des particules.<sup>4</sup>

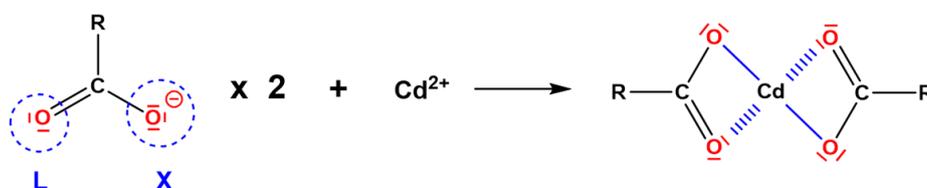
### c. Les échanges de type Z

Dans la classification de Green, les ligands de type Z sont des accepteurs d'électrons. Dans le cas présent, il s'agit principalement de complexes composé d'un atome de cadmium porteur de ligands X. Le cadmium se lie aux atomes de sélénium présents à la surface ou va se substituer à un cadmium de surface qui sera décroché avec ses ligands. Cette substitution est donc un moyen de modifier les ligands de type X à la surface des particules (figure 2, bas).

Le ligand Z est donc un acide de Lewis qui se lie de façon covalente au sélénium. Sa charge positive stabilise la charge négative du sélénium. Lors de la croissance des QDs, le cadmium est amené sous la forme de ligand Z et permet l'introduction des ligands X natifs. Les échanges de type Z sont également utilisés pour combler les défauts de surface laissés par le départ de cadmium et pour remplacer des atomes de cadmium par d'autres métaux.

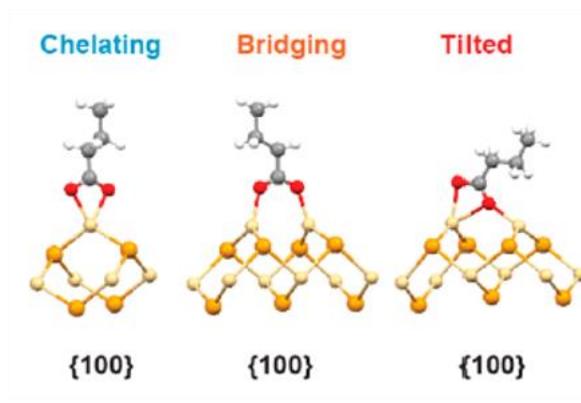
### d. La complexité de surface

Jusqu'ici, nous avons considéré la liaison de ligands à un seul mode de coordination sur un seul site en surface des QDs. Cependant, certains ligands présentent plusieurs modes de coordination, ce qui modifie leur stabilité et leurs mécanismes de greffage. Il est donc indispensable d'en tenir compte et les carboxylates fournissent un très bon exemple. En effet, si leur caractère X leur permet de stabiliser la charge positive du cadmium, ils possèdent également un caractère L dû aux doublets non-liants du carbonyle (figure 3).



**Figure 3 : Schéma des modes de coordination du carboxylate (LX) et formation carboxylate de cadmium (ligand Z)**

Il est aussi indispensable de considérer le degré de complexité dû au nanocristal dont la surface est composée d'une multitude de sites très proches les uns des autres. Ainsi les Ligands peuvent interagir avec plusieurs sites de coordination voisins.



**Figure 4 : Schéma des différents modes de coordination des carboxylates en fonction des facettes du nanocrystal. (Tiré de [5])**

La figure 4 représente les résultats de l'équipe de Peng<sup>5</sup> qui a étudié la variation de la coordination des carboxylates (ligand de type LX) en fonction des différentes facettes des particules. On observe que les carboxylates peuvent être chélatant d'un seul atome de cadmium, pontant entre plusieurs atomes de cadmium ou bien une combinaison des deux. L'interaction entre ligand et particule change donc en fonction du type de ligand mais aussi de la position à la surface de la particule.

### III.2.2. La structure de surface des nanocristaux

Les QDs de CdSe sont généralement assimilés à des sphères de dimensions nanométriques. Cependant, il est important de garder à l'esprit qu'il s'agit de cristaux qui, même s'ils ont une forme proche de la sphère, possèdent des facettes, des arêtes et des sommets. Plusieurs études récentes<sup>5-8</sup> ont permis de montrer les différences de réactivité et d'accessibilité entre les différentes régions à la surface des QD.

Nous avons évoqué précédemment les travaux de Peng et la différence de coordination qu'il existe en fonction des plans cristallins qui constituent les facettes des nanocristaux. Ces différents modes de coordination impliquent différentes forces d'interaction avec la surface des particules. Leur force de liaison et donc la difficulté pour les décrocher ou les remplacer, dépend donc de la face à laquelle ils sont liés.

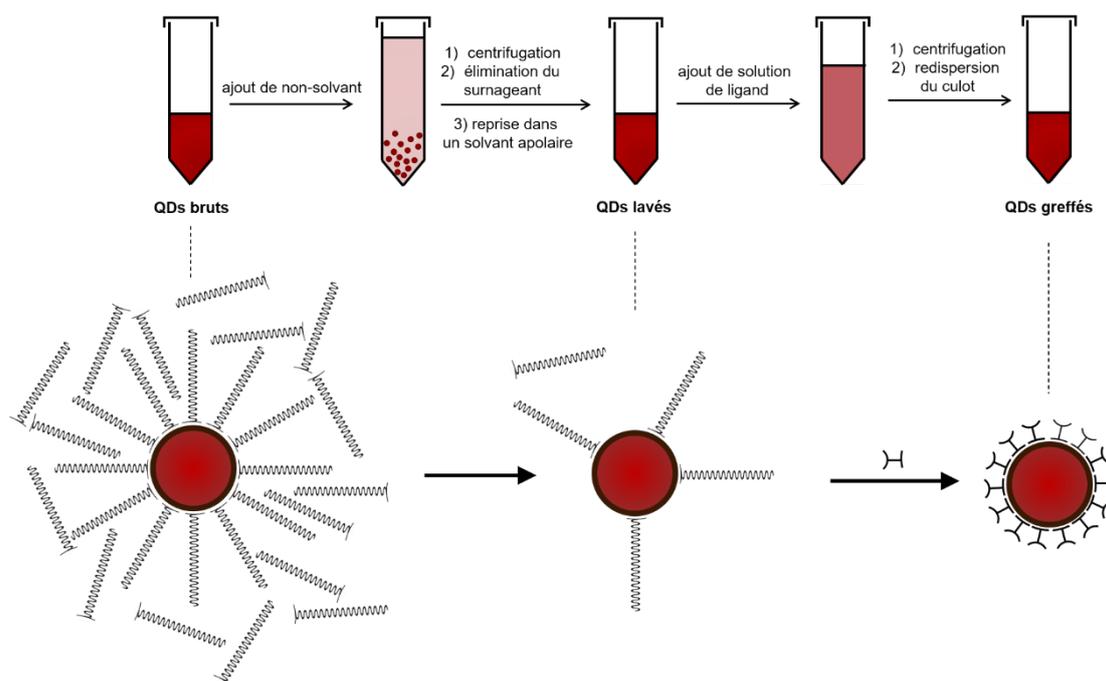
Cette variation est la conséquence de la stabilisation plus ou moins forte des atomes de cadmium de surface par les atomes de sélénium de la couche d'en-dessous. La force de liaison entre cadmium et sélénium a été déterminé par l'équipe de Hens<sup>6</sup> dans le cas d'un échange de type Z ( $\text{Cd}(\text{Cl})_2$ ). Cette étude montre que la force de liaison des ligands Z diminue lorsque l'on se rapproche du bord des faces et en fonction des plans cristallins voisins.

Talpin<sup>8</sup> évoque également la diminution de l'encombrement stérique des ligands lorsque l'on s'approche des arrêtes et des sommets des nanoparticules. L'espace laissé par les angles du cristal permet une plus grande liberté de mouvement des ligands (en particulier des chaînes carbonées) mais également une meilleure pénétration des molécules de solvant impliquées dans les lavages et échanges de ligands.

### III.2.3. Les techniques d'échange de ligands

#### a. Les échanges classiques

La méthode la plus largement répandue de fonctionnalisation de la surface des QDs consiste à éliminer un maximum de ligands natifs avant de les placer sous agitation dans un milieu contenant un large excès de ligands à greffer. Après réaction, les QDs sont récupérés par précipitation et l'excès de ligand éliminé dans le surnageant (figure 5).

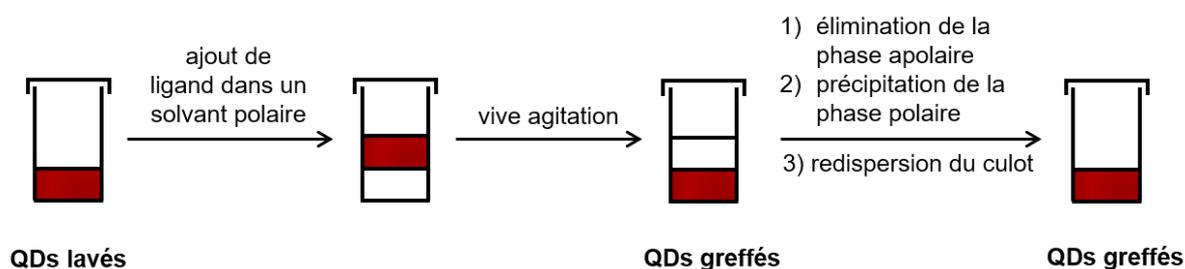


**Figure 5 : Lavage et fonctionnalisation de la suspension et de la surface des QDs**

L'échange de ligands à la surface des QDs repose sur l'équilibre entre forme liée et libre des ligands. C'est pour cette raison que la qualité de lavages post-synthétiques des QDs est particulièrement importante et que l'échange de milieu se fait en présence d'un large excès de ligand à greffer.

### b. La c-ALD

Une autre méthode utilisée dans cette étude est tirée des travaux d'Ithurria et Talapin<sup>9</sup> : il s'agit de la technique de dépôt de couche atomique en milieu colloïdal (c-ALD). Cette technique, développée pour le dépôt de monocouches, est réalisée dans un milieu biphasique : une phase apolaire contenant les QDs et une phase polaire contenant le ligand. Par agitation, les deux phases sont mélangées et l'échange de ligands en surface des particules provoque leur passage de la phase apolaire à la phase polaire (figure 6).



**Figure 6 : Séquence de fonctionnalisation de QDs lavés par c-ALD**

L'avantage principal de cette technique est la confirmation visuelle de la modification de la surface des QDs. En effet, les QDs colorés ne peuvent changer de phases si la nature de leur surface ne permet pas de les disperser dans le solvant polaire. Le changement de phase de la couleur rouge des QDs confirme donc le greffage des ligands à leur surface. De plus, contrairement à la méthode monophasique, celle-ci offre une phase qui permet de solubiliser les ligands natifs décrochés de la surface. Le changement de phase des QDs favorise également le déplacement de l'équilibre en faveur de ligands natifs libres puisqu'ils ne se trouvent plus dans la même phase. Pour des raisons de solubilité des QDs et ligands, et de miscibilité de leurs solvants, il n'est cependant pas toujours possible d'utiliser cette seconde méthode.

### c. Les échange de ligands Z

Comme il l'a été évoqué précédemment, l'échange de ligand de type Z constitue un moyen de modifier les ligands en décrochant un cadmium de surface avec ses ligands pour le remplacer par un autre portant des ligands différents. Cette méthode a également été employée dans la présente étude. Pour cela, les QDs lavés ont été chauffés en présence de complexes de cadmium liés aux ligands à greffer aux particules. Les QDs sont ensuite précipités pour éliminer les ligands en excès avant d'être redispersés dans un bon solvant.

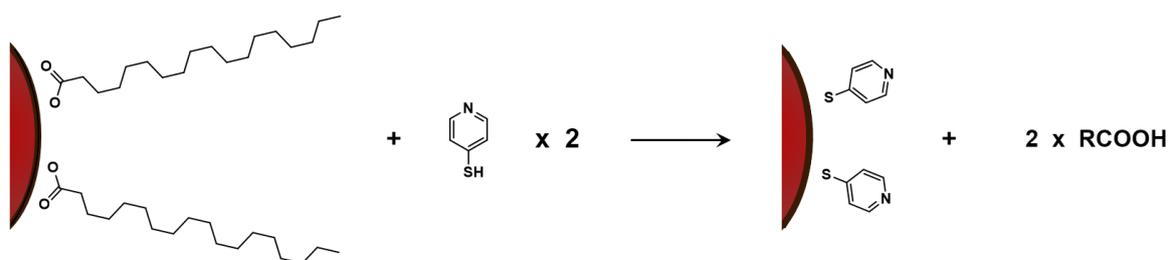
Cette technique nécessite cependant l'utilisation d'un solvant capable de solvater les QDs et les ligands de type Z à greffer. Dans le cas de changement de polarité des ligands de surface, cette technique devient difficile à mettre en œuvre.

### III.3. Les ligands étudiés

Une des caractéristiques indispensables à tous les ligands est la possibilité de les intégrer à des complexes de coordination comprenant le métal paramagnétique susceptible de former le polaron magnétique. La formation de ce dernier a été observée pour des particules de CdSe dopées au manganèse. Nous avons donc expérimenté des ligands connus pour former des complexes de manganèse et portant un groupement capable de se lier à la surface des QDs de CdSe.

#### III.3.1. La 4-mercaptopyridine

Les ligands pyridiniques sont des ligands connus du manganèse et il est possible de fonctionnaliser les différentes positions du cycle aromatique qui peuvent accueillir un groupement se liant aux QDs. Nous avons donc étudié le greffage de la 4-mercaptopyridine dont le groupement thiol est un ligand de type X qui possède une forte affinité pour les éléments du groupe du cadmium.

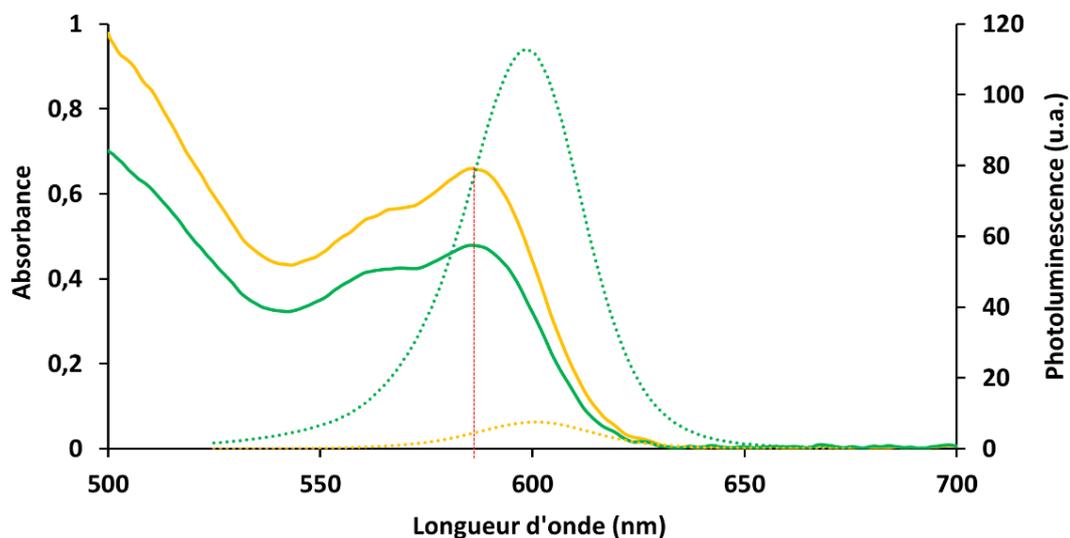


**Figure 7 : Schéma réactionnel de la fonctionnalisation des QDs par la 4-mercaptopyridine via un échange de type X**

La 4-mercaptopyridine est greffée à la surface des particules via la méthode monophasique classique légèrement modifiée (annexe C) : après lavage des particules avec le couple toluène/éthanol, les particules sont précipitées. Le culot est ensuite repris dans une solution de mercaptopyridine en présence de triéthylamine pour former le thiolate, dans l'éthanol et le milieu est passé aux ultrasons pour s'assurer de la dispersion du culot. Après

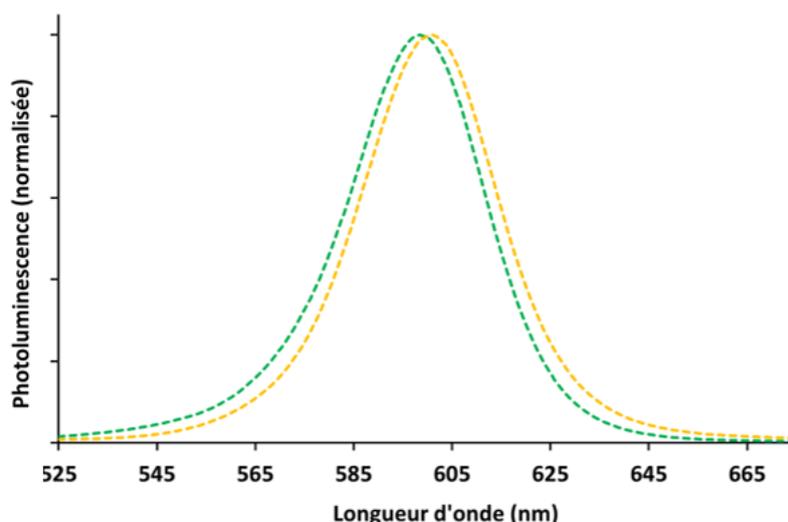
réaction, le milieu est centrifugé puis le culot obtenu est lavé à l'éthanol frais par redispersion et centrifugation pour en éliminer l'excès de ligand. Il est ensuite redispersé dans l'éthanol.

La figure 8 montre les spectres d'absorption et d'émission de QDs avant et après réaction avec la mercaptopyridine.



**Figure 8 : Spectre d'absorption (trait continu) et d'émission (pointillés) de QDs bruts (vert) et de QD fonctionnalisés par la 4-mercaptopyridine (jaune). L'intensité du spectre d'émission des QDs greffés a été multipliée par 10**

Les spectres d'absorptions ne présentent pas de différences significatives. La différence d'intensité est due à une légère différence de concentration entre les deux échantillons. Le trait en tirets rouge permet de voir l'absence de décalage significatif de la longueur d'onde excitonique à 584 nm. On note également la conservation de la largeur des signaux, ce qui montre l'absence de dégradation des particules lors du greffage. Les spectres d'émission montrent en revanche une très forte diminution de la photoluminescence à 601 nm, après greffage de la mercaptopyridine à la surface des QDs. L'intensité de photoluminescence des QDs greffés présentée ci-dessus a été multipliée par 10 de façon à être visible. Les spectres de photoluminescence normalisés sont présentés en figure 9.



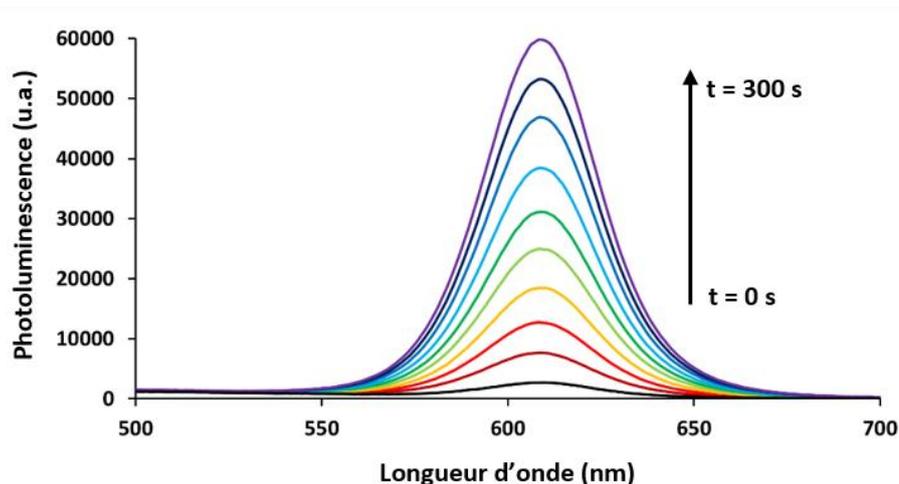
**Figure 9 : Spectres d'émission normalisés de QDs bruts (vert) et de QD fonctionnalisés par la 4-mercaptopyridine (jaune)**

Ces spectres montrent un décalage de 3 nm vers les grandes longueurs d'onde du pic d'émission des QDs après fonctionnalisation par la mercaptopyridine. Ce décalage se trouve à la limite de la résolution du spectrophotomètre utilisé mais est systématiquement observé.

Ces observations tendent à confirmer le greffage du ligand à la surface des particules. Celle-ci est également corroborée par le comportement des solutions. Un des premiers essais de fonctionnalisation effectué dans le THF, qui est un bon solvant des QDs et de la mercaptopyridine, montre une précipitation après réaction de fonctionnalisation dans le THF. La dispersibilité des particules dans l'éthanol après fonctionnalisation est un élément supplémentaire de confirmation du greffage effectué avec succès.

L'absence de changement du spectre d'absorption montre qu'il n'y a pas de modification du confinement de l'exciton. Le déplacement vers les grandes longueurs d'onde du pic d'émission est attribué à l'introduction de niveaux d'énergie intermédiaire dans la bande interdite. Cette hypothèse est consolidée par la très forte baisse de photoluminescence attribuée à l'apparition de niveaux intermédiaires fournissant des voies de recombinaison non-radiatives à l'exciton.

Il apparaît donc que la mercaptopyridine réduit drastiquement le rendement quantique des QDs greffés. Nous avons également observé un accroissement lent de la photoluminescence avec les temps lorsque les QDs greffés sont irradiés à 365 nm de façon continue pendant 5 minutes lors de l'enregistrement des spectres (figure 10).



**Figure 10 : Evolution du spectre d'émission de QDs greffés au cours du temps sous irradiation continue.**

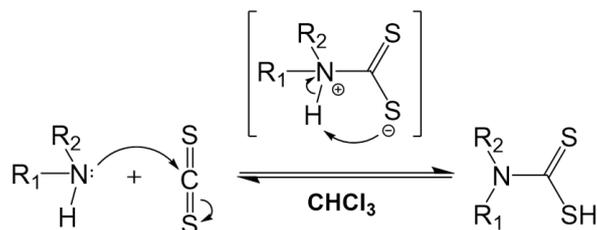
Ce retour de la photoluminescence est attribué à la perte de la mercaptopyridine qui se décroche de la surface. Cette attribution est en accord avec les observations de Stoyanov *et al.*<sup>10</sup> et de Peng *et al.*<sup>11</sup> qui ont observé la photooxydation des thiols par les atomes de cadmium de surface des QDs. Cette réaction photochimique conduit à la formation de ponts disulfure entre thiols de surface, et leur élimination. Cette hypothèse est appuyée par la formation d'un dépôt au fond des piluliers contenant les QDs fonctionnalisés à la mercaptopyridine et placé sous irradiation UV. Le dépôt est attribué à la perte de stabilité colloïdale des QDs : le décrochage des mercaptopyridines de surface provoque une déstabilisation de la suspension colloïdale de QDs qui précipitent. Ce dépôt n'est pas observé pour des QDs fonctionnalisés à la mercaptopyridine conservés à l'abri de la lumière.

Ces résultats nous ont poussés à abandonner l'utilisation de la mercaptopyridine et à explorer un autre groupement susceptible de lier un cycle pyridinique aux particules de CdSe sans perte de photoluminescence ni photosensibilité.

### III.3.2. Les dithiocarbamates

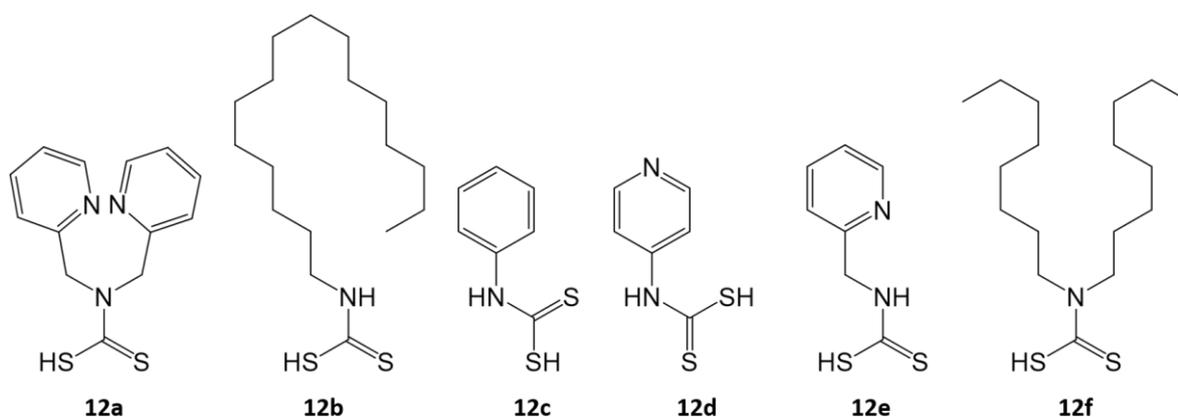
La mercaptopyridine ayant confirmé l'affinité du soufre pour la surface des QDs, nous sommes intéressés aux dithiocarbamates en nous appuyant sur les travaux de Dubois et ses collaborateurs<sup>12</sup> ainsi que ceux de l'équipe de Weiss<sup>13-16</sup>. Les études de Weiss ayant montré une diminution du confinement, nous avons de bonnes raisons de penser que le groupement dithiocarbamate permet la délocalisation et le couplage de l'exciton avec le métal paramagnétique lié à la surface de la particule.

La formation du dithiocarbamate se fait par un mécanisme d'addition nucléophile d'une amine primaire ou secondaire sur le carbone électrophile du disulfure de carbone (figure 11).



**Figure 11 : Mécanisme de formation des dithiocarbamates**

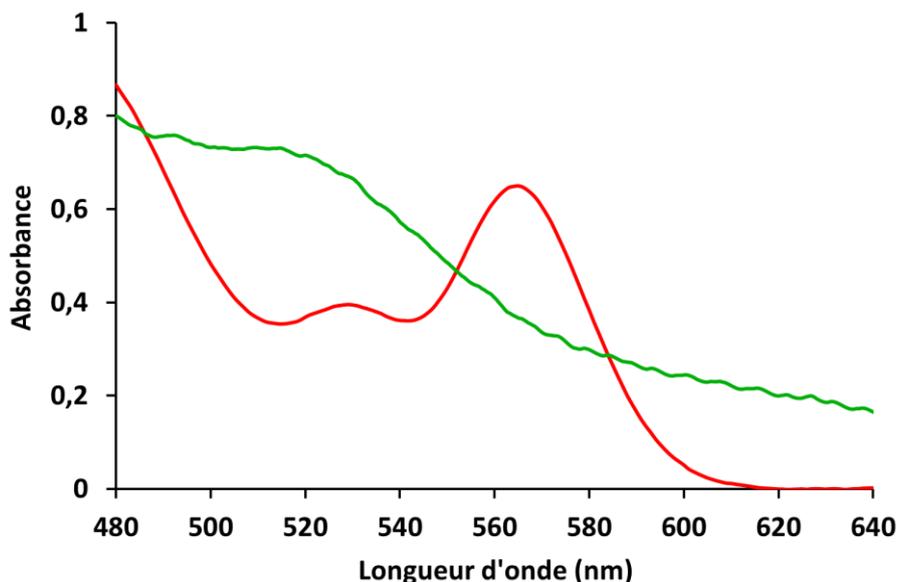
Les ligands visés sont présentés figure 12.



**Figure 12 : Structure des dithiocarbamates dont la synthèse a été explorée**

#### a. la synthèse « one-pot »

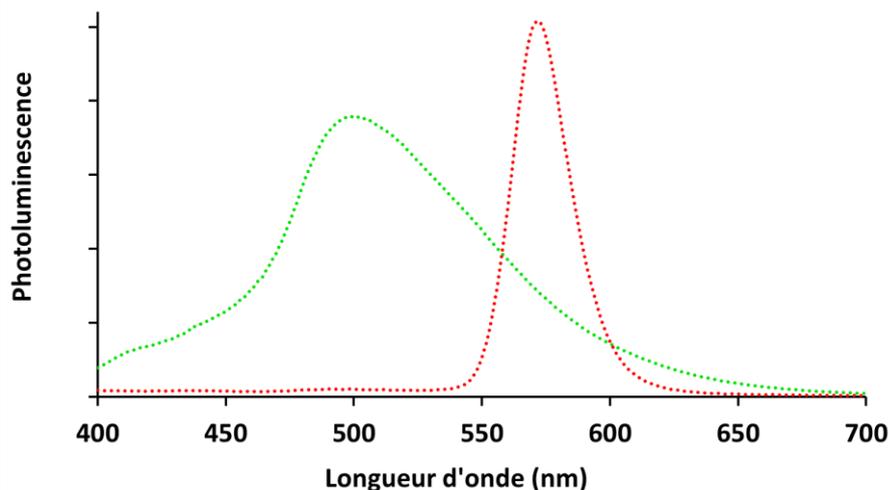
Les premières synthèses de QDs décorés par des dithiocarbamates ont été réalisées selon le protocole « one-pot » mis au point par Dubois *et al.*<sup>12</sup> Les QDs lavés sont dispersés dans le chloroforme puis l'amine et le disulfure de carbone sont ajoutés au milieu et le tout est laissé réagir plusieurs heures. Les QDs greffés sont ensuite précipités au méthanol puis redispersés dans le chloroforme. La figure 13 montre le spectre d'absorption des QDs après réaction de fonctionnalisation par **12a** comparé à celui des particules lavées.



**Figure 13 : Spectres d’absorption des particules lavées (rouge) et des particules après réaction de fonctionnalisation par 12a formé *in situ* (vert)**

Le spectre après réaction avec le ligand ne présente plus le profil caractéristique des particules. Il n’est plus possible de déterminer précisément la longueur d’onde excitonique mais nous pouvons toujours affirmer que celle-ci est très décalée vers les basses longueurs d’onde, aux alentours de 520 nm. L’élargissement du pic excitonique traduit une augmentation du nombre de populations de tailles différentes et le décalage dans les basses longueurs d’onde est le signe d’une diminution de la taille moyenne des particules. Il semble donc que celles-ci soient « digérées » par la réaction. Le décalage de 565 à 520 nm représente une réduction du diamètre moyen des particules de 3,9 à 3,0 nm. Il est très probable que le CS<sub>2</sub> se coordine au cadmium et en provoque le départ de la surface des QDs. Dans le milieu réactif, on observe la formation d’un trouble et d’un précipité noir qui est identifié comme un sous-produit de décomposition des particules, probablement du sélénium.

Les spectres d’émission des QDs lavés et après réaction sont présentés sur la figure 14.

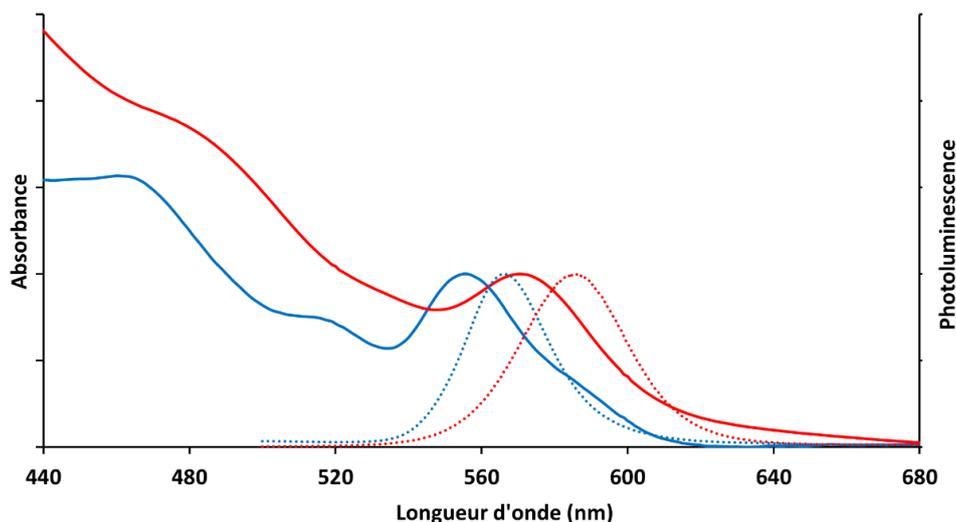


**Figure 14 : Spectres d'émissions des particules lavées (rouge) et des particules après réaction de fonctionnalisation par 12a formé *in situ* (vert)**

On constate très clairement un déplacement du pic excitonique vers les basses longueurs d'ondes. La largeur à mi-hauteur passe de 26 nm avant réaction à 90 nm après fonctionnalisation, confirmant la forte augmentation du nombre de populations de tailles différentes en suspension. On peut affirmer qu'il ne s'agit pas d'une modification homogène de la taille des particules ce qui corrobore l'hypothèse d'une dégradation de QDs lors de la réaction de fonctionnalisation en « one-pot ».

#### **b. la synthèse en deux étapes**

La dégradation des QDs par le disulfure de carbone nous a poussé à explorer une autre voie de synthèse inspirée des travaux de Weiss<sup>15</sup> en commençant par la formation d'un dithiocarbamate modèle afin d'optimiser la fonctionnalisation. Cette seconde méthode consiste à synthétiser le dithiocarbamate seul (annexe B) et d'en éliminer l'excès de CS<sub>2</sub> avant de le faire réagir avec la surface des QDs (annexe C). Cela nécessite cependant de pouvoir isoler les dithiocarbamates formés. Il s'agit d'un échange monophasique, une base étant ajoutée dans certains cas pour aider à déprotoner la fonction dithiocarbamate et assurer sa stabilité puisqu'elle est sensible en milieu acide. Les dithiocarbamates **12b**, **12c** et **12d** ont été isolés et utilisés pour fonctionnaliser la surface des QDs. La synthèse des ligands est détaillée en Annexe 4. La fonctionnalisation donne des résultats similaires à ceux présentés figure 15 pour les 3 ligands utilisés.



**Figure 15 : Spectres d'absorption (trait plein) et d'émission (pointillés) normalisés de QDs lavés (bleu) et de QDs fonctionnalisés par 12d (rouge)**

Contrairement à précédemment, on retrouve le profil type des nanoparticules après fonctionnalisation (spectre rouge) et le pic excitonique d'absorption est clairement identifiable. Ceci confirme la conservation de l'intégrité des particules. On observe ensuite un fort déplacement vers les grandes longueurs d'onde (+15 nm en absorption et +18 nm en émission). Ce décalage vers le rouge est attribué à la fonctionnalisation de la surface par le dithiocarbamate. Ces résultats vont dans le sens de ceux obtenu par Weiss sur le ligand **12c** et corrobore l'hypothèse selon laquelle le greffage de dithiocarbamates à la surface des QDs diminue le confinement de l'exciton. Ces résultats sont de première importance dans notre étude car, dans le cas où l'exciton serait délocalisé sur le groupement dithiocarbamate, cela veut dire que son couplage avec un métal paramagnétique lié au dithiocarbamate est tout à fait envisageable. On note également le très léger élargissement des pics après fonctionnalisation (de 27 à 34 nm). Etant donné l'affinité du soufre pour le cadmium, il n'est pas à exclure que les dithiocarbamates en excès ne complexent et ne décrochent certains atomes de cadmium de surface. La baisse de photoluminescence moyenne apparente après fonctionnalisation va dans le sens de cette hypothèse.

La fonctionnalisation des QDs par les dithiocarbamates via la méthode « one-pot » a mené à la dégradation des particules. Suivant la seconde méthode, les dithiocarbamates **12b**, **12c** et **12d** ont été synthétisés et isolés avec succès avant de les greffer à la surface de QDs. Les ligands **12b** et **12c** nous ont permis démontrer que cette méthode fonctionne mais ne permettent pas la coordination d'un métal de transition. Même s'ils sont particulièrement intéressants, les dithiocarbamates **12a**, **12e** et **12f** n'ont pas pu être isolés. En effet, nous nous sommes heurtés

à l'instabilité de ces dithiocarbamates. Le travail de développement de la synthèse s'est avéré délicat et, en fonction des substituants présents sur l'amine de départ, le dithiocarbamate correspondant n'a pas toujours pu être formé en proportions suffisantes pour pouvoir être isolé du mélange de produits secondaires. De plus, les produits isolés montrent une dégradation lors de leur stockage.

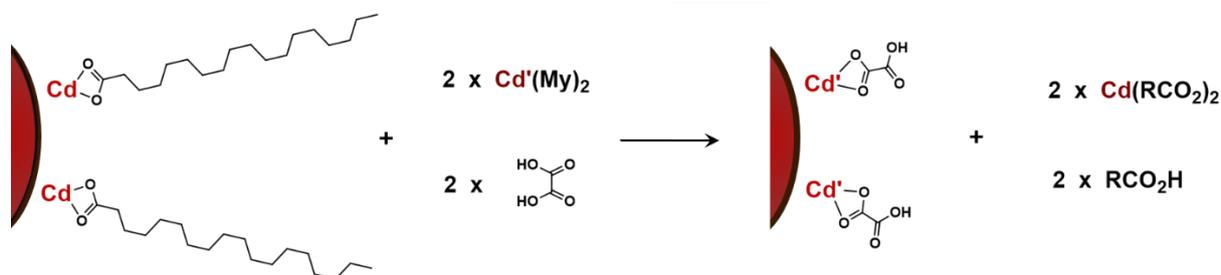
La sensibilité de leur synthèse nécessite une exploration approfondie dans laquelle nous ne nous sommes pas lancés. Nous avons choisi de concentrer notre attention sur la fonctionnalisation des QDs par l'oxalate.

### III.3.3. L'oxalate

Ligand « classique » en chimie de coordination, l'oxalate est le premier ligand non-soufré que nous ayons testé. Son affinité pour la surface reste indubitable étant donné la robustesse de la liaison des carboxylates natifs pour stabiliser la charge de surface des QDs bruts. De plus, les deux groupements carboxylates de l'oxalate en font un ligand ditopique de choix pour lier le métal à la particule. Comme tous les carboxylates, il s'agit d'un ligand LX et possède donc plusieurs modes de coordination. Pour la fonctionnalisation des QDs avec l'oxalate nous avons utilisé deux méthodes.

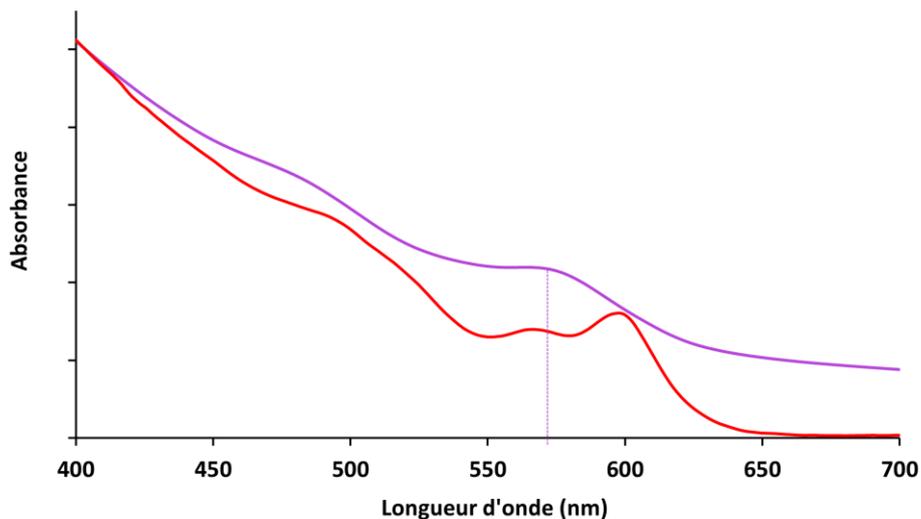
#### a. L'échange de ligand Z

La première méthode est un échange de type Z. De l'acide oxalique et du myristate de cadmium sont chauffés à 100°C dans l'ODE puis le milieu est dégazé sous vide. Il est ensuite porté à 150°C et les QDs lavés et repris dans l'ODE sont injectés dans le milieu réactionnel chaud. Après 1h30 de réaction, le milieu est laissé revenir à température ambiante puis centrifugé et repris dans de l'ODE frais pour éliminer l'excès de réactifs (annexe C).



**Figure 16 : Schéma réactionnel de la fonctionnalisation de QDs par l'oxalate via un échange de type Z**

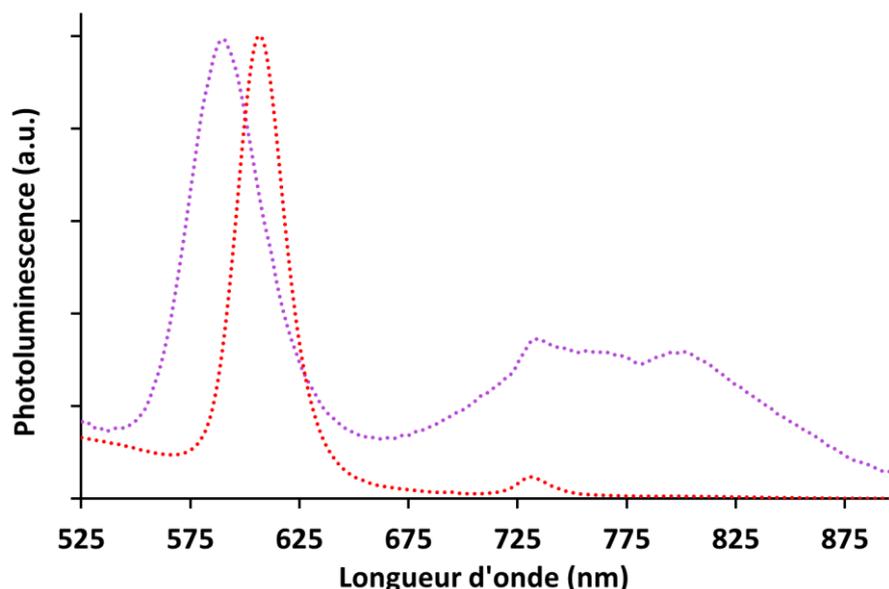
La figure 17 montre les spectres d'absorption des QDs avant et après réaction.



**Figure 17 : Spectres d'absorption de QDs avant (rouge) et après (violet) fonctionnalisation par le ligand oxalate par échange de type Z**

Après fonctionnalisation, on observe un déplacement du pic excitonique vers les faibles longueurs d'onde avec une différence d'environ 30 nm. Comme dans le cas de la fonctionnalisation par les dithiocarbamates en one-pot, ce déplacement vers le bleu est le signe d'une dégradation des QDs au cours de leur fonctionnalisation. L'élargissement des signaux est également le résultat de cette dégradation incontrôlée des particules qui forment alors un plus grand nombre de populations de tailles différentes.

Pour compléter ces observations, nous avons également comparé les spectres d'émissions présentés en figure 18.



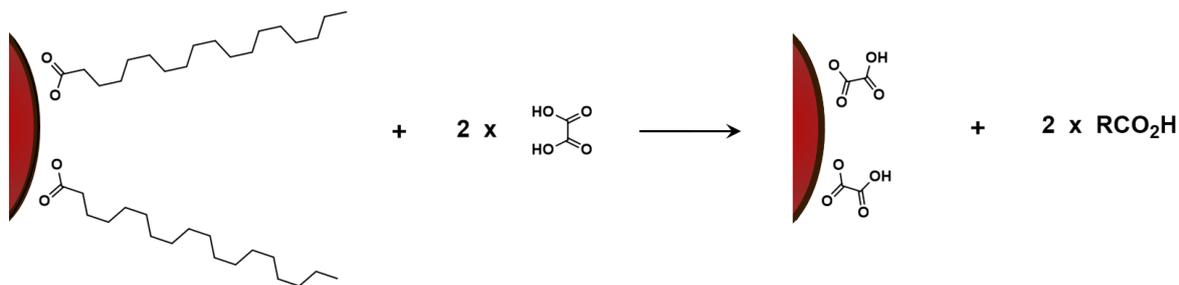
**Figure 18 : Spectres d'émission normalisés de QDs avant (rouge) et après (violet) fonctionnalisation par le ligand oxalate par échange de type Z**

On retrouve en photoluminescence, la présence du décalage dans le bleu et l'élargissement du pic excitonique (de 27 à 43 nm de largeur à mi-hauteur) qui vont dans le sens de la dégradation des particules. On observe également un signal très large (entre 675 et 900 nm) attribué aux défauts de surface, ce qui vient étayer l'hypothèse d'une dégradation de la surface des particules et la réduction de leur taille. Pour conclure, on observe une très forte diminution de la photoluminescence après fonctionnalisation. Cet effet est attribué à la création des défauts de surface et l'introduction de niveau d'énergie intermédiaire qu'ils introduisent dans la bande interdite.

Nous expliquons la dégradation des QDs par l'utilisation de carboxylates en excès. En effet, les carboxylates libres forment des ligands Z en arrachant les cadmiums de surface réduisant la taille des particules et créant des défauts de surface. Nous avons observé que plus le temps de réaction est long, plus la qualité des QDs se dégrade.

#### **b. l'échange de type X**

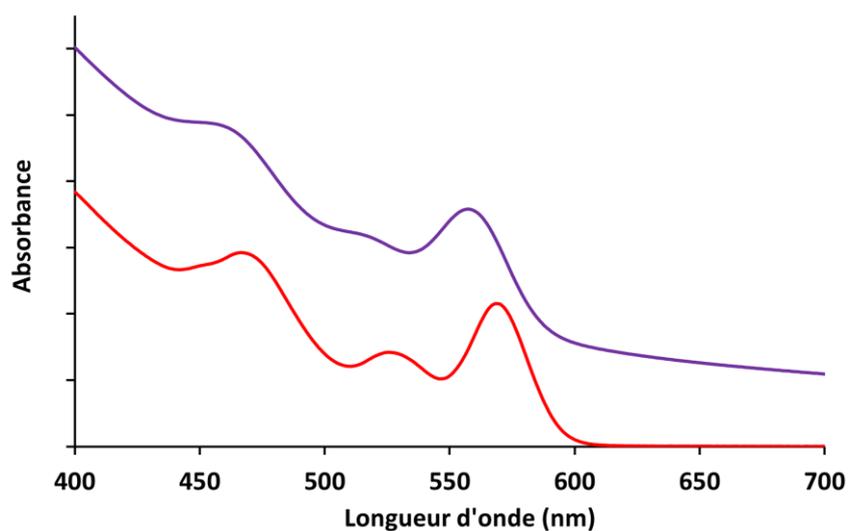
Pour simplifier et améliorer le mode opératoire de la fonctionnalisation de surface des QD par l'oxalate, celle-ci a été réalisée via un échange de ligand de type X en milieu biphasique (annexe C). Cette méthode est inspirée des travaux d'Ithurria et Talapin<sup>9</sup> et consiste à former un milieu constitué d'une phase de QDs lavés dispersés dans l'hexane et d'une phase polaire contenant de l'acide oxalique dans le méthanol.



**Figure 19 : Schéma réactionnel de la fonctionnalisation de QDs par l'oxalate via un échange de type X**

Le milieu biphasique est agité vigoureusement et, après passage des QDs de la phase apolaire à la phase polaire puis précipitation spontanée, les phases liquides sont éliminées. Les QDs fonctionnalisés sont alors lavés au méthanol et dispersés dans un mélange de THF et de méthanol.

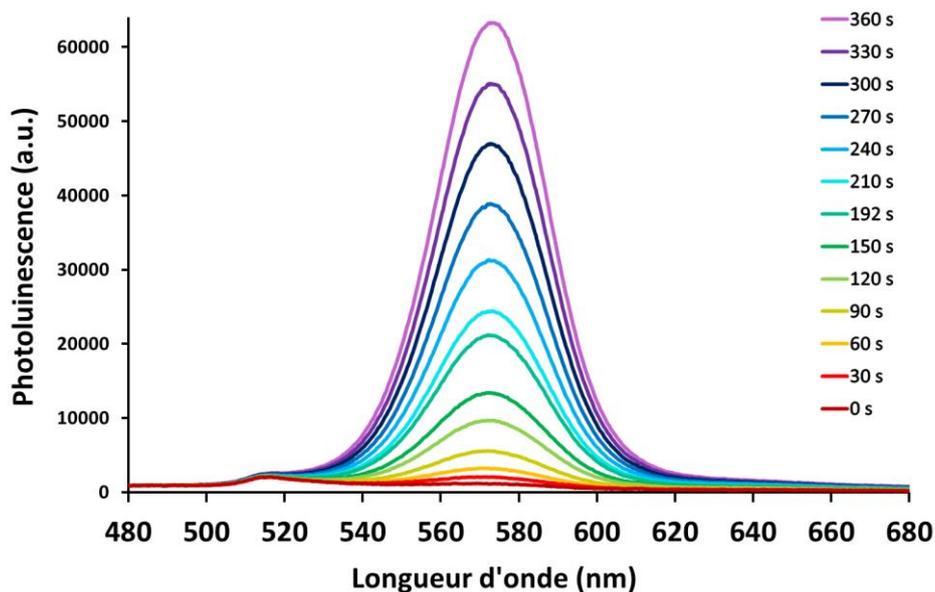
Cette méthode présente l'avantage d'être très rapide, étant donné que le changement de phase est quasi-immédiat, de permettre de suivre son avancement via le changement de couleur des phases et de s'assurer du changement de nature de la surface des QDs par leur passage en milieu polaire. Les spectres d'absorption obtenus par cette méthode sont présentés en figure 20.



**Figure 20 : Spectres d'absorption normalisés de QDs avant (rouge) et après (violet) fonctionnalisation par le ligand oxalate par échange de type X**

On observe toujours la présence d'un déplacement vers le bleu (de 569 à 557 nm) et un léger élargissement des pics. Il semble donc que cette méthode provoque également une dégradation de la surface des QDs mais celle-ci reste bien moins forte que pour l'échange de

ligand Z. Le spectre d'émission, quant à lui varie avec le temps d'irradiation. Il est présenté figure 21.

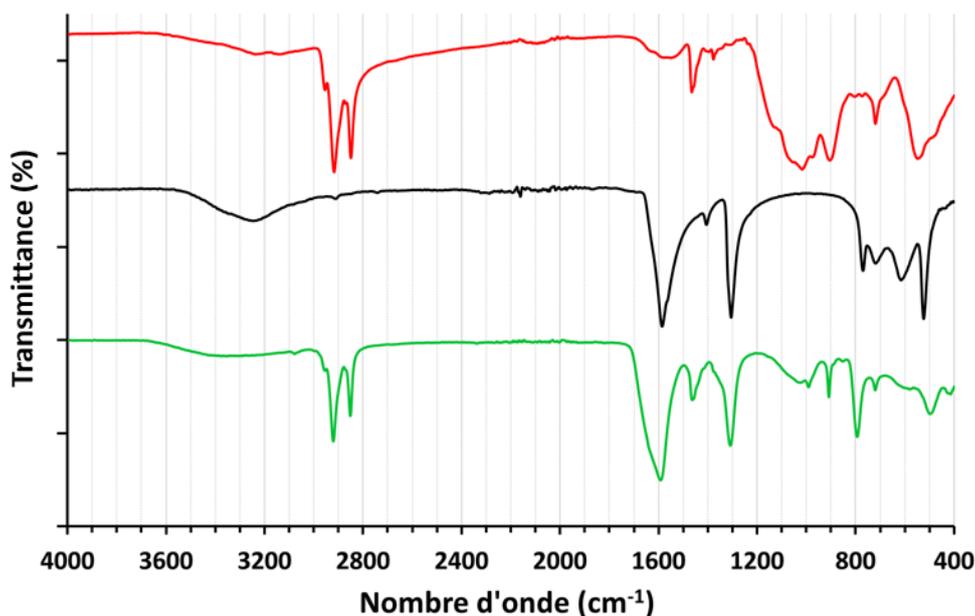


**Figure 21 : Evolution du spectre d'émission de QDs fonctionnalisés par le ligand oxalate par échange de type X en fonction du temps d'irradiation dans le méthanol.**

Malgré l'évolution de l'intensité de photoluminescence observée, on ne note pas de shift pendant l'irradiation et aucune dégradation du signal. La largeur du pic d'émission ne varie pas entre QDs lavés et QDs fonctionnalisés (largeur à mi-hauteur : 34 nm). On retrouve un décalage de 14 nm vers le bleu par rapport au spectre d'émission des QDs non greffés (de 587 à 573 nm), tout à fait cohérent avec les spectres d'absorption (figure 20). Ces résultats vont dans le sens d'une augmentation du confinement de l'exciton sans dégradation significative des particules. Cette assertion est corroborée par l'absence de signal de défauts de surface, normalement bien visible à 675 nm. Etant donné la robustesse connue de la liaison des carboxylates à la surface des QDs, nous avons de bonnes raisons de penser que le retour de la photoluminescence lors de l'irradiation ne signifie pas le décrochage du ligand contrairement à la mercaptopyridine. De plus, on ne peut pas s'attendre à des réactions photochimiques comme c'est le cas avec les thiols. L'ajout d'acide oxalique conduit dans un premier temps à la diminution de l'intensité d'émission des QDs (figure 21, spectre à 0 s) à cause du décrochage des ligands natifs de la surface et la création de liaisons pendantes. L'émission est probablement rétablie pendant une phase de mûrissement (figure 21, spectres 30 à 360 s) qui consisterait en le réarrangement de

surface entre les liaisons pendantes de la particule et les oxalates qui ont été introduits à la surface.

Par ailleurs, le ligand oxalate possède l'avantage de produire des signaux caractéristiques en spectroscopie infrarouge. La figure 22 présente les spectres IR de l'oxalate de potassium, de QDs et de QD fonctionnalisés par l'oxalate.



**Figure 22 : Spectres Infra-Rouge de QDs lavés (rouge), de l'oxalate de potassium (noir) et de QD fonctionnalisés par l'ion oxalate (vert).**

En plus du signal caractéristique des liaisons C-H des longues chaînes carbonées des ligands restants à la surface des QDs entre 3100 et 3600  $\text{cm}^{-1}$ , le spectre IR des QDs fonctionnalisés présente également les signaux d'élongation des fonctions carboxylate de l'oxalate à 1600 et 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Nous sommes donc capables d'identifier la présence de l'oxalate à la surface des QDs.

Sans chauffage et avec un temps de réaction très court, l'échange de ligand de type X semble permettre une fonctionnalisation sans dégradation des particules puisqu'aucun défaut de surface n'est visible en spectroscopie d'émission. Pour confirmer que le décalage vers le bleu est un effet de modification des niveaux d'énergie et non un effet de diminution de la taille des QDs, la réalisation d'image de microscopie à transmission électronique apportera un élément de réponse solide.

### **III.4. Vers la formation du Quantum Dot hybride**

Ce chapitre nous a permis d'explorer la chimie de surface des QDs de CdSe et de développer des méthodes de greffage de ligands ditopique pour la formation des QDs hybrides. Nous avons fonctionnalisé les QDs via des échanges de type X et Z, les ligands de type L ne se liant pas de façon suffisamment forte à la surface des particules. Nous avons élaboré et optimisé des protocoles de fonctionnalisation pour différents ligands.

Si la mercaptopyridine ne remplit pas les critères que nous avons défini au départ, les dithiocarbamates nous ont, quant à eux fourni de bons résultats concernant l'efficacité de leur greffage et du couplage possible de l'exciton avec le métal paramagnétique en vue de former le polaron magnétique. En revanche, leur instabilité reste un frein à leur utilisation. Au vu des résultats obtenus, le ligand oxalate semble représenter un bon compromis entre stabilité, greffage et ancrage du métal paramagnétique. Son utilisation courante dans les complexes de coordination rend envisageable le greffage d'un complexe entier à la surface des QDs tout comme le choix de la structure du complexe greffé.

- (1) Green, M. L. H. A New Approach to the Formal Classification of Covalent Compounds of the Elements. *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, *500* (1–2), 127–148. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(95\)00508-N](https://doi.org/10.1016/0022-328X(95)00508-N).
- (2) Anderson, N. C.; Hendricks, M. P.; Choi, J. J.; Owen, J. S. Ligand Exchange and the Stoichiometry of Metal Chalcogenide Nanocrystals: Spectroscopic Observation of Facile Metal-Carboxylate Displacement and Binding. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (49), 18536–18548. <https://doi.org/10.1021/ja4086758>.
- (3) Chen, P. E.; Anderson, N. C.; Norman, Z. M.; Owen, J. S. Tight Binding of Carboxylate, Phosphonate, and Carbamate Anions to Stoichiometric CdSe Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (8), 3227–3236. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b13234>.
- (4) Shen, Y.; Gee, M. Y.; Greytak, A. B. Purification Technologies for Colloidal Nanocrystals. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (5), 827–841. <https://doi.org/10.1039/C6CC07998A>.
- (5) Zhang, J.; Zhang, H.; Cao, W.; Pang, Z.; Li, J.; Shu, Y.; Zhu, C.; Kong, X.; Wang, L.; Peng, X. Identification of Facet-Dependent Coordination Structures of Carboxylate Ligands on CdSe Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (39), 15675–15683. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b07836>.
- (6) Drijvers, E.; De Roo, J.; Martins, J. C.; Infante, I.; Hens, Z. Ligand Displacement Exposes Binding Site Heterogeneity on CdSe Nanocrystal Surfaces. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (3), 1178–1186. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b05362>.
- (7) Houtepen, A. J.; Hens, Z.; Owen, J. S.; Infante, I. On the Origin of Surface Traps in Colloidal II–VI Semiconductor Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (2), 752–761. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04648>.
- (8) Boles, M. A.; Ling, D.; Hyeon, T.; Talapin, D. V. The Surface Science of Nanocrystals. *Nature Mater* **2016**, *15* (2), 141–153. <https://doi.org/10.1038/nmat4526>.
- (9) Ithurria, S.; Talapin, D. V. Colloidal Atomic Layer Deposition (c-ALD) Using Self-Limiting Reactions at Nanocrystal Surface Coupled to Phase Transfer between Polar and Nonpolar Media. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (45), 18585–18590. <https://doi.org/10.1021/ja308088d>.
- (10) Stoyanov, S.; Petkov, I.; Antonov, L.; Stoyanova, T.; Karagiannidis, P.; Aslanidis, P. Thione–Thiol Tautomerism and Stability of 2- and 4-Mercaptopyridines and 2-Mercaptopyrimidines. *Can. J. Chem.* **1990**, *68* (9), 1482–1489. <https://doi.org/10.1139/v90-227>.

(11) Aldana, J.; Wang, Y. A.; Peng, X. Photochemical Instability of CdSe Nanocrystals Coated by Hydrophilic Thiols. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (36), 8844–8850. <https://doi.org/10.1021/ja016424q>.

(12) Dubois, F.; Mahler, B.; Dubertret, B.; Doris, E.; Mioskowski, C. A Versatile Strategy for Quantum Dot Ligand Exchange. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (3), 482–483. <https://doi.org/10.1021/ja067742y>.

(13) Frederick, M. T.; Amin, V. A.; Cass, L. C.; Weiss, E. A. A Molecule to Detect and Perturb the Confinement of Charge Carriers in Quantum Dots. *Nano Lett.* **2011**, *11* (12), 5455–5460. <https://doi.org/10.1021/nl203222m>.

(14) Frederick, M. T.; Amin, V. A.; Swenson, N. K.; Ho, A. Y.; Weiss, E. A. Control of Exciton Confinement in Quantum Dot–Organic Complexes through Energetic Alignment of Interfacial Orbitals. *Nano Lett.* **2013**, *13* (1), 287–292. <https://doi.org/10.1021/nl304098e>.

(15) Frederick, M. T.; Amin, V. A.; Weiss, E. A. Optical Properties of Strongly Coupled Quantum Dot–Ligand Systems. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (4), 634–640. <https://doi.org/10.1021/jz301905n>.

(16) Frederick, M. T.; Weiss, E. A. Relaxation of Exciton Confinement in CdSe Quantum Dots by Modification with a Conjugated Dithiocarbamate Ligand. *ACS Nano* **2010**, *4* (6), 3195–3200. <https://doi.org/10.1021/nn1007435>.

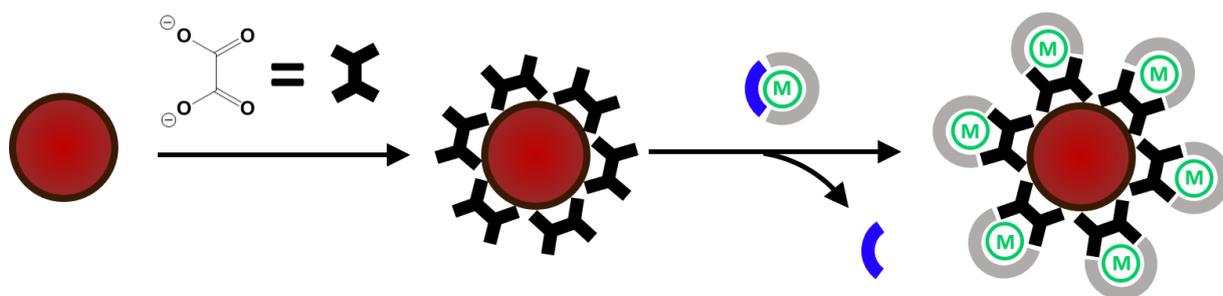
**Chapitre IV : Greffage de  
complexes de coordination sur des  
Quantum Dots de CdSe par  
l'intermédiaire du ligand oxalate**

## Chapitre IV

# Greffage de complexes de coordination sur des Quantum Dots de CdSe par l'intermédiaire du ligand oxalate

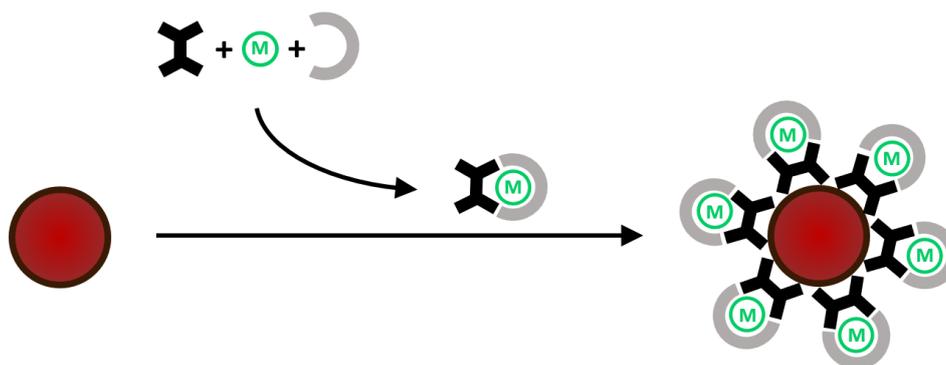
### IV.1. Introduction : défi synthétique et stratégies envisagées

Nous avons établi au chapitre précédent que le ligand oxalate représentait un bon compromis pour la formation des QDs hybrides (QDHs). Ce quatrième chapitre présente donc les résultats obtenus lors de la formation de QDHs impliquant le ligand oxalate. Le chapitre III préfigurait une stratégie de fonctionnalisation des QDs par les complexes de coordination en deux étapes (Figure 1).



**Figure 1 : Stratégie en deux étapes de formation de QDHs avec l'oxalate comme ligand pontant**

Toutefois, cette stratégie en deux étapes a systématiquement abouti à la précipitation immédiate du milieu réactionnel, limitant ainsi les possibilités de caractérisation. C'est pourquoi, la chimie de l'ion oxalate présentant une grande flexibilité, nous avons pu envisager une approche différente de la stratégie initialement prévue. En effet, il est possible de commencer par la préparation de complexes portant le ligand oxalate puis de greffer directement en une seule étape ces complexes sur les QDs non fonctionnalisés (Figure 2). On considère alors le complexe comme un ligand pour les QDs.



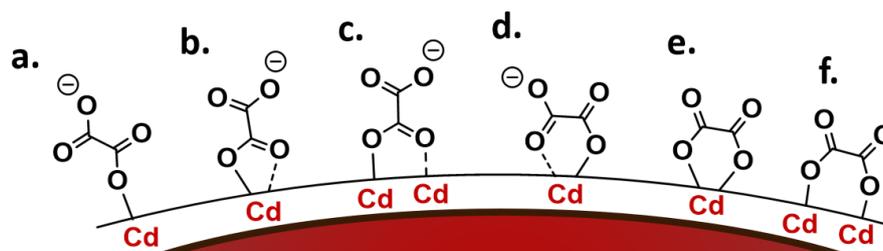
**Figure 2 : Stratégie en une étape de formation de QDHS avec l'oxalate comme ligand pontant**

Ce chapitre présente d'abord des expériences préliminaires permettant de mieux expliquer la chimie de coordination de l'anion oxalate à la fois vis-à-vis de la surface des QDs et vis-à-vis des cations métalliques de la première série de transition. Ces expériences préliminaires nous ont permis de sélectionner deux complexes portant le ligand oxalate, le premier de cuivre(II) et le second de nickel(II), qui ont été greffés sur des QDs. Les caractérisations des deux types de QDHS obtenus à partir de ces deux complexes seront présentés.

## IV.2. Chimie de coordination et ligand oxalate

### IV.2.1. Le ligand oxalate à la surface des QDs

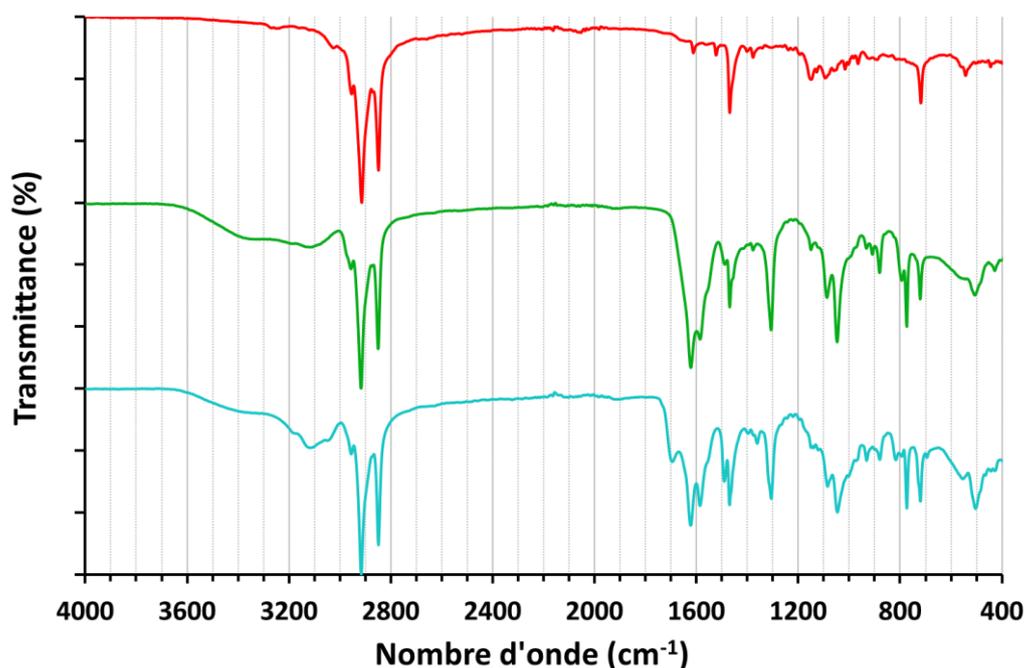
Si la fonctionnalisation de surface par le ligand oxalate est possible et favorisée, c'est parce qu'il est capable de compenser la charge positive des ions cadmium à la surface des QDs. Il apporte des charges négatives, ce qui en fait un ligand de type X mais, comme tout carboxylate, les doublets non-liants des carbonyles lui confèrent également un caractère L. C'est donc un ligand de type double LX puisqu'il s'agit d'un dicarboxylate. Les quatre sites de coordination qui le composent, lui permettent donc une large variété de modes de coordination avec la surface des QDs dont les principales sont présentées sur la figure 3.



**Figure 3 : Schéma représentant les différents modes de coordination possibles du ligand oxalate à la surface des QDs**

Le ligand peut être soit monodenté (a), soit pontant (c,f), soit chélatant (b,d,e) des ions cadmium de la surface des particules. Dans tous les cas, il pourra aussi être pontant vis-à-vis d'un autre cation métallique ajouté à la surface. En effet, la forme du ligand oxalate implique que des sites demeurent non-coordinés même lorsque le ligand est greffé à la surface des QDs. Nous avons donc, dans un premier temps, cherché à tester la disponibilité des ions oxalates de surface et leur réactivité vis-à-vis des cations métalliques.

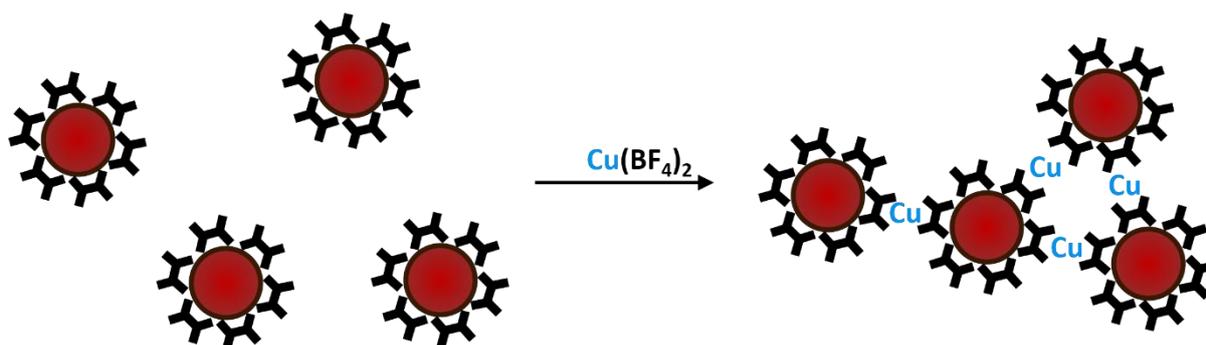
Lorsqu'une solution de tétrafluoroborate de Cu(II) est ajoutée à une solution de QDs fonctionnalisés par l'ion oxalate, les particules s'agrègent très rapidement et précipitent. Après lavage du précipité, son spectre IR est enregistré. Il est présenté figure 4 et comparé au spectre des QDs initiaux et au spectre des QDs fonctionnalisés par l'ion oxalate.



**Figure 4 : Spectres Infra-Rouge des QDs (rouge), des QDs après fonctionnalisation par l'oxalate (vert) et des QDs fonctionnalisés après réaction avec Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (bleu)**

Comme montré au chapitre III, le spectre des QDs fonctionnalisés par l'ion oxalate présente des bandes de vibration intenses à  $1587\text{ cm}^{-1}$  et  $1622\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux modes  $\nu(\text{C}=\text{O})$  qui ne sont pas présentes sur le spectre des QDs initiaux. Le spectre a été enregistré sur une platine ATR et est mieux résolu que celui présenté au chapitre III, ce qui permet de distinguer ces deux modes. Ce spectre est caractéristique d'un ion oxalate terminal et chélatant un ion cadmium de la surface des QDs (figure 3e).<sup>1-3</sup>

Après réaction avec le tétrafluoroborate de Cu(II), une troisième bande de vibration apparaît à  $1696\text{ cm}^{-1}$ . Celle-ci n'est pas dédoublée, ce qui indique un ion oxalate pontant. On pourrait attribuer cette nouvelle bande de vibration à la formation de ponts Cd-Ox-Cu-Ox-Cd inter-particules. Les ions Cu(II) ajoutés au milieu réactionnel servent alors de lien entre les nanoparticules qui s'agrègent et précipitent (figure 5). Cependant, on ne peut pas non plus exclure la possibilité que la précipitation soit due à l'augmentation de la force ionique ou à la formation d'autres complexes de cuivre en périphérie des QDs.



**Figure 5 : Schéma de l'agrégation des QDs fonctionnalisés par le ligand oxalate en présence de tétrafluoroborate de cuivre(II)**

Si cette expérience avait pour objectif de départ de tester la réactivité des particules fonctionnalisées par l'oxalate, elle montre dans tous les cas que l'oxalate est une sonde détectable en spectroscopie IR pour suivre la fonctionnalisation de la surface des QDs. En effet, même s'il ne s'agit pas d'un spin aussi élevé que celui de l'ion manganèse(II), le spin de  $\frac{1}{2}$  de l'ion cuivre(II) fait de lui un métal paramagnétique qui peut être inclus dans les QDHS. Cependant, comme indiqué en introduction, l'ajout d'un complexe de cuivre(II) dont la sphère de coordination n'est pas complète provoque la précipitation instantanée du milieu, comme dans le cas de l'ion solvaté présenté en détail ci-dessus. De plus, les solutions colloïdales de QDs fonctionnalisés par l'ion oxalate ne restent stables que quelques heures. Par conséquent,

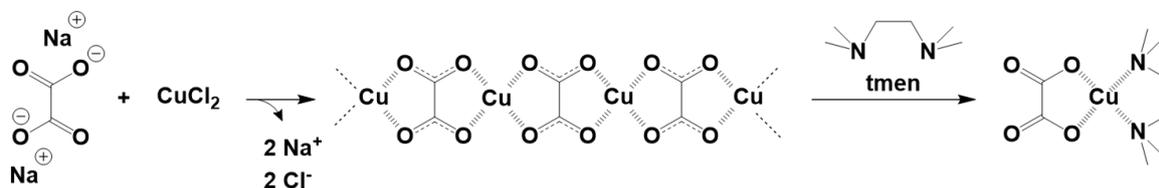
nous avons choisi d'adopter la stratégie de greffage des complexes en une seule étape, plus rapide, pour amener le cation paramagnétique à la surface des particules.

Si l'anion oxalate peut se lier selon différents modes de coordination à la surface des QDs, cette versatilité permet également une grande variété dans sa coordination aux cations métalliques de la première série de transition.<sup>4</sup> Nous avons ciblé la synthèse d'un complexe de Cu(II), d'un complexe de Ni(II) et d'un complexe de Mn(II). Nous avons choisi d'utiliser des ligands bloquant neutres pour ces trois complexes de sorte qu'avec l'oxalate les complexes soient neutres et donc solubles dans les solvants organiques comme les particules.

## IV.2.2. Complexes de Cu(II), de Ni(II) et de Mn(II) synthétisés

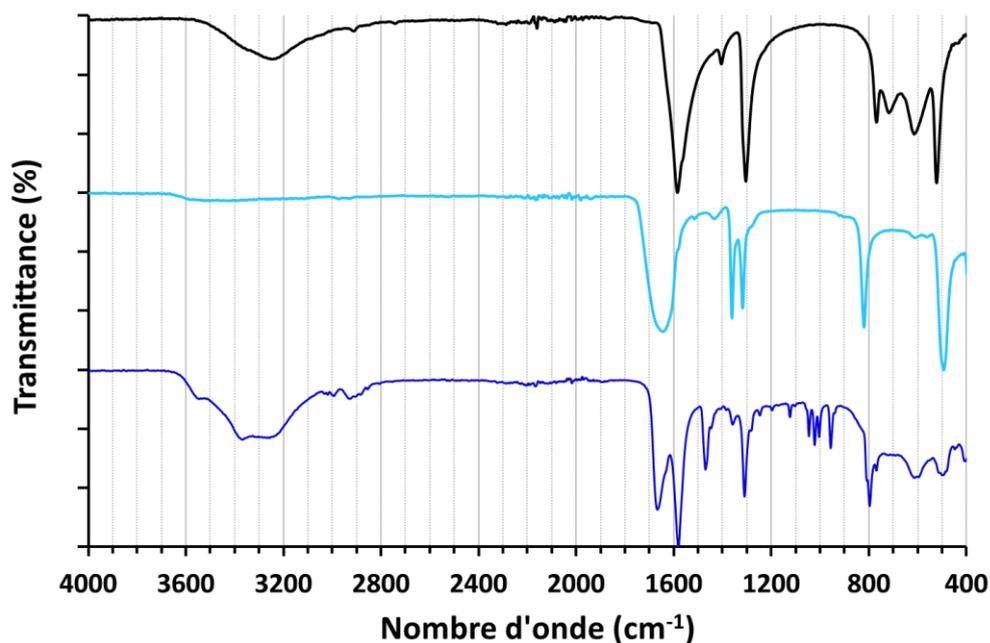
### a. Le complexe [Cu(Ox)(tmen)]

Nous avons choisi de préparer le complexe [Cu(Ox)(tmen)] (annexe B) qui est connu dans la littérature depuis les années 80<sup>5,6</sup> et utilisé en travaux pratiques à Sorbonne Université. Tmen désigne le ligand N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine. Ce complexe est de géométrie plan carré et il est neutre. Il est préparé par ajout du ligand tmen sur la chaîne d'oxalate de cuivre (figure 6).



**Figure 6 : Schéma de formation du complexe [Cu(ox)(tmen)]**

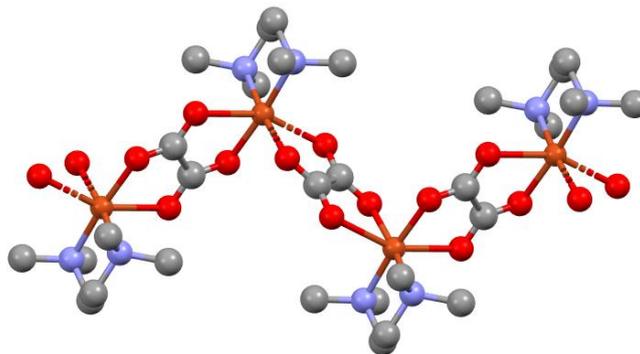
Dans l'eau, une solution de chlorure de cuivre(II) est d'abord ajoutée à une solution d'oxalate de sodium. Le précipité bleu clair qui se forme est centrifugé, lavé puis remis en suspension dans de l'eau distillée refroidie. Le ligand tmen est ajouté goutte à goutte jusqu'à dissolution du précipité bleu et obtention d'une solution bleu roi qui cristallise sur un bain de glace. Le solide obtenu est filtré puis lavé, un spectre IR en est enregistré. Ce spectre est présenté figure 7 avec le spectre de la chaîne d'oxalate de cuivre.



**Figure 7 : Spectres Infra-Rouge de l'oxalate de potassium (noir), de l'oxalate de cuivre (bleu clair) et du complexe [Cu(ox)(tmen)] (bleu foncé)**

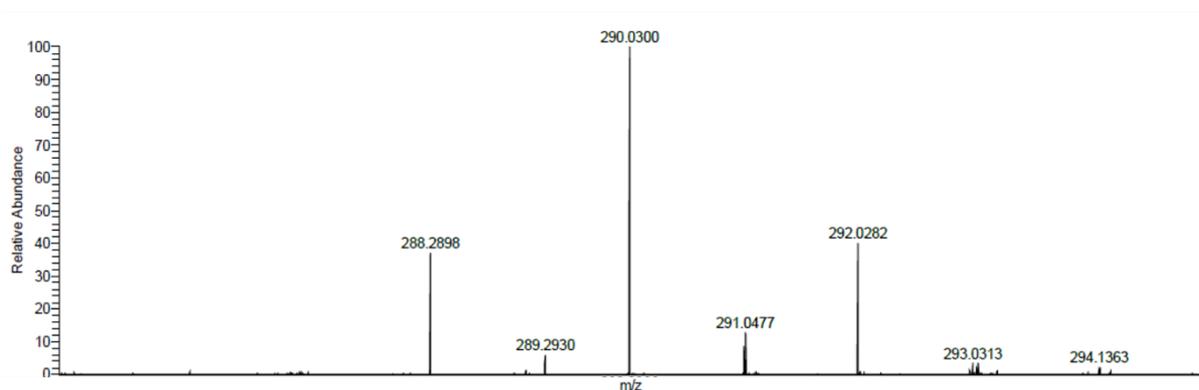
Le spectre IR permet de voir l'évolution du signal de l'oxalate à chaque étape de la formation du complexe. Le spectre de l'oxalate de potassium (noir) sert de référence au signal de l'oxalate non coordonné à  $1582\text{ cm}^{-1}$ . L'élargissement de ce signal sur le spectre IR de la chaîne d'oxalate de cuivre (bleu clair) provient du caractère polymérique de la chaîne. On note ici que les modes de vibration  $\nu(\text{C}=\text{O})$  ne sont pas dédoublés, indiquant un ion oxalate pontant.<sup>2,3,6</sup> Le spectre du complexe [Cu(ox)(tmen)] (bleu foncé) présente un signal  $\nu(\text{C}=\text{O})$  dédoublé donc caractéristique du ligand oxalate terminal (asymétrique) (figure 6).

La structure cristalline de ce complexe n'est pas référencée, sans doute à cause du manque de stabilité des cristaux qui se désolvent et évoluent facilement à température ambiante. En effet, en essayant de recristalliser ce complexe par évaporation lente, on forme une chaîne en zig-zag dans laquelle l'ion Cu(II) est octaédrique, l'ion oxalate est pontant et la sphère de coordination de l'ion Cu(II) est complétée par le ligand tmen (figure 8).



**Figure 8 : Représentation de la structure cristallographique de la chaîne formée à l'état solide par le complexe [Cu(ox)(tmen)]**

Afin de nous assurer que c'est bien le complexe mononucléaire plan carré qui est présent en solution, c'est-à-dire que c'est bien le complexe [Cu(Ox)(tmen)] qu'on peut espérer greffer à la surface des QDs, le spectre de masse en mode ESI-TOF de la solution du complexe dans le méthanol a été enregistré (figure 9).

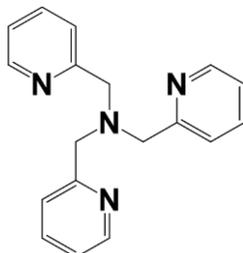


**Figure 9 : Spectre de masse de la solution de [Cu(ox)(tmen)] dans le méthanol**

Ce spectre de masse montre l'existence en solution du complexe visé à  $m/z = 290,03$  (complexe +  $\text{Na}^+$ ). La chaîne cristallisée est donc labile et ne se forme que lors de la formation du solide. Ce résultat confirme la stabilité du complexe [Cu(ox)(tmen)] en solution, ce qui nous permet d'envisager son utilisation pour la préparation de QDHs. Du fait du spin peu élevé de ce complexe de Cu(II) nous avons également cherché d'autres complexes à greffer à la surface des QDs, notamment un complexe de Mn(II), par analogie avec les QDs dopés évoqués au chapitre I.

### b. Synthèse d'un complexe de manganèse(II)

Dans ce complexe, tpma désigne le ligand tétradente tris(pyridylméthyl)amine (figure 10).

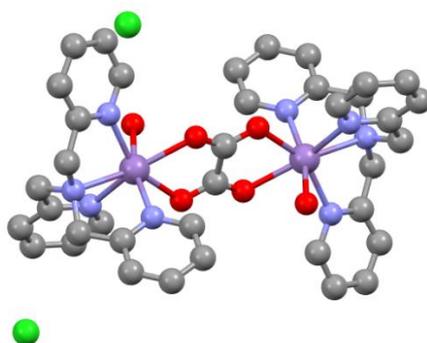


**Figure 10 : Ligand tris(pyridylméthyl)amine (tpma)**

Nous avons choisi d'utiliser ce ligand parce qu'il laisse deux positions de coordination libres à l'ion Mn(II) pour l'anion oxalate. C'est également un ligand utilisé au laboratoire pour fonctionnaliser d'autres types de particules<sup>7</sup> et qui stabilise bien les ions auxquels il est lié, ce qui empêche toute diffusion potentielle de l'ion paramagnétique dans le cœur des particules.

Pour la synthèse du complexe, une solution de tpma dans le méthanol est ajoutée à une suspension de chlorure de manganèse(II) dans le méthanol en proportion équimolaire. Le milieu est placé sous agitation et chauffé à 50°C jusqu'à dissolution du sel métallique puis un équivalent d'oxalate de potassium est ajouté (annexe B).

Après la réaction, des cristaux sont obtenus par diffusion lente d'acétate d'éthyle dans la solution méthanolique du complexe, préalablement filtrée. La structure obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal est donnée figure 11.



**Figure 11 : Représentation de la structure cristallographique obtenue à la suite de la synthèse du complexe de Mn(II)**

Cette structure DRX nous révèle qu'un complexe dinucléaire de Mn(II) de formule  $[\text{Mn}_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tpma})_2] \cdot \text{Cl}_2$  est obtenu. Dans cette structure, les ions manganèse(II) sont heptacoordinés. Chaque ion Mn(II) porte un ligand tpma tétracoordiné et deux de ses positions sont occupées par l'anion oxalate chélatant et pontant les ions Mn(II) entre eux. La sphère de coordination de chaque ion Mn(II) est complétée par une molécule d'eau. Le complexe est dicationique, sa charge est compensée par deux ions chlorures non coordinés. Le complexe se forme donc selon les réactions bilan suivantes :

- $\text{tpma} + \text{MnCl}_2 \rightarrow [\text{Mn}(\text{tpma})\text{Cl}_2]$
- $2 [\text{Mn}(\text{tpma})\text{Cl}_2] + \text{K}_2\text{Ox} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Mn}_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tpma})_2]^{2+} + 2 \text{Cl}^- + 2 \text{KCl}$

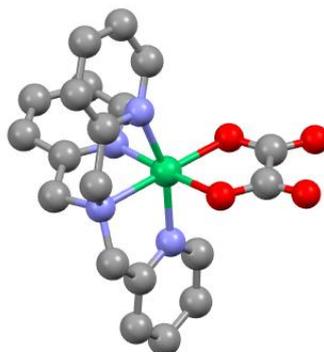
Dans le complexe final, l'oxalate n'étant pas terminal, il n'est pas libre pour se greffer à la surface des QDs, il ne peut donc pas, à priori, être employé à la formation d'un hybride. On ne peut cependant pas exclure le fait que, comme pour le complexe  $[\text{Cu}(\text{Ox})(\text{tmen})]$ , ce complexe ne soit pas représentatif de l'espèce en solution. Mais l'étude en solution n'a pas pu être menée à terme dans le temps imparti par la thèse, ce complexe de Mn(II) n'a donc pas été utilisé par la suite.

### c. Le complexe $[\text{Ni}(\text{ox})(\text{tpma})]$

En parallèle du complexe de manganèse, nous avons cherché à former son équivalent avec l'ion nickel(II) (annexe B). Le nickel étant également paramagnétique ( $S = 1$ ) et généralement impliqué dans des complexes octaédriques, il s'agit d'un bon candidat à la formation de complexes à greffer par une stratégie en une étape. Contrairement au cas du Mn(II) le complexe mononucléaire  $[\text{Ni}(\text{Ox})(\text{bpy})_2]$  ( $\text{bpy} = 2,2'$  bipyridine) existe.<sup>8</sup> Il est donc possible d'obtenir des complexes du Ni(II) octaédriques présentant un ligand oxalate terminal. Ce complexe  $[\text{Ni}(\text{Ox})(\text{bpy})_2]$  a été synthétisé dans l'équipe mais nous ne l'avons pas utilisé pour des raisons de solubilité. C'est pourquoi nous avons remplacé les deux ligands bidentes bpy par le ligand tétradente tpma.

Pour former le complexe, on prépare une solution de chlorure de nickel dans l'eau (solution verte). Le ligand tpma est aussi partiellement dissout dans l'eau (solution jaune) à 70°C. La solution de chlorure de nickel est ajoutée à chaud à la solution de tpma. Le milieu est maintenu à chaud et éventuellement soumis aux ultrasons jusqu'à obtenir une solution limpide mauve. L'oxalate de potassium est ensuite ajouté solide au milieu. Il se dissout rapidement et la solution vire au fuchsia. Après retour à température ambiante, la solution est d'abord concentrée par évaporation à pression réduite et le résidu est laissé évaporer pour former des

cristaux violets dont la structure cristalline a été résolue par diffraction des rayons X sur monocristal. Cette structure est présentée figure 12.



**Figure 12 : Représentation de la structure cristallographique du complexe de Ni(II) obtenue**

Contrairement au complexe de manganèse, le complexe de nickel obtenu est bien mononucléaire et de formule  $[\text{Ni}(\text{Ox})(\text{tpma})]$ . L'ion  $\text{Ni}(\text{II})$  est dans un environnement octaédrique déformé. Il porte le ligand tpma tétradente et présente bien un oxalate terminal disponible pour le greffage à la surface des particules. Le complexe se forme donc selon les réactions bilan suivantes :

- $\text{tpma} + \text{NiCl}_2 \rightarrow [\text{Ni}(\text{tpma})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + 2\text{Cl}^-$
- $[\text{Ni}(\text{tpma})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + \text{K}_2\text{Ox} \rightarrow [\text{Ni}(\text{Ox})(\text{tpma})] + 2\text{K}^+$

Pour des raisons de temps ce complexe n'a pas encore été utilisé pour former des QDHs.

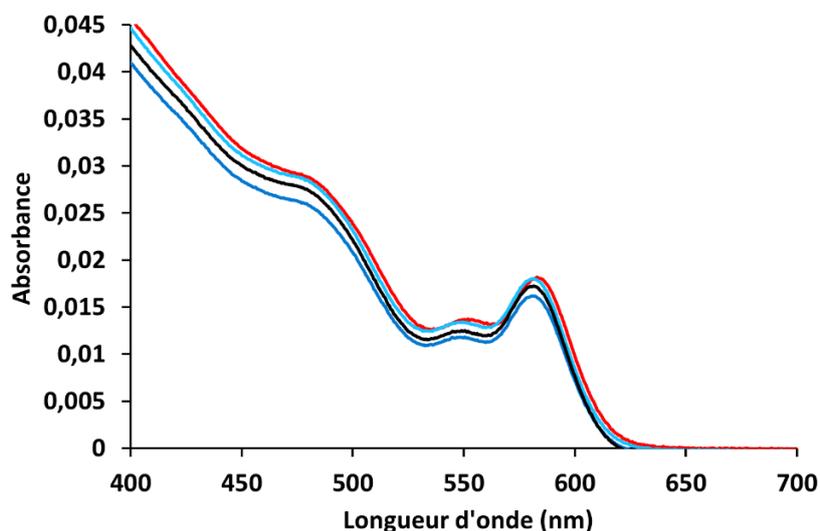
### **IV.3. Les hybrides obtenus à partir du complexe $[\text{Cu}(\text{ox})(\text{tmen})]$**

Les quantum dots hybrides obtenus qui ont pu être étudiés ont été formés via la stratégie en une étape. D'une part, les QDs sont mis en suspension dans le THF, et d'autre part, le complexe est dissout dans le méthanol. On ajoute ensuite un volume de solution de complexe qui correspond à un nombre d'équivalent de complexes défini par  $\text{nm}^2$  de surface totale de QDs disponible (annexe C). La concentration de la solution de complexe est ajustée pour ajouter le moins de méthanol possible à la suspension de QDs puisque le méthanol fait précipiter les particules. Après réaction, le milieu réactionnel est centrifugé, en y ajoutant du méthanol pour aider à la précipitation si nécessaire, et le culot est lavé une fois supplémentaire au méthanol pour en éliminer l'excès de complexe avant de récupérer les particules fonctionnalisées.

### IV.3.1. Fonctionnalisation à moins de 0,02 équivalent de complexe par nm<sup>2</sup> de CdSe

Dans un premier temps, les QDs ont été fonctionnalisés par introduction de  $5.10^{-4}$  à  $1.10^{-2}$  eq.nm<sup>-2</sup> de complexe dans le milieu réactionnel. Même avec  $5.10^{-4}$  eq.nm<sup>-2</sup>, si la fonctionnalisation est quantitative, cela revient à apporter un nombre d'atomes de métal paramagnétiques supérieur à celui qu'il est possible d'atteindre par dopage. Pour reprendre l'exemple donné en introduction, le greffage de surface d'une particule de 5 nm permet d'ajouter environ 8000 fois plus d'atomes paramagnétiques par particule que le dopage moyen des QDs de CdSe.

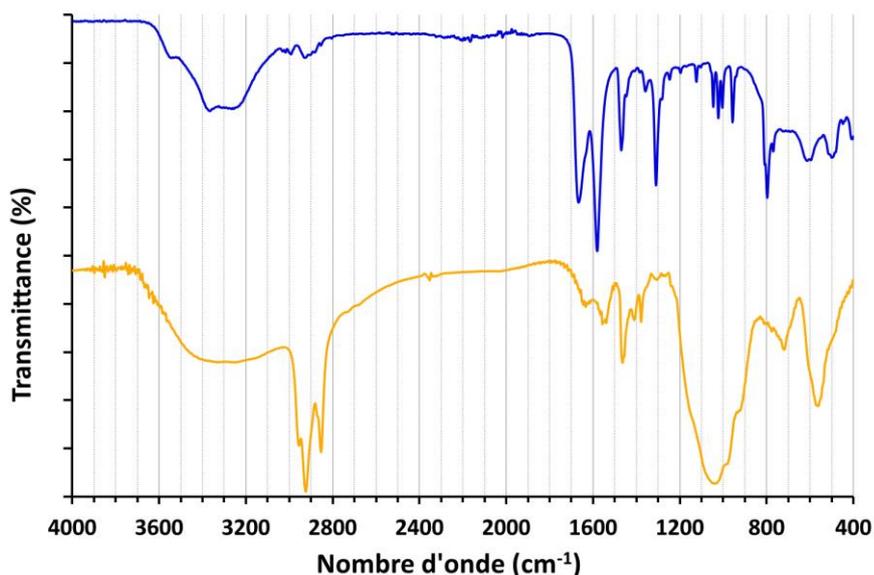
Nous avons représenté sur la figure 13 les spectres d'absorption de QDs seuls et en présence de  $6,4.10^{-4}$ ,  $1,3.10^{-3}$  et  $1,3.10^{-2}$  eq.nm<sup>-2</sup>.



**Figure 13 : Spectres d'absorption des QDs non fonctionnalisés (rouge), de QDs en présence de  $6,4.10^{-4}$  équivalent (bleu clair), de  $1,3.10^{-3}$  équivalent (bleu foncé) et de  $1,3.10^{-2}$  équivalent (noir) de  $[Cu(ox)(tmen)]$  par nm<sup>2</sup> de surface**

On remarque tout d'abord qu'il y a très peu de différence entre ces quatre spectres. Même si l'on observe un léger décalage du pic excitonique des QDs à 583 nm, celui-ci est trop faible pour être significatif. Cela peut signifier soit que la présence du cuivre ne modifie pas le signal d'absorption, soit qu'il n'est simplement pas présent à la surface des particules.

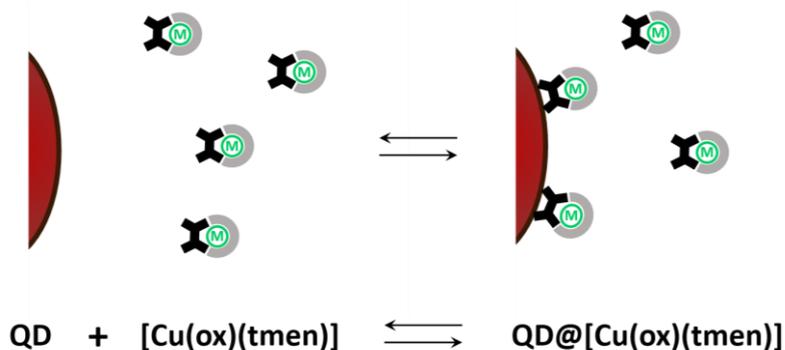
Pour pouvoir départager ces deux hypothèses, une mesure RPE a été effectuée pour vérifier la présence du cuivre à la surface des particules mais celui-ci est silencieux. Il semblerait donc que le cuivre n'est pas à la surface des particules. Pour savoir pourquoi, le spectre infra-rouge du composé est présenté figure 14.



**Figure 14 : Spectres Infra-Rouge du complexe [Cu(ox)(tmen)] (bleu) et de QD mis à réagir en présence de  $1,3 \cdot 10^{-3}$  eq.nm<sup>-2</sup> de complexe (jaune)**

La figure 14 montre à nouveau le spectre infra-rouge du complexe seul (bleu) sur lequel on retrouve le signal  $\nu(\text{C}=\text{O})$  dédoublé de l'oxalate à 1580 et 1665  $\text{cm}^{-1}$ . En comparant ce spectre à celui des QDs après fonctionnalisation en présence de  $1,3 \cdot 10^{-3}$  équivalent par  $\text{nm}^2$  de complexe, on constate l'absence totale du signal de l'oxalate, dédoublé ou non. Le résultat est le même pour les QDs mis en présence de  $1,3 \cdot 10^{-2}$  eq.nm<sup>-2</sup> de CdSe. Nous avons donc la confirmation que le complexe ne se trouve pas à la surface des QDs.

L'hypothèse émise pour expliquer l'absence de greffage du complexe à la surface des particules est la faible concentration en [Cu(ox)(tmen)] à laquelle nous nous sommes placés. En effet, la fonctionnalisation repose sur un échange de complexes entre la surface de la particule et le milieu. Cet échange est en équilibre entre le complexe libre et le complexe greffé tel que schématisé sur la figure 15.



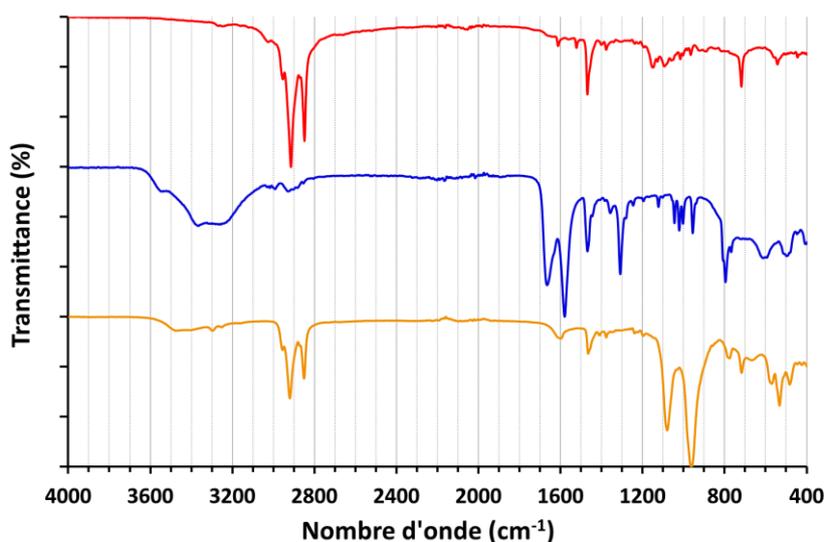
**Figure 15 : Schéma de l'équilibre de complexation à la surface des QDs**

En suivant cette hypothèse, il est donc possible de déplacer l'équilibre en faveur du complexe greffé (QD@[Cu(ox)(tmen)]) en augmentant la concentration de complexes dans le milieu. Puisque nous travaillons à des volumes et des concentrations en QD dont les ordres de grandeur restent les mêmes, cela revient à augmenter le nombre d'équivalent par nm<sup>2</sup> de CdSe introduit dans les milieux réactionnels.

### IV.3.2. Fonctionnalisation à plus de 0,02 équivalent de complexe par nm<sup>2</sup> de CdSe

Dans un deuxième temps, la réaction de fonctionnalisation des QDs a donc été effectuée avec de 0,05 à 5 eq.nm<sup>-2</sup>, comme précédemment, en veillant à introduire le minimum de méthanol dans le milieu réactionnel.

Avant de procéder à une analyse RPE, un spectre IR a été enregistré. Il est présenté en figure 16.

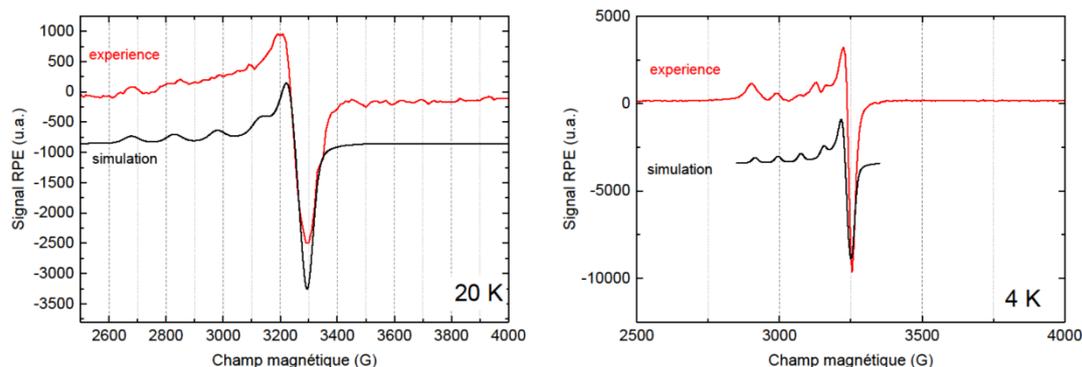


**Figure 16 : Spectres Infra-Rouge de QDs non fonctionnalisés (rouge), du complexe [Cu(ox)(tmen)] (bleu) et des QDs fonctionnalisés en présence de 0,083 eq.nm<sup>-2</sup> de complexe (orange)**

Le spectre IR orange visible sur la figure 16 est celui de QDs qui ont été fonctionnalisés par réaction en présence de 0,083 eq.nm<sup>-2</sup> de complexe. Contrairement à celui présenté en figure 14, on y retrouve cette fois le signal de l'oxalate à 1597 cm<sup>-1</sup>. On remarque que le signal n'est pas dédoublé, ce qui est cohérent avec l'hypothèse selon laquelle le complexe a été greffé avec succès. En effet, une fois greffé, l'oxalate est pontant et ne présente plus de signal dédoublé propre à l'oxalate terminal. Les autres spectres servent de référence : le spectre rouge est celui

de QDs non fonctionnalisés ne présentant pas le signal de l'oxalate et le spectre bleu est celui du complexe  $[\text{Cu}(\text{ox})(\text{tmen})]$ .

Le spectre IR allant dans le sens d'un greffage du complexe à la surface des QDs, l'étape suivante est l'analyse RPE susceptible de montrer la présence du cuivre paramagnétique. Le spectre RPE réalisé par Jurgen von Bardeleben et Jean-Louis Cantin à l'INSP, est donné figure 17.

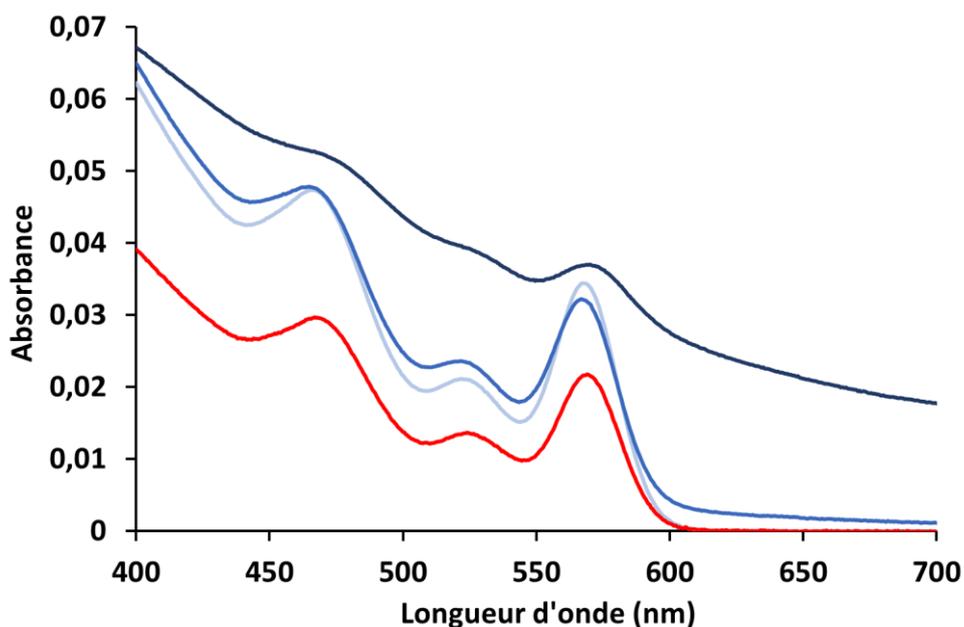


**Figure 17 : Spectres RPE de QDs fonctionnalisés par  $0,083 \text{ eq.nm}^{-2}$  de  $[\text{Cu}(\text{ox})(\text{tmen})]$  (rouge) à 20K (gauche) et 4K (droite). Sur chaque spectre apparaît une simulation (noir)**

En première approche, les spectres RPE enregistrés à 20 et 4K permettent d'observer la présence du signal relativement caractéristique du cuivre qui apparaît aux alentours de  $g = 2$ . Etant donné que l'excès de complexe a été éliminé par lavages (l'absence de complexe dans le surnageant a été vérifiée par spectroscopie UV-visible), la présence du signal du cuivre implique que le complexe a bien été greffé à la surface des particules. Les simulations « grossières » qui accompagnent ces spectres nous permettent une estimation des valeurs des raies associées aux facteurs  $g_{\parallel}$  et  $g_{\perp}$ . Ces facteurs prennent respectivement les valeurs de 2,05 et 2,30 à 20K, et 2,05 et 2,20 à 4K. Les simulations permettent également d'estimer les constantes de couplage hyperfin  $A_{zz}$  qui vaut 150 G à 20K et 80 G à 4K. Il est cependant important de garder à l'esprit que ces simulations donnent un premier ordre de grandeur des constantes. En effet, elles ne se superposent pas parfaitement aux spectres expérimentaux dont la complexité suggère la présence de plusieurs configurations différentes du cuivre. Ceci est d'ailleurs cohérent avec la variété des modes de coordination de l'oxalate sur les QDs évoquée en IV.2.1 et qui implique également une variété d'environnement du cuivre. Par ailleurs, c'est aussi un indice du fait que le complexe est bien greffé en surface et pas simplement immobilisé par interactions faibles à la proximité de la surface des nanocristaux.

De plus, les simulations suggèrent un décalage de la valeur de  $g_{\parallel}$  de 2,30 à 2,20 et une variation de la constante de couplage  $A_{zz}$  de 150 à 80G en passant de 20 à 4K. Cette variation pourrait être expliquée par la contrainte structurelle imposée au complexe par le réseau cristallin.<sup>9</sup> En effet, la contraction du réseau du nanocristal qui accompagne la descente en température est importante. Cette contraction du réseau modifie donc les angles et distances entre les atomes de surface des QDs. Ceci modifierait donc également la structure des complexes liés à ces atomes, et ainsi le facteur  $g_{\parallel}$  et les constantes de couplage du signal RPE du cuivre à l'intérieur du complexe.

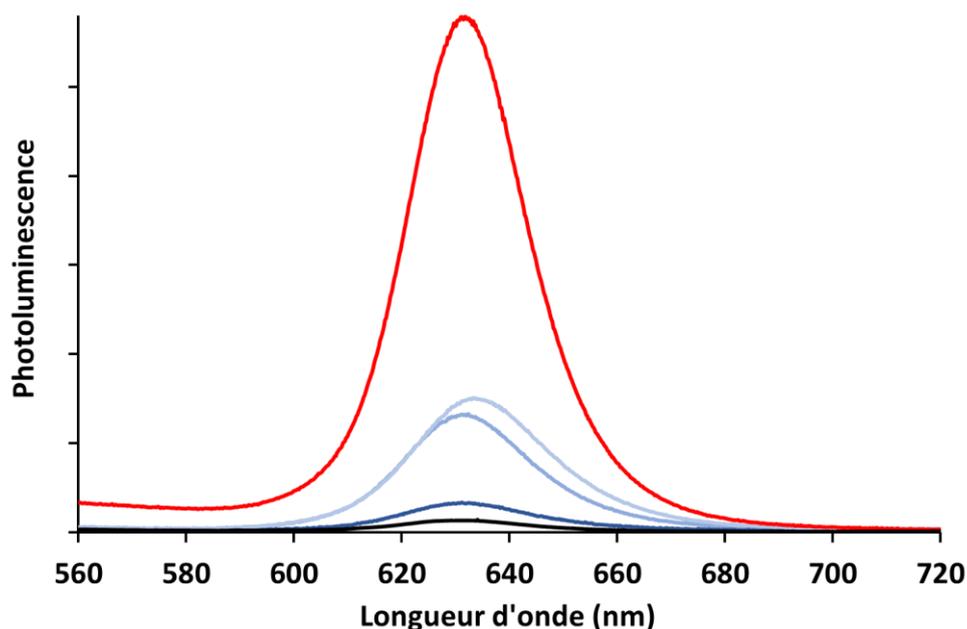
Ces observations confirment les hypothèses émises à partir du spectre infra-rouge. Pour mesurer l'effet du greffage sur les propriétés optiques des QDs, nous avons enregistré les spectres d'absorption présentés en figure 18.



**Figure 18 : Spectre d'absorption QD (rouge) 0,005 eq (bleu pâle), 0,5 eq (bleu) et 5 eq (bleu foncé)**

Ces spectres permettent tout d'abord de constater la dégradation du profil du spectre des QDs. En augmentant la quantité de complexe ajoutée au milieu, cela entraîne un élargissement des signaux d'absorption par rapport aux particules non fonctionnalisées. Cette modification pourrait être interprétée comme l'augmentation du nombre de niveaux d'énergie provoquée par le greffage du complexe en surface des QDs. En revanche, on n'observe pas de décalage significatif du pic excitonique à 569 nm, ce qui montre l'absence de changement du confinement de l'exciton. Toutefois l'allure des spectres reste peu modifiée pour des quantités

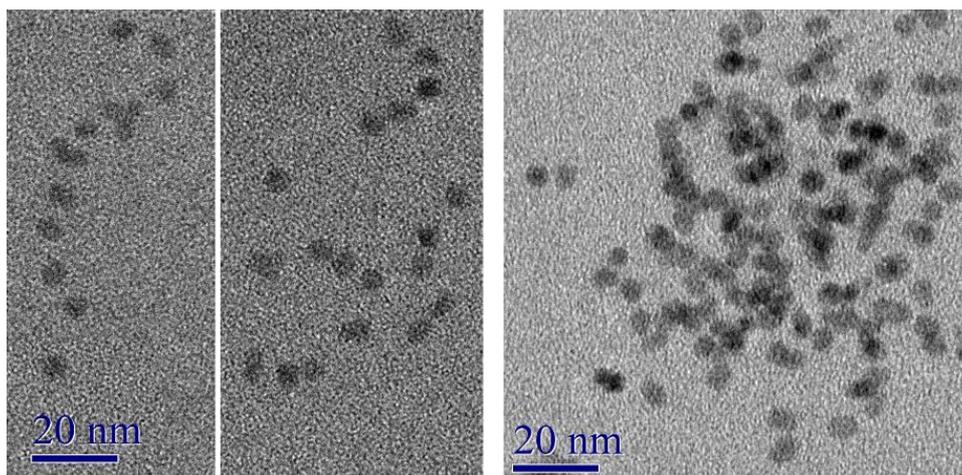
de complexes introduites de  $0,005 \text{ eq.nm}^{-2}$  de complexe. En revanche, en présence de  $5 \text{ eq.nm}^{-2}$  de complexe (spectre bleu foncé), on constate une variation très forte des signaux et de la ligne de base, signe d'un fort effet de dispersion de la lumière. Ce dernier est dû à la perte de stabilité colloïdale observée en augmentant la quantité de complexes introduite dans le milieu réactionnel. On peut observer les mêmes variations dans une moindre mesure pour les particule dont la fonctionnalisation a eu lieu en présence de  $0,5 \text{ eq.nm}^{-2}$  de complexes. Nos expériences nous ont permis de montrer qu'il ne s'agit pas d'un effet de déstabilisation lié à l'ajout de mauvais solvant mais bien d'un effet du greffage. On peut également observer l'effet de greffage du complexe par la variation des spectres d'émission en fonction de la quantité de matière de complexe introduite dans le milieu (figure 19).



**Figure 19 : Spectres d'émission de QDs (rouge), de  $2,2 \cdot 10^{-2}$  ;  $4,5 \cdot 10^{-2}$  ;  $9,0 \cdot 10^{-2}$  (bleu de plus en plus foncé) et  $2,2 \cdot 10^{-1} \text{ eq.nm}^{-2}$  de complexes (noir)**

En augmentant le nombre d'équivalents de complexe ajoutés au milieu (spectres bleus du plus clair au plus foncé) on observe la décroissance du pic excitonique d'émission à 632 nm. Comme dans le cas de l'absorption, on n'observe pas de décalage du pic, ce qui nous permet de penser que le confinement n'est pas modifié. La largeur à mi-hauteur de tous les pics reste proche de 28 nm et nous permet également de conclure qu'il n'y a pas de dégradation de la surface des particules comme cela a été le cas avec l'ajout d'oxalate seul.

L'absence de dégradation a également été vérifiée par imagerie MET dont les clichés sont présentés en figure 20.



**Figure 20 : Clichés MET de QDs non fonctionnalisés (gauche) et de QDs fonctionnalisés en présence de  $2,2 \cdot 10^{-1}$  eq.nm<sup>-2</sup> de complexe [Cu(ox)(tmen)]**

La mesure des diamètres des particules non fonctionnalisées à partir des images MET présentés en figure 20 donne une valeur moyenne de  $6,1 \pm 0,6$  nm (mesurée sur 286 particules sur 6 clichés). Ces mêmes mesures pour des particules fonctionnalisées en présence de  $2,2 \cdot 10^{-1}$  eq.nm<sup>2</sup> de complexe nous donne une valeur de  $5,9 \pm 0,6$  nm (mesurée sur 576 particules sur 5 clichés). La différence de diamètre non significative mesurée avant et après fonctionnalisation appuie les observations faites à partir des spectres d'absorption et d'émission : les particules ne sont pas dégradées par le greffage à leur surface du complexe [Cu(ox)(tmen)].

Toutes ces caractérisations nous confirment que nous sommes parvenus à fonctionnaliser les QDs avec le complexe de cuivre [Cu(ox)(tmen)]. Nous savons également que le greffage efficace du complexe nécessite de travailler à une quantité suffisamment élevée de complexes introduits dans le milieu réactionnel par rapport à la surface de CdSe disponible.

#### **IV.4. Conclusion : les premiers hybrides et les perspectives ouvertes**

Malgré le défi synthétique que cela a représenté, nous sommes finalement parvenus à former des quantum dots hybrides de CdSe, les QD@[Cu(ox)(tmen)]. En exploitant la chimie de coordination de l'oxalate, nous avons exploré le greffage du complexe de cuivre [Cu(ox)(tmen)] et mis en évidence l'équilibre réactionnel qui gouverne l'efficacité de cette fonctionnalisation des particules. En effet, il ne s'agit pas d'une réaction quantitative et le

déplacement de l'équilibre en faveur du greffage nécessite de placer les particules en présence d'un large excès de complexe.

Pris par le temps, nous n'avons pas eu l'occasion de tester le greffage du complexe de nickel [Ni(ox)(tpma)] également synthétisé et isolé, et dont la structure en fait un bon candidat à la fonctionnalisation des QDs. Nous n'avons finalement pas pu isoler le complexe de manganèse [Mn(ox)(tpma)] mais la chimie des complexes de manganèse étant riche, d'autres complexes de coordination pourront être testés.

Les premiers hybrides formés ont été transmis à Eric Freysz et Jean Oberlé, au LOMA, à Bordeaux, et sont actuellement en cours d'analyse par absorption transitoire et mesures de photoluminescence résolue en temps.

- (1) Girerd, J.-J. Interaction d'échange Dans Les Complexes Polynucléaires : Modèle Lien de Valence et Confrontation à l'expérience. Thèse de Doctorat, Orsay, 1982.
- (2) Nakatmoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A, Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, 6th edn.; Wiley: Hoboken, 2009; Vol. A.
- (3) Nakatmoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, 6th edn.; Wiley: Hoboken, 2009; Vol. B.
- (4) Marinescu, G.; Andruh, M.; Lloret, F.; Julve, M. Bis(Oxalato)Chromium(III) Complexes: Versatile Tectons in Designing Heterometallic Coordination Compounds. *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255* (1–2), 161–185. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.08.004>.
- (5) Julve, M.; Verdaguer, M.; Gleizes, A.; Philoche-Levisalles, M.; Kahn, O. Design of .Mu.-Oxalato Copper(II) Binuclear Complexes Exhibiting Expected Magnetic Properties. *Inorg. Chem.* **1984**, *23* (23), 3808–3818. <https://doi.org/10.1021/ic00191a028>.
- (6) Michalowicz, A.; Girerd, J. J.; Goulon, J. EXAFS [Extended x-Ray Absorption Fine Structure] Determination of the Copper Oxalate Structure. Relation between Structure and Magnetic Properties. *Inorg. Chem.* **1979**, *18* (11), 3004–3010. <https://doi.org/10.1021/ic50201a012>.
- (7) Prado, Y.; Daffé, N.; Michel, A.; Georgelin, T.; Yaacoub, N.; Grenèche, J.-M.; Choueikani, F.; Otero, E.; Ohresser, P.; Arrio, M.-A.; Cartier-dit-Moulin, C.; Saintavit, P.; Fleury, B.; Dupuis, V.; Lisnard, L.; Fresnais, J. Enhancing the Magnetic Anisotropy of Maghemite Nanoparticles via the Surface Coordination of Molecular Complexes. *Nature Communications* **2015**, *6* (1), 10139. <https://doi.org/10.1038/ncomms10139>.
- (8) Charron, G.; Malkin, E.; Rogez, G.; Batchelor, L. J.; Mazerat, S.; Guillot, R.; Guihéry, N.; Barra, A.-L.; Mallah, T.; Bolvin, H. Unraveling  $\sigma$  and  $\pi$  Effects on Magnetic Anisotropy in Cis-NiA4B2 Complexes: Magnetization, HF-HFEPR Studies, First-Principles Calculations, and Orbital Modeling. *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22* (47), 16850–16862. <https://doi.org/10.1002/chem.201602837>.
- (9) Holm, R. H.; Kennepohl, P.; Solomon, E. I. Structural and Functional Aspects of Metal Sites in Biology. *Chem. Rev.* **1996**, *96* (7), 2239–2314. <https://doi.org/10.1021/cr9500390>.

# Conclusion

## Conclusion

A l'interface entre la chimie des matériaux, la chimie de coordination et la physique, la conception, la réalisation et la caractérisation des quantum dots hybrides présentés dans cette thèse a été un vrai défi synthétique. Les QDHs CdSe@[Cu(ox)(tmen)] constituent le tout premier exemple de QDs décorés par des complexes de coordination. Pour en arriver là et malgré le retard causé par la crise sanitaire, ce travail de thèse a permis de préparer le terrain pour la prochaine génération de QDHs, tant pour la synthèse des nanocristaux, leur manipulation et leur caractérisation, que pour la modification de leur surface et la création d'un nouveau type d'édifices chimiques.

La chimie de coordination étant la spécialité de l'équipe ERMES, le développement des connaissances et des savoirs-faires a été centré sur la particule et son interaction avec les complexes de coordination. Un protocole de synthèse de particules a été défini et rendu aussi reproductible que possible par l'identification de facteurs clés lors de la synthèse de nanocristaux. Les traitements post-synthétiques ont également été décrits de même que les outils mis en place afin d'adapter ces techniques au comportement versatile des QDs. La caractérisation des QDs a été affinée par l'accumulation d'expériences, ce qui nous a permis d'appréhender la complexité de la chimie de surface des particules. Cette complexité est causée par la variabilité de leurs caractéristiques (taille, forme, défauts, composition,...). Pour finir, nous avons conçu des complexes de coordination et adapté les stratégies de greffage pour les lier aux nanoparticules, et établir un couplage entre QDs et complexes.

Plusieurs caractérisations ont été prévues pour compléter les résultats obtenus avec les QD@[Cu(ox)(tmen)] :

- La quantification des complexes greffés à la surface des particules permettrait de déterminer le nombre de complexes qu'il est possible de greffer par unité de surface.
- La modulation de cette quantité de complexe avec, notamment, l'utilisation de complexes de zinc isostructuraux mais diamagnétiques, pour faire varier les proportions de métaux paramagnétiques greffés.
- Les analyses RPE sous irradiation afin d'observer les variations de signaux des éléments paramagnétiques avec et sans le couplage avec l'exciton de la particule.
- Les mesures d'absorption transitoire et de photoluminescence résolue en temps afin d'observer les cinétiques des processus optiques ayant lieu pour les QDHs.

- Ces mesures ont également pour objectif l'observation du décalage ultra-rapide dans les faibles énergies de la photoluminescence. Ce décalage est le signe de la formation du polaron magnétique qui reste l'évènement que nous cherchons à reproduire dans les systèmes hybrides.
- Les mesures des propriétés optiques sous champ magnétique sont également susceptibles de nous apporter des informations sur la présence du polaron magnétique et de compléter nos résultats.

Il est, selon moi, certains faits qui méritent d'être soulignés et qu'il peut être important de garder à l'esprit dans la suite de l'étude des QDHs. Tout d'abord, si la synthèse de QDs en phase hexagonale (würtzite) est maintenant très bien définie et maîtrisée, il me semble indispensable de finir le développement de la synthèse des QDs en phase cubique (zinc blende). Cette dernière est plus simple, plus rapide, moins dangereuse et même si sa maîtrise n'est pas encore complète, elle fournit des QDs dont la composition de la surface simplifie la chimie et les échanges qui y ont lieu. Travailler avec des nanocristaux est complexe et je pense que toutes source de complexité qui peut être éliminée doit l'être systématiquement.

La formation du polaron magnétique nécessite le couplage de l'exciton avec le métal de transition inclus dans le complexe de coordination greffé à la surface des particules. Ce couplage nécessite une diminution du confinement de l'exciton et sa délocalisation jusqu'au métal de transition. Les dithiocarbamates ont montré des résultats très encourageants dans ce sens et me semblent représenter une piste particulièrement intéressante.

De nombreuses autres idées ont également été envisagées. Elles constituent autant de pistes potentielles pour ce projet de recherche. Parmi celle-ci, on peut citer le greffage des complexes de coordination sur une monocouche de sulfure<sup>1</sup>, l'utilisation de ligands pontants autres que ceux évoqués précédemment (par exemple les cyclam, bipyridines et oxamates), la modification des ligands terminaux pour stabiliser les suspensions de particules fonctionnalisées. L'utilisation d'autres métaux de transition impliqués dans le complexe de coordination tels que le cobalt, le fer ou encore le chrome<sup>2</sup>. L'apport de la chimie de coordination à celle des QDs permettrait en théorie d'ancrer à leur surface tous les ions paramagnétiques que compte le tableau périodique, ce qui laisse envisager des propriétés magnéto-optiques encore à découvrir.

Les nanoparticules de semi-conducteurs sont des objets déjà fascinants de par leurs propriétés issues du confinement quantique de l'exciton. L'observation de la modification de leurs propriétés optiques sans modification de leur structure mais par simple greffage d'objets

à leur surface est encore plus fascinant. L'idée de conférer, en plus, des propriétés magnétiques à ces particules en ajoutant les spins de métaux de transition à leur surface représente une avancée particulièrement excitante qui ne peut demeurer inexplorée : il s'agit de la formation d'une aimantation macroscopique photo-induite et ce, à l'échelle de la particule unique. L'étude des QDHs n'en est qu'à ses débuts et il reste assurément un travail considérable de recherche à fournir pour appréhender et utiliser ces nouveaux objets.

(1) Ithurria, S.; Talapin, D. V. Colloidal Atomic Layer Deposition (c-ALD) Using Self-Limiting Reactions at Nanocrystal Surface Coupled to Phase Transfer between Polar and Nonpolar Media. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (45), 18585–18590. <https://doi.org/10.1021/ja308088d>.

(2) Kobak, J.; Smoleński, T.; Goryca, M.; Papaj, M.; Gietka, K.; Bogucki, A.; Koperski, M.; Rousset, J.-G.; Suffczyński, J.; Janik, E.; Nawrocki, M.; Golnik, A.; Kossacki, P.; Pacuski, W. Designing Quantum Dots for Solotronics. *Nat Commun* **2014**, *5* (1), 3191. <https://doi.org/10.1038/ncomms4191>.

# **Annexes**

## Annexe A

### Sources des réactifs :

Sélénium (Se) 99%, Alfa Aesar ; Oxide de cadmium (CdO) 99,95%, Alfa Aesar ; Trioctylphosphine (TOP) 97%, Sigma-Aldrich ; Di-N-octylamine (DNOA) 96%, Alfa Aesar ; Acide Stéarique (ASt) 95%, Sigma-Aldrich ; Oxide de trioctylphosphine (TOPO) 90%, Sigma-Aldrich ; Hexadécylamine (HDA) 90%, Alfa Aesar ; 1-octadécène (ODE) 90%, Sigma-Aldrich ; Acide Oléique (AO) 90%, Alfa Aesar ; Disulfure de carbone 99,9%, Sigma-Aldrich ; Hydroxide de Sodium, Merck, ACS Reagent ; Aminobenzène (Aniline) 99%, Sigma-Aldrich ; Hydroxide d'ammonium 28-30% NH<sub>3</sub>, Alfa Aesar, ACS Reagent ; 4-Aminopyridine 98%, Sigma-Aldrich ; Oxalate de sodium (Na<sub>2</sub>Ox) 99%, Alfa Aesar ; Oxalate de potassium monohydraté (K<sub>2</sub>Ox.H<sub>2</sub>O) 99%, Alfa Aesar ; Chlorure de cuivre dihydraté PA, Sigma-Aldrich ; N,N,N',N'-tetraméthyléthylènediamine (tmen) 99%, Sigma-Aldrich ; Tris(2-pyridylméthyl)amine (tpma) 98%, TCI ; Chlorure de nickel hexahydraté PA, Acros ; Chlorure de manganèse tetrahydraté PA, Acros ; Nitrate de cadmium tetrahydraté 98%, Sigma-Aldrich ; Myristate de sodium (NaMy) 99%, Sigma-Aldrich ; 4-Pyridinethiol 95%, Sigma-Aldrich ; Triéthylamine 99%, Sigma-Aldrich ; Acide oxalique anhydre (OxH<sub>2</sub>) 98%, Sigma-Aldrich. Les solvant utilisés sont de classe puriss (≥99,5%) ou HPLC (≥99,8%) et sont fournis par Sigma-Aldrich ou VWR. Ils sont utilisé sans distillation complémentaire.

### Synthèse et traitement des nanocristaux de CdSe

#### **Synthèse de nanocristaux de Séléniure de Cadmium (4,5 nm, Phase Würtzite)**

Une solution de séléniure de trioctylphosphine (TOPSe) est préparée à partir de 632 mg ( $8.10^{-3}$  mol) de poudre de sélénium et 4,2 mL ( $9,4.10^{-3}$  mol ; 3,5 mg) de trioctylphosphine (TOP) placés dans un schlenk sous agitation et dégazé (Vide-Argon). Sous atmosphère inerte (N<sub>2(g)</sub>), 16,84 mL ( $3,75.10^{-2}$  mol ; 13,44 mg) de di-N-octylamine (DNOA) sont ajoutés au milieu laissé ensuite sous agitation et sous vide pendant 1h30.

Dans un tricol de 250 mL, 910 mg d'acide stéarique (HSt ;  $3,2.10^{-3}$  mol ; 4 eq) sont chauffés à 70°C jusqu'à fusion du solide puis 102 mg d'oxyde de cadmium (CdO ;  $8.10^{-4}$  mol) sont ajoutés au milieu. Le tricol est ensuite équipé d'un réfrigérant et d'un thermocouple, et le milieu est mis sous agitation sous atmosphère inerte (N<sub>2(g)</sub>) puis chauffé à 160°C jusqu'à obtention d'un

milieu limpide, incolore et homogène. Le Stéarate de cadmium ( $\text{CdSt}_2$ ) obtenu est ensuite ramené à température ambiante et 15,52 g ( $4,01 \cdot 10^{-2}$  mol) d'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) ainsi que 15,52 g d'hexadécylamine (HDA ;  $6,43 \cdot 10^{-2}$  mol) y sont ajoutés avant d'être remis sous atmosphère inerte et chauffé à  $300^\circ\text{C}$ .

La solution de TOPSe est alors injectée rapidement dans le tricol et la solution est laissée sous agitation pendant 8 minutes. Le tricol est ensuite plongé dans un bain d'azote liquide jusqu'à ce que le milieu redescende à  $100^\circ\text{C}$  puis il est laissé revenir à température ambiante. Au milieu réactionnel, 40 mL de toluène sont ensuite ajoutés puis le tout est centrifugé à  $9000 \text{ tour} \cdot \text{min}^{-1}$  pendant 5 minutes. Le surnageant est stocké tel quel.

### **Synthèse type de nanocristaux de Séléniure de Cadmium (4,5 nm, Phase Zn Blende)**

Une solution de Stéarate de cadmium ( $\text{CdSt}_2$ ) est formée en introduisant 51 mg ( $4,0 \cdot 10^{-4}$  mol) de CdO dans un tricol de 100 mL en présence de 569 mg ( $2,0 \cdot 10^{-3}$  mol ; 5 eq.) de HSt dans 8 mL d'ODE. Un thermocouple est plongé dans le milieu et le ballon est équipé d'un réfrigérant avant d'être purgé et placé sous atmosphère inerte, puis le milieu est chauffé à  $250^\circ\text{C}$ .

Dans une ballon de 25 mL, une suspension de sélénium 0,1 M est préparée à partir de 23,6 mg de sélénium en poudre ( $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ; 47,2 mg) dans 3 mL d'ODE. Le sélénium est placé 10 minutes au bain à ultrasons, juste avant son injection, pour le disperser dans l'ODE.

Une fois la solution de  $\text{CdSt}_2$  à température, 2 mL de la suspension de Se sont rapidement injectés dans le milieu limpide et incolore, et la solution est laissée sous agitation pendant 10 min 30. Le tricol est ensuite plongé dans un bain d'azote liquide jusqu'à ce que le milieu redescende à  $100^\circ\text{C}$  puis il est laissé revenir à température ambiante.

Le milieu épais et opaque est transféré dans un tube de centrifugation de 50 mL et 3 mL d'acide oléique (AO) sont y ajoutés et le milieu est agité au vortex pendant 30 secondes. De l'éthanol (20 mL) est alors ajouté au milieu qui est alors agité puis centrifugé. Pendant 1 min 30 à  $6000 \text{ tour} \cdot \text{min}^{-1}$ . Les deux phases liquides sont éliminées et le culot est repris dans 6 mL d'hexane. De l'AO (3 mL) est ajouté au milieu qui est ensuite mis sous ultrasons jusqu'à dispersion complète de la phase solide. Un volume supplémentaire d'AO est ajouté au culot si celui-ci ne se disperse pas complètement. Au milieu limpide sont ajoutés 24 mL d'éthanol avant centrifugation pendant 1 min 30 à  $6000 \text{ tour} \cdot \text{min}^{-1}$ . Le surnageant obtenu est alors éliminé et le culot est repris dans le toluène pour être stocké.

La solution stock obtenue est lavée 3 fois avant utilisation en suivant la méthode décrite ci-dessous.

**Lavage des QDs :**

Pour 10 mL de QDs bruts, 15 mL d'éthanol (EtOH) sont ajoutés et agité avant d'être centrifugés. Le surnageant incolore est éliminé et le culot coloré est redispersé dans le toluène conformément à la concentration en particules souhaitée. L'opération est répétée au moins 2 fois supplémentaires avant de reprendre le culot dans le solvant souhaité.

**Remarques :**

La stabilité colloïdale varie avec la taille des particules. Plus celles-ci sont grosses, plus la précipitation à lieu facilement. Dans le cas de particules plus petite ou si la précipitation est incomplète pour une autre raison, elle peut être amélioré en augmentant la proportion d'éthanol ou en ajoutant une petite quantité d'acétone.

Après 3 lavages, l'ajout de de toluène peut également aider à la précipitation complète des QDs. Le milieu est filtré sur PTFE 0,45  $\mu\text{m}$  en cas de présence d'agrégats.

## Annexe B

### Synthèse des ligands et complexes greffés

#### 1. Les dithiocarbamates :

##### **Synthèse de l'hexadécylidithiocarbamate (HDDTC ; 12b)**

De l'hexadécylamine (49 mg ;  $2,0 \cdot 10^{-4}$  mol) est dissoute dans 1,5 mL de chloroforme et mise sous agitation dans un ballon de 50 mL. Puis 11  $\mu$ L de disulfure de carbone ( $1,9 \cdot 10^{-4}$  mol ; 0,95 eq) sont ajoutés au milieu qui devient trouble au bout de quelques secondes. On ajoute alors 1,5 mL d'eau distillée et 1 goutte de solution saturée d'hydroxyde de sodium au milieu et on l'agite. Après décantation, on obtient 2 phases et la phase aqueuse contenant le dithiocarbamate est récupérée. La phase organique est extraite une seconde fois avec 3 mL d'eau distillée. Les phases aqueuses sont rassemblées pour être stockées ou utilisées tel quel.

##### **Synthèse du phényldithiocarbamate (PhDTC ; 12c)**

Dans un bicol de 50 mL, 0,8 mL d'aniline ( $8,8 \cdot 10^{-3}$  mol) et 6 mL d'hydroxyde d'ammonium sont mis sous agitation, sous atmosphère inerte et placés sur bain de glace. Une fois le milieu refroidi, 1 mL de disulfure de carbone est ajouté au goutte-à-goutte, sur 3 minutes. Le milieu est alors laissé réagir 1h à froid et devient orange et trouble. L'agitation est arrêtée et le milieu est laissé cristalliser à froid. Les cristaux sont filtrés et lavés à l'eau glacé et à l'éther avant de les sécher sous vide et de les stocker.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz, D<sub>2</sub>O)  $\delta$  (ppm) : 7,3-7,5 (m, 5H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz, D<sub>2</sub>O)  $\delta$  (ppm) : 140,54 (s, C1), 128,88 (s, C3 et C5), 126,78 (s, C4), 126,03 (s, C2 et C6).

##### **Synthèse du pyridyldithiocarbamate (PyDTC ; 12d)**

Dans un bicol de 50 mL, 94 mg de 4-aminopyridine ( $1 \cdot 10^{-3}$  mol) sont dissout dans 5 mL d'hydroxyde d'ammonium. Le milieu est alors mis sous agitation sur bain de glace et 191  $\mu$ L de de sulfure de carbone (242 mg ;  $3,2 \cdot 10^{-3}$  mol ; 3,2 eq) sont ajoutés au goutte-à-goutte. Après une nuit de réaction, le milieu est passé d'incolore à orange. Le solvant est évaporé à pression réduite et le résidu huileux jaune est utilisé tel quel.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz, D<sub>2</sub>O)  $\delta$  (ppm) : 8,01 (dd, 2H), 6,76 (dd, 2H).

RMN 13C (75 MHz, D2O)  $\delta$  (ppm) : 207,69 (s, -NCS2), 157,44 (s, C1), 144,05 (s, C3 et C5), 109,67 (s, C2 et C6).

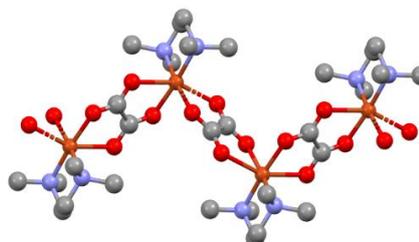
## 2. Les complexes :

### Synthèse de [Cu(ox)(tmen)]

On dissout 1,54 g d'oxalate de sodium ( $1,15 \cdot 10^{-2}$  mol) dans 40 mL d'eau en le chauffant 10 minutes à 50°C.

A part, 1,7 g de chlorure de cuivre dihydraté ( $1,0 \cdot 10^{-2}$  ; 8,7 eq) est dissout dans 40 mL d'eau et cette solution est ajoutée à la solution d'oxalate de sodium. Un précipité bleu pâle se forme et le milieu est alors

centrifugé pendant 10 minutes à 9000  $\text{tour} \cdot \text{min}^{-1}$  et le surnageant est éliminé. Le culot est dispersé dans 60 mL d'eau en le plaçant sous ultrasons pour le laver, puis centrifugé à nouveau 10 minutes à 9000  $\text{tour} \cdot \text{min}^{-1}$ . Le culot est laissé à l'étuve pendant 1h pour obtenir l'oxalate de cuivre sec.



On disperse 470 mg d'oxalate de cuivre ( $3,1 \cdot 10^{-3}$  mol) dans 8 mL d'eau en le plaçant au bain à ultrason. On ajoute ensuite 0,50 mL de N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine (tmen ; 387 mg ;  $3,3 \cdot 10^{-3}$  mol ; 1,06 eq) au milieu sous agitation. La couleur du milieu passe du bleu pâle trouble au bleu roi limpide avec un peu de solide restant en suspension. La solution est filtrée sur plissé et 10 mL d'éthanol y sont ajoutés puis le milieu est mis à cristalliser sur bain de glace. Le solide est filtré sur fritté et lavé avec un peu d'eau glacée avant d'être séché sur rampe à vide et stocké.

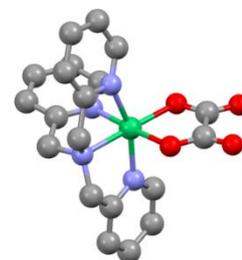
### Synthèse de [Ni(ox)(tpma)]

Dans 150 ml d'eau, 500 mg de trispyridylméthylamine (tpma ;  $1,7 \cdot 10^{-3}$  mol) sont chauffés à 70°C sous agitation jusqu'à dissolution. La dissolution est aidée par la mise au bain à ultrason.

On ajoute ensuite au milieu une solution de 410 mg de chlorure de nickel hexahydraté ( $1,7 \cdot 10^{-3}$  mol ; 1 eq) dissouts dans 25 mL d'eau.

Les milieux respectivement jaune et vert, prennent une couleur

mauve après addition de lune à l'autre. Le milieu est placé au bain à ultrason pour aider à la dissolution d'éventuels restes de solide puis remis sous agitation. De l'oxalate de potassium monohydrate (330 mg ;  $1,8 \cdot 10^{-3}$  mol ; 1 eq) y est alors ajouté à chaud et la couleur du milieu



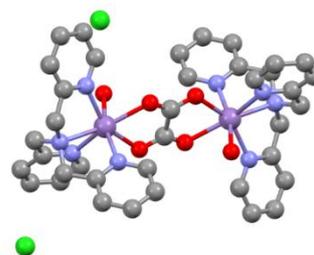
passé très rapidement du mauve au rose fuchsia. Le milieu est laissé revenir à température ambiante puis le volume en est réduit par évaporation à pression réduite jusqu'à obtenir un résidu liquide violet sombre. Ce résidu est laissé cristalliser par évaporation à l'air pour former des cristaux violets qui sont stockés.

### Synthèse de $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{ox})(\text{tpma})_2]\cdot\text{Cl}_2$

Dans un bécher de 10 mL, 38 mg de chlorure de manganèse tétrahydraté ( $1,9 \cdot 10^{-4}$  mol) est dissout dans 2 mL de méthanol.

Dans un second bécher de 10 mL, 54 mg de tpma ( $1,9 \cdot 10^{-4}$  mol ; 1 eq) sont dissouts dans 3 mL de méthanol avant d'être ajouté au premier bécher sous agitation. Le milieu est chauffé à 50°C

et 39 mg d'oxalate de potassium monohydraté ( $2,1 \cdot 10^{-4}$  mol ; 1,1 eq) sont ajoutés à chaud. Après 1h de réaction le milieu est filtré sur plissé et le complexe est cristallisé par diffusion de vapeur d'acétate d'éthyle dans le filtrat. Les cristaux obtenus sont filtrés et stockés.



## 3. Autres :

### Myristate de cadmium

1,23 g de nitrate de cadmium tétrahydraté ( $4 \cdot 10^{-3}$  mol) sont dissouts dans 40 mL de méthanol. Dans 250 mL de méthanol, 3,13 g de myristate de sodium (NaMy ;  $12,5 \cdot 10^{-3}$  mol ; 3,1 eq.) sont dispersés en les soumettant aux ultrasons pendant 1 heure. Après 25 minutes d'agitation, de chacune des solutions, le nitrate de cadmium est ajouté au myristate de sodium et le milieu est agité pendant 1 heure. Le milieu précipite et le solide est filtré sur büchner et lavé plusieurs fois au méthanol.

## Annexe C

### Fonctionnalisation des nanocristaux de CdSe

#### 1. La fonctionnalisation par le ligand :

##### **Synthèse de QD@SPy**

5 mL de suspension de QDs de CdSe (5,6 nm de diamètre ;  $6,5 \cdot 10^{-6}$  mol de particules.L<sup>-1</sup>) sont lavés selon le protocole décrits en Annexe A mais le dernier culot conservé et non redispersé. En parallèle, 5 mg de 4-mercaptopyridine (HSPy ;  $4,5 \cdot 10^{-5}$  mol) sont dissouts dans 5 mL d'éthanol, en présence de 10 gouttes de triéthylamine. Cette solution basique de HSPy (HEt<sub>3</sub>N.SPy) est ajoutée au culot de QDs lavés et le milieu est mis en suspension par ultrasons et mis sous agitation à l'abri de la lumière. Après une nuit, le milieu est centrifugé et le culot obtenu est à nouveau mis sous agitation dans une solution de HSPy basique dans les mêmes conditions que précédemment pendant une nuit. Le milieu est stocké tel quel à l'abri de la lumière. Pour l'utiliser, il est lavé par centrifugation pendant 1 minute 30 à 6000 tour.min<sup>-1</sup> puis redispersion dans l'éthanol frais avant d'être à nouveau centrifugé. Le culot est alors redispersé dans une solution de réactifs.

##### **Synthèse de QD@DTC**

##### *QD@HDDTC*

7 mL de suspension de QDs de CdSe (3,9 nm de diamètre ;  $9,9 \cdot 10^{-6}$  mol de particules.L<sup>-1</sup>) sont lavés selon le protocole décrits en Annexe A et redispersés dans 450 µL de chloroforme frais ( $1,5 \cdot 10^{-4}$  particules.L<sup>-1</sup>). A cette suspension de QD lavés sont ajoutés 4 mL de la phase aqueuse brut de HDDTC décrite en Annexe B. Après 2 minutes d'agitation vive, les particules en suspension sont précipitées par ajout de 8 mL de méthanol. Le culot est repris dans 1 mL de chloroforme et remise sous vive agitation en présence de 3 mL de HDDTC en phase aqueuse pendant 2 minutes. Après élimination de la dernière phase aqueuse, 6 mL de méthanol sont ajoutés à la phase organique qui est ensuite centrifugée 2 minutes à 9000 tour.min<sup>-1</sup>. Surnageant et culot ont été conservés pour analyse.

#### *QD@PhDTC*

Une suspension de 1,1 mL de QD lavés dans le chloroforme (3,9 nm de diamètre ;  $6,1 \cdot 10^{-5}$  mol de particules.L<sup>-1</sup>) est préparée de la même façon que dans le cas de l'HDDTC. 120 mg de PhDTC sont dissouts dans 5 mL d'eau et chauffés à 50°C pour aider à la solubilisation. La suspension de QDs lavés est ajoutée au milieu chaud puis il est vivement agité pendant 5 minutes. Les phases obtenues sont séparées et la phase organique contenant les particules est conservée tel quel pour utilisation et caractérisation des QD@PhDTC.

#### *QD@PyDTC*

Comme précédemment, une suspension orange de 3 mL de QD lavés dans le toluène (3,6 nm de diamètre ;  $1,9 \cdot 10^{-5}$  mol de particules.L<sup>-1</sup>) est préparée. Issu de la synthèse de PyDTC décrite en Annexe B, 2 mL de PyDTC (huile jaune) sont ajoutés à la suspension de QDs et le milieu est agité vivement pendant 30 secondes. Le milieu est ensuite centrifugé pour former 2 phases : une phase organique supérieure incolore et une phase inférieure jaune. On observe la présence d'un solide rouge au fond du tube de centrifugation ainsi qu'à l'interface entre les phases. Les phases liquides sont éliminées et les QD@PyDTC précipitées sont redispersés, stockés et analysés dans l'éthanol.

### **Synthèse de QD@Ox**

#### *Echange de ligand Z*

30 mg de Myristate de cadmium (CdMy<sub>2</sub> ;  $5,3 \cdot 10^{-5}$  mol) et 6 mg d'acide oxalique anhydre ( $6,7 \cdot 10^{-5}$  mol ; 1,3 eq.) sont placés dans 40 mL d'ODE et chauffés à 100°C et dégazés. Le milieu est ensuite laissé revenir à température ambiante et laissé réagir sous agitation pendant une nuit. Le milieu est ensuite chauffé à 150°C et une suspension de 5 mL QDs lavés dans l'ODE (4,0 nm de diamètre ;  $3,9 \cdot 10^{-5}$  mol de particules.L<sup>-1</sup>), préparée comme précédemment, y est injectée. Après 30 minutes de réaction, le milieu est laissé revenir à température ambiante divisé en 3 volumes de 12,5 mL chacun auxquels sont ajoutés 42 mL d'acétone et 0,5 mL d'acétonitrile. Après vive agitation et centrifugation pendant 3 minutes à 9000 tour.min<sup>-1</sup>, les culots sont repris dans 2 mL de chloroforme et précipités avec 7 mL d'acétonitrile par centrifugation pendant 3 minutes à 9000 tour.min<sup>-1</sup>. Ce cycle de redispersion et centrifugation est répété une dernière fois puis les QD@Ox sont repris dans l'ODE et stockés.

### *Echange de ligand X*

A une suspension de 5 mL de QDs lavés (4,0 nm de diamètre ;  $9,4 \cdot 10^{-6}$  mol de particules.L<sup>-1</sup>) dans le l'hexane, on ajoute une solution de 218 mg d'acide oxalique anhydre ( $2,4 \cdot 10^{-3}$  mol) dans 2 mL de méthanol. Le milieu biphasique formé est vivement agité jusqu'à ce que la phase hexane devienne incolore. Le milieu est alors centrifugé pendant 1 minute 30 à 6000 tour.min<sup>-1</sup> et le culot est repris dans 2 mL d'hexane et 1 mL de méthanol. Ce nouveau milieu est fortement agité et soumis aux ultrasons. Il est ensuite centrifugé pendant 1 minute à 6000 tour.min<sup>-1</sup> puis le culot de QD@Ox est repris dans un mélange 1:1 méthanol/THF.

## **2. La fonctionnalisation par le complexe :**

### **Synthèse de QD@[Cu(ox)(tmen)] (5 eq.nm<sup>-2</sup>)**

Une solution de complexe [Cu(ox)(tmen)] est préparée en dissolvant 224 mg de complexe ( $8,4 \cdot 10^{-4}$  mol) dans 10 mL d'éthanol. 100 µL de cette solution sont ajoutés à 7 mL de suspension de QDs lavés (4,0 nm de diamètre ;  $4,8 \cdot 10^{-6}$  mol de particules.L<sup>-1</sup>) sous agitation. Le milieu est laissé réagir pendant une nuit puis 8 mL de méthanol y sont ajoutés avant centrifugation pendant 3 minutes à 7500 tour.min<sup>-1</sup>. Le culot est repris dans 2 mL de THF et soumis aux ultrasons jusqu'à dispersion le solide puis précipité une seconde fois avec 5 mL de méthanol. Après 5 minutes de centrifugation à 5000 tour.min<sup>-1</sup>, le culot est redispersé dans le THF en le plaçant 30 minutes dans un bain à ultrasons et la suspension obtenue est stockée.

Dans un contexte d'amélioration permanente des technologies de stockage de données, le développement de matériaux aux propriétés originales permet d'apporter de nouvelles solutions aux limites actuelles. Le dopage de semiconducteurs par des éléments porteurs de spin a permis de repousser ces limites via la formation d'un moment magnétique local (le polaron magnétique) à l'intérieur de nanocristaux de semiconducteurs (DMS). Mais l'instabilité des DMS reste problématique.

Nous décrivons ici le développement de Quantum Dots Hybrides (QDH) stables et susceptibles de former un polaron magnétique. Ces nano-objets sont composés d'un nanocristal de CdSe décoré par des complexes de coordination paramagnétiques.

La thèse décrit l'étude de la synthèse de nanocristaux de CdSe puis la caractérisation de la chimie qui a lieu en surface de ces nanocristaux de semiconducteurs et enfin, la formation et l'étude préliminaire des premiers édifices QDH portant un complexe de cuivre (II).

**Mots-clés :** Nanomatériaux, Chimie de surface, Chimie de coordination, quantum dots, nanoparticules

In a context of constant enhancement of data storage technologies, developing materials with original properties represents an answer to current challenges. In the past decades, doping semiconductors with spin carrying elements has proven a way of stretching current limits through the generation of a local magnetic field (the magnetic polaron) inside nanocrystals of diluted magnetic semiconductors (DMS). But the lack of stability of DMS remains an issue to be addressed.

We describe here the development of stable Hybrid Quantum Dots (QDH) likely to allow for the generation of the magnetic polaron. These nano-objects consist of a CdSe nanocrystal decorated by paramagnetic coordination complexes.

This thesis firstly describes the study of CdSe nanocrystals synthesis, then the characterisation of the chemistry taking place at the surface of these semiconductor nanocrystals and finally, the formation and preliminary study of the first QDH structures decorated by Copper (II) complexes.

**Keywords :** Nanomaterials, Surface Chemistry, Coordination Chemistry, Quantum Dots, Nanoparticles