



HAL
open science

**Synthèse de nanocristaux de phosphore d'indium pour
une émission dans le proche infra-rouge.
Caractérisation, chimie de surface et relation
structure/réactivité des précurseurs.**

Fabio Ferrari

► **To cite this version:**

Fabio Ferrari. Synthèse de nanocristaux de phosphore d'indium pour une émission dans le proche infra-rouge. Caractérisation, chimie de surface et relation structure/réactivité des précurseurs.. Chimie de coordination. INSA de Toulouse, 2023. Français. NNT : 2023ISAT0068 . tel-04719568

HAL Id: tel-04719568

<https://theses.hal.science/tel-04719568v1>

Submitted on 3 Oct 2024

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

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



THÈSE

**En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**
Délivré par l'Institut National des Sciences Appliquées de
Toulouse

**Présentée et soutenue par
Fabio FERRARI**

Le 8 mars 2023

**Synthèse de nanocristaux de phosphore d'indium pour une
émission dans le proche infra-rouge. Caractérisation, chimie de
surface et relation structure/réactivité des précurseurs.**

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Chimie Organométallique et de Coordination**

Unité de recherche :

LPCNO-IRSAMC - Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets

Thèse dirigée par

Fabien DELPECH et Céline NAYRAL

Jury

Mme Sophie Carencu, Rapporteur
M. Damien Boyer, Rapporteur
M. Olivier Margeat, Rapporteur
M. Nicolas Mézailles, Examineur
M. Fabien Delpech, Directeur de thèse
Mme Céline Nayral, Co-directrice de thèse

Résumé

Ce travail de thèse porte sur la synthèse et les propriétés optiques de nanocristaux (NCx) semi-conducteurs de phosphure d'indium (InP) ainsi que l'étude de leurs mécanismes de formation. L'objectif est le développement de méthodes de synthèse simples pour former des NCx dans des conditions douces et dont les longueurs d'ondes d'absorption et d'émission tendent vers le proche infra-rouge.

Le premier chapitre est une étude bibliographique sur les NCx d'InP. Après une présentation des propriétés générales des NCx semi-conducteurs, les principales voies de synthèse de NCx d'InP sont décrites. Une attention particulière est portée sur les protocoles impliquant les carboxylates d'indium et la tris(triméthysilyl)phosphine (PTMS), dont dérivent les synthèses que nous avons développées au cours de ce travail.

Dans le deuxième chapitre, l'utilisation d'un nouveau précurseur d'indium, l'amidinate d'indium, est étudiée. Il permet d'accéder, par réaction avec PTMS, à des NCx présentant des propriétés analogues à celles des NCx issus des protocoles de la littérature tout en travaillant à une température de réaction significativement plus basse (150°C). Une étude mécanistique a permis de démontrer qu'une interaction de type liaison hydrogène impliquant les ligands carboxylate est à l'origine de ce résultat. L'ajout de composés donneurs de liaisons hydrogène a été examiné pour des synthèses avec divers précurseurs d'indium (amidinate et carboxylate d'indium). L'accès à des NCx de tailles plus importantes tout en restant dans des conditions douces a ainsi pu être obtenu.

Le chapitre trois concerne la réaction entre l'acétate d'indium et PTMS. Dans la littérature, l'acétate d'indium est utilisé pour former des carboxylates d'indium à longue chaîne avant la synthèse de d'InP. Ici, son utilisation directement en tant que précurseur dans un protocole « one pot » à 150°C, a permis de synthétiser des NCx possédant des propriétés optiques fortement décalées dans le rouge. L'addition de complexes de zinc dans cette synthèse permet de renforcer cet effet avec des QDs émettant dans le proche infra-rouge.

Enfin, le dernier chapitre présente nos efforts pour développer une alternative à PTMS comme précurseur de phosphore avec la di(triisopropylsilyl)phosphine et le tris(triméthysilyl)phosphine borane. L'influence de la gêne stérique autour du phosphore dans le premier cas et de l'implication dans une liaison de coordination (phosphine borane) ont été étudiées et ont conduit dans les deux cas à des NCx de taille plus importante.

Abstract

This thesis focuses on the synthesis and optical properties of indium phosphide (InP) semiconductor nanocrystals (NCx) and the study of their formation mechanisms. The objective is the development of simple synthesis methods to form NCx under mild conditions and whose absorption and emission wavelengths tend to the near infrared.

The first chapter is a bibliographical study on InP NCx. After a presentation of the general properties of semiconductor NCx, the main synthesis routes of InP NCx are described. Particular attention is paid to the protocols involving indium carboxylates and tris(trimethylsilyl)phosphine (PTMS), from which the syntheses we have developed during this work are derived.

In the second chapter, the use of a new indium precursor, indium amidinate, is studied. It allows to obtain, by reaction with PTMS, NCx with properties similar to those of NCx from literature protocols while working at a significantly lower reaction temperature (150°C). A mechanistic study showed that a hydrogen bonding interaction involving the carboxylate ligands is at the origin of this result. The addition of hydrogen bond donor compounds was examined for syntheses with various indium precursors (indium amidinate and carboxylate). Access to larger NCx sizes while remaining under mild conditions was thus obtained.

Chapter three concerns the reaction between indium acetate and PTMS. In the literature, indium acetate is used to form long chain indium carboxylates prior to the synthesis of InP. Here, its use directly as a precursor in a "one pot" protocol at 150°C, allowed the synthesis of NCx with strong red-shifted optical properties. The addition of zinc complexes in this synthesis allows to enhance this effect with near infrared emitting QDs.

Finally, the last chapter presents our efforts to develop an alternative to PTMS as a phosphorus precursor with di(triisopropylsilyl)phosphine and tris(trimethylsilyl)phosphine borane. The influence of steric hindrance around the phosphorus in the first case and the involvement in a coordination bond (phosphine borane) were studied and led in both cases to larger NCx.

Abréviations

CB: Bande de Conduction

CP: Cross-Polarization

DOSY: Diffusion Ordered Spectroscopy

DRX: Diffraction des rayons-X

FWHM: Full Width at Half-Maximum

IR: Infra-rouge

LED: Light Emitting Diode

NC: Nanocristal

NMR: Nuclear Magnetic Resonance

NOESY: Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy

MAS: Magic Angle Spinning

PL: Photoluminescence

QD: Quantum Dot

QY: Quantum Yield

TEM: Transmission Electron Microscopy

UV: Ultra-Violet

VB: Bande de Valence

XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy

BA.HCl : Chlorure de Butylammonium

DDT: 1-Dodécane-thiol

HDA: Hexadécylamine

HDA.HCl : Chlorure d'Hexadécylammonium

HFIP : Hexafluoroisopropanol

In(Am)₃ : Amidinate d'Indium

In(MA)₃ : Myristate d'Indium

In(OAc)₃ : Acétate d'indium

In(PA)₃ : Palmitate d'Indium

ODE: 1-Octadécène

OLA: Oleylamine

PA: Acide Palmitique

TMS: Triméthylsilyl

TOP: Trioctylphosphine

TOPO: Oxyde de Trioctylphosphine

VA: Acide Valérique

Zn(Am)₂ : Amidinate de Zinc

Zn(OAc)₂ : Acétate de Zinc

Zn(St)₂ : Stéarate de Zinc

Table des matières

Introduction Générale.....	p 9
Chapitre I : Introduction Bibliographique.....	p 13
Chapitre II : Étude de la synthèse de nanoparticules de phosphore d'indium avec l'amidinate d'indium.....	p 49
Chapitre III : Étude de la synthèse de nanoparticules de phosphore d'indium à partir d'acétate d'indium commercial.....	p 117
Chapitre IV : Étude de la variation des précurseurs de phosphore dans la synthèse des nanoparticules de phosphore d'indium avec l'amidinate d'indium.....	p 157
Conclusion Générale.....	p 181
Partie Expérimentale.....	p 185

Introduction générale

Les nanocristaux (NCx) de semi-conducteurs, appelés aussi quantum dots (QDs), possèdent des propriétés optoélectroniques remarquables telles que la modularité de leur longueur d'onde d'absorption et d'émission en fonction de leur taille, avec des finesse spectrales et des rendements quantiques élevés. Ces caractéristiques en font des émetteurs très prometteurs pour divers types d'applications, telles que les convertisseurs de couleurs dans les dispositifs d'affichage. Les QDs à base de CdSe ont été les plus étudiés dans la littérature et leurs protocoles de synthèses sont parfaitement optimisés pour obtenir des propriétés optiques exceptionnelles (rendements quantiques de 100% et excellente pureté des couleurs). Toutefois, ils ne sont pas conformes à la réglementation de l'UE (RoHS) pour être utilisés dans les écrans en raison de la toxicité du cadmium. Les NCx à base d'InP sont actuellement la seule alternative crédible pour de telles applications en raison de leur faible toxicité et de leur gamme spectrale large (théoriquement, émission du bleu au proche infra-rouge).

Les travaux réalisés dans cette thèse s'inscrivent dans le cadre d'un projet intitulé « Synthèse en flux continu de quantum dots à base d'InP » (projet de l'Agence Nationale de la Recherche : FLUO) impliquant l'équipe de P. Reiss du laboratoire Systèmes Moléculaires et nanoMatériaux pour l'Énergie et la Santé (UMR 5819 CEA-CNRS-UGA) et la société Alédia. Le projet vise à améliorer les voies de synthèse et les propriétés optiques de QDs d'InP en vue de leur utilisation comme convertisseur de lumière dans des LEDs. En effet, malgré l'accélération de leur développement depuis une vingtaine d'années, l'optimisation des synthèses et des propriétés des NCx d'InP représentent toujours une nécessité. Dans ce contexte, l'option que nous avons choisie d'étudier est l'exploration de nouvelles voies de synthèse par voie colloïdale.

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique montrera les contraintes de la formation de QDs d'InP avec notamment la présentation des différentes voies de synthèse étudiées dans la littérature. Ainsi après un bref retour sur les généralités en lien avec la physique des QDs et plus précisément sur l'intérêt de ceux dérivés du phosphore d'indium, le propos se focalisera sur la chimie de leurs QDs : les principales voies de synthèse et leurs limitations, les mécanismes associés, l'influence de l'état de surface et les différentes stratégies pour contrôler cette dernière seront détaillés. Enfin, le chapitre se terminera sur les applications emblématiques de ces nanomatériaux.

Dans le deuxième chapitre, un nouveau précurseur d'indium sera utilisé, l'amidinate d'indium. Il a permis, dans des travaux précédents de notre équipe, d'obtenir des nanoparticules (NPs) d'InP non oxydées avec des propriétés optiques similaires à celles obtenues à partir des carboxylates d'indium mais en étant dans des conditions plus douces (150°C). Une caractérisation fine (DRX, RMN) montrera la présence d'une interaction, de type liaison hydrogène, entre un carboxylate d'indium et un amidinium à la fois dans le précurseur généré *in situ* et les QDs. Dans le prolongement de ce résultat, des composés donneurs de liaison hydrogène (HBD pour hydrogen bond donor) ont été ajoutés à la synthèse avec l'amidinate d'indium afin d'évaluer leur impact sur les QDs d'InP synthétisés. Nous montrerons comment les interactions entre le composé HBD et le carboxylate ou la surface des QDs favorisent la croissance des NPs d'InP à basse température. Enfin, l'influence des composés HBD dans des synthèses avec du palmitate d'indium sera également présentée.

Pour le troisième chapitre, l'acétate d'indium (produit commercial à bas coût pouvant représenter un précurseur avec un process industriel) a été utilisé comme précurseur d'indium. Dans la littérature, l'acétate d'indium est d'abord converti en carboxylate d'indium à plus longue chaîne telle que le palmitate d'indium. Cette étape pose des problèmes de pureté du milieu réactionnel avec une quantité d'acide résiduel non contrôlée. Contrairement à la littérature, nous utilisons directement l'acétate d'indium comme précurseur en présence d'un acide libre et de PTMS en une seule étape (synthèse one-pot) à 150°C pour obtenir des NPs d'InP dont les propriétés optiques sont compétitives avec ce qui existe dans la littérature. L'influence des paramètres tels que la température, la longueur de chaîne et le nombre d'équivalents de l'acide libre ajouté ou encore l'addition d'un complexe de zinc dans le milieu réactionnel sera présentée. La synthèse a ainsi été optimisée de manière à contrôler la croissance des QDs pour obtenir des longueurs d'onde d'émission dans le proche infra-rouge.

Enfin pour le dernier chapitre, l'utilisation de plusieurs précurseurs alternatifs à la tris(triméthylsilyl)phosphine (PTMS) a été étudiée, le complexe d'indium restant lui identique (amidinate d'indium). Deux types de dérivés phosphorés ont été examinés. Une première famille est celle des silylphosphines avec la tris(triméthylsilyl)phosphine borane (PTMS.BH₃) et la di(triisopropylsilyl)phosphine (HP(TiPS)₂), tous deux ayant été choisis en raison d'une réactivité atténuée en comparaison avec PTMS. Pour finir un précurseur de type aminophosphine a été utilisé.

La conclusion générale donnera à la fin de ce manuscrit un résumé des points les plus importants soulevés par ce travail, ainsi que quelques perspectives pour de futurs travaux.

Chapitre I

Introduction bibliographique

Sommaire

I. Nanocristaux de semi-conducteurs	14 -
I. A. Généralités.....	14 -
I. B. Propriétés optoélectroniques des nanocristaux semi-conducteurs.....	15 -
I. B. 1. Structure de bande et confinement quantique.....	15 -
I. B. 2. Propriétés optiques.....	16 -
I. B. 2. i. Absorption	16 -
I. B. 2. ii. Photoluminescence	17 -
I. B. 2. iii. Effets de surface	17 -
II. Nanocristaux de phosphure d'indium InP	20 -
II. A. Introduction	20 -
II. B. Mécanisme des synthèses colloïdales des NCx d'InP	21 -
II. C. Précurseurs d'indium et de phosphore utilisés dans la synthèse colloïdale de NCx d'InP - 24 -	
II. C. 1. A partir de tris(triméthylsilyl)phosphine (PTMS).....	24 -
II. C. 2. A partir de dialkylaminophosphine (P(NR ₂) ₃).....	26 -
II. C. 3. Autres voies de synthèses	28 -
(i) Variantes du précurseur de phosphore.....	28 -
(ii) Variante du précurseur d'indium.....	31 -
II. D. Ligands	31 -
II. E. 1. Addition de composé organique ou inorganique	34 -
II. E. 2. Croissance d'hétérostructures.....	36 -
II. F. Applications	39 -
II. F. 1. Dispositif d'affichage.....	39 -
II. F. 2. Milieu biologique	41 -
Références.....	44 -

I. Nanocristaux de semi-conducteurs

I. A. Généralités

Les matériaux semi-conducteurs (SC) possèdent une structure de bande électronique intermédiaire entre celles des conducteurs et des isolants (**Fig. I. 1**). La bande peuplée d'électrons la plus haute en énergie est dite de valence (BV). La bande vide d'électrons la plus basse en énergie est appelée bande de conduction (BC). BV et BC sont séparées par une bande interdite (appelée également le gap) qui a pour énergie E_g (ou Δ_E).

Un matériau est conducteur lorsque sa bande de valence chevauche sa bande de conduction, les électrons sont libres de se déplacer dans l'objet massif. Cette libre circulation est à l'origine de la conductivité électrique¹. Les matériaux sont considérés comme isolant pour des valeurs de bande interdite supérieures en moyenne à 2.5 eV¹.

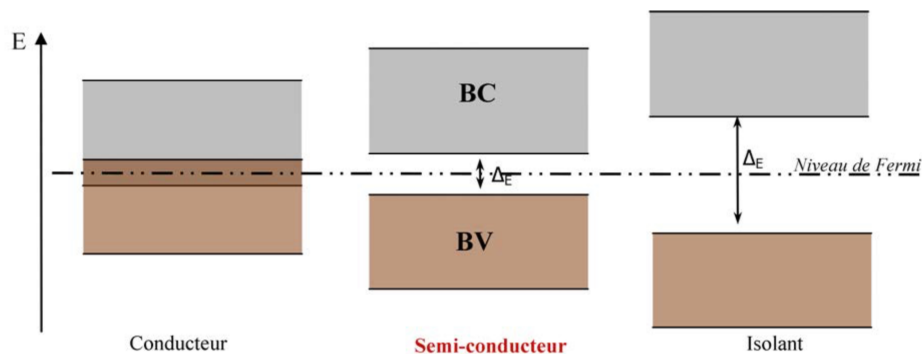


Figure I. 1. Structure de bande électronique des matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants.

Dans un semi-conducteur, le déplacement des électrons de la BV vers la BC nécessite un apport d'énergie thermique, lumineuse ou électrique suffisante pour franchir le gap. Quand l'électron passe dans la BC après avoir franchi la bande interdite, il laisse une vacance électronique (trou) dans la BV, formant une paire électron/trou, aussi appelée exciton. La distance entre l'électron et le trou est le rayon de Bohr (r_B). Par la suite l'électron se recombine avec le trou et retourne dans la BV. Lorsque la recombinaison est radiative, un photon est émis et la longueur d'onde peut être calculée par la relation $E=hc/\lambda$ (E étant l'énergie du gap du semi-conducteur)².

Les semi-conducteurs massifs sont utilisés dans les dispositifs électroniques (transistors) et optiques (diodes, lasers, etc). Parmi les matériaux les plus fréquemment utilisées, on peut citer

les éléments du groupe 14 (Si, Ge) ou les semi-conducteurs III-V constitués d'éléments des groupes 13 et 15³.

I. B. Propriétés optoélectroniques des nanocristaux semi-conducteurs

Au début des années 1970s, à la suite de leurs précédents travaux, Esaki et Tsu sont les premiers à avoir théorisé les effets de taille des semi-conducteur sur leur structure électronique^{4,5}. Les NCx de semi-conducteurs, appelés aussi quantum dots (QDs), sont des nano-objets c'est à dire des objets dont au moins une des dimensions est comprise entre 1 et 100 nm. Ils sont constitués de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes. Contrairement au cas du massif, le rapport surface/volume est très élevé et augmente quand la taille du NC diminue. Cette caractéristique impacte alors ses propriétés optoélectroniques.

I. B. 1. Structure de bande et confinement quantique

La structure de bande des nanocristaux diffère de celle des SCs massifs. A l'échelle nanométrique, la réduction du nombre d'atomes des nano-objets se traduit par une discrétisation des niveaux d'énergie et un élargissement de la bande interdite (**Fig. I. 2**). Cela s'accompagne d'un effet hypsochrome sur la longueur d'onde d'émission du NC.

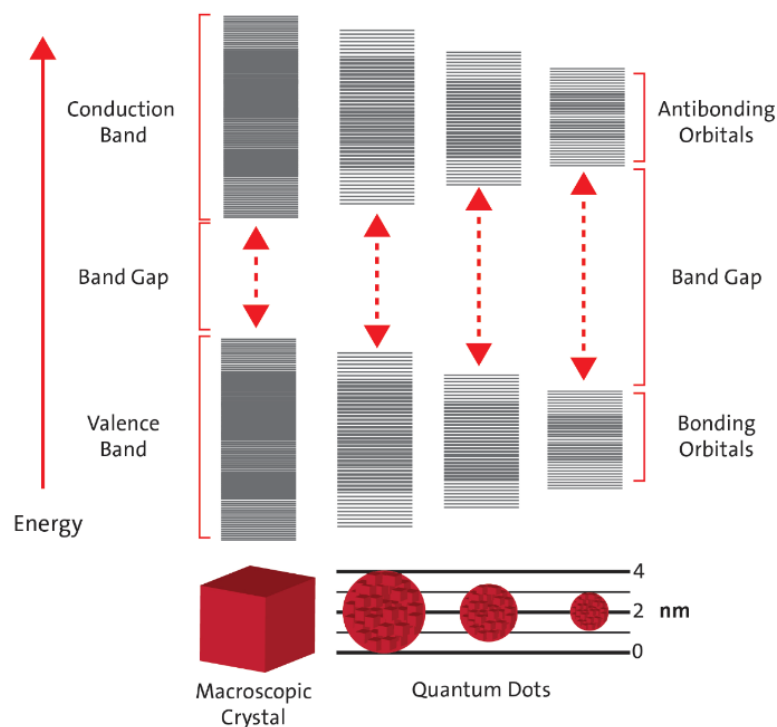


Figure I. 2. Structure des bandes en fonction de la taille du semi-conducteur, du cristal macroscopique au NC².

Lorsque la taille des nanocristaux est inférieure au rayon de Bohr, on observe un phénomène appelé confinement quantique^{6,7}. Il peut également être décrit comme le confinement des fonctions d'onde des porteurs de charge qui sont théoriquement plus volumineuses que le NC.

L'énergie de la bande interdite du NC (E_g) est alors définie comme :

$$E_g = E_g^{solide} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1,8e^2}{\epsilon R}$$

Équation I. 1.

E_g^{solide} est l'énergie de la bande interdite du matériau massif en eV, le deuxième terme représente l'énergie quantique de localisation calculée pour un NC sphérique de rayon R en nm et m_e et m_h correspondant respectivement aux masses effectives de l'électron et du trou. Le troisième terme est l'attraction Coulombienne entre l'électron et le trou (ϵ est la permittivité diélectrique du matériau, \hbar est la constante de Plank réduite). Pour de faibles valeurs de R, l'énergie quantique de localisation dominera^{6,8} et E_g augmentera. Le confinement quantique entraîne donc une augmentation du gap lorsque le rayon du nanocristal diminue.

I. B. 2. Propriétés optiques

I. B. 2. i. Absorption

Les NCx peuvent absorber un photon si son énergie est supérieure ou égale au gap ($h\nu \geq E_g$). Cet apport d'énergie au cristal permet à l'électron de la BV de franchir la bande interdite pour rejoindre la BC. Le spectre d'absorption présente alors un maximum local correspondant à la transition optique du premier état excitonique. La position du signal dépend de la largeur du gap et donc de la taille du NC. La forme du pic et sa largeur sont influencées par la distribution de tailles des NCx. Ainsi plus la distribution de taille est élevée plus l'épaulement s'élargit.

L'énergie du photon absorbée peut être supérieure à E_g . Dans ce cas, il y aura une perte d'énergie par relaxation sous forme de vibration (émission de chaleur) afin de permettre à l'électron de revenir à l'état de plus basse énergie de la BC (**Fig. I. 3**).

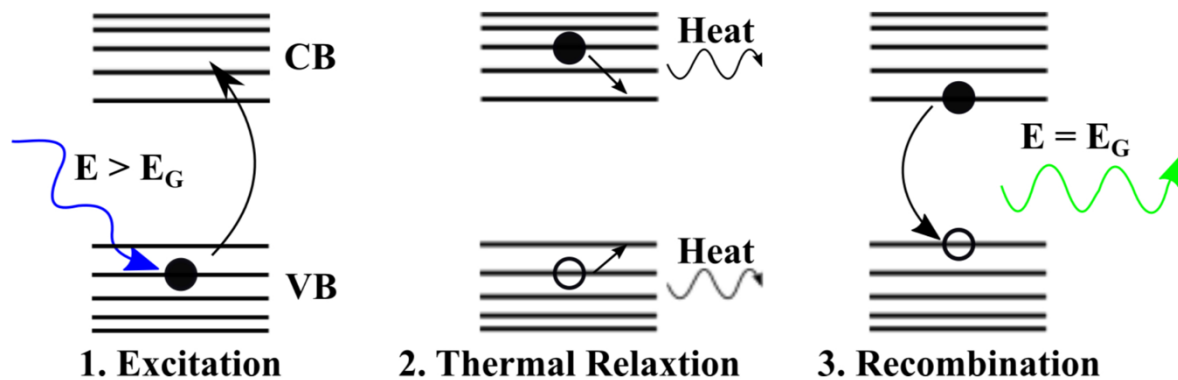


Figure I. 3. Schéma de l'absorption de photon de plus haute énergie que le gap. La longueur d'onde d'émission correspond à E_g .

I. B. 2. ii. Photoluminescence

Une fois l'exciton formé par l'absorption d'un photon, l'électron revient à l'état de plus basse énergie de la BC. Le système peut revenir à son état fondamental par une recombinaison radiative. Cela va se traduire sur le spectre de photoluminescence (PL) par une raie étroite et symétrique. La longueur d'onde du maximum de ce pic correspond alors à l'énergie du gap. Or, on a vu que l'énergie d'absorption peut être légèrement supérieure au gap. Cette différence entre le spectre d'absorption et de PL s'appelle le déplacement de Stokes^{10,11}. Le maximum d'émission est décalé de quelques dizaines de nanomètre vers les grandes longueurs d'onde (49 nm sur la **Fig. I. 4**). La largeur du pic est influencée, tout comme l'absorption, par la distribution de taille des NCx¹².

I. B. 2. iii. Effets de surface

Les propriétés optoélectroniques des NCx dépendent de leur taille mais aussi de leur surface. Les nanocristaux possèdent des défauts de surface (atomes sous coordonnés, défauts d'empilement, etc). Les défauts de surface créent des états intermédiaires d'énergie qui peuvent être positionnés dans la bande interdite. Ils ouvrent des chemins supplémentaires de recombinaisons radiatives et non radiatives de plus faibles énergies. Les recombinaisons radiatives entraînent souvent la formation d'un signal large à des longueurs d'onde élevées (**Figure I. 4**). Les recombinaisons non radiatives diminuent l'intensité de PL et le rendement quantique de luminescence (nombre de photons émis par rapport au nombre de photons reçus).

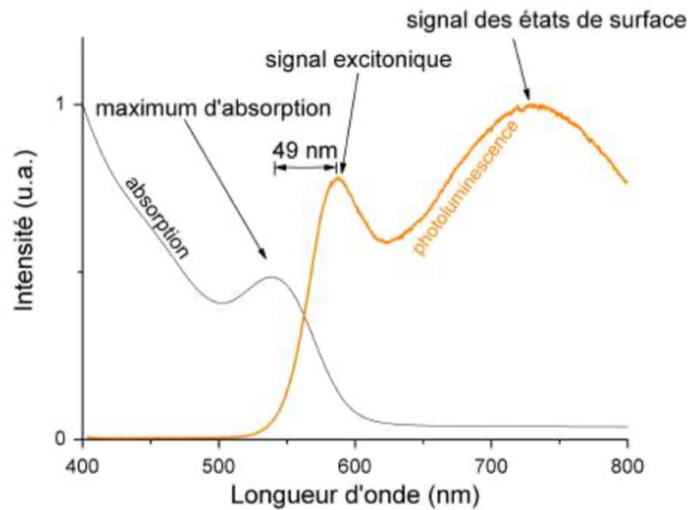


Figure. I. 4. Spectre d'absorption et de PL de NCx d'InP¹³.

Afin d'augmenter le rendement quantique, une stratégie classique est d'enrober les NCx avec un autre matériau semi-conducteur pour former une structure dite cœur/coquille. En effet, l'enrobage permet de supprimer les niveaux intermédiaires et de confiner l'exciton dans le cœur (Fig. I. 5)¹⁴.

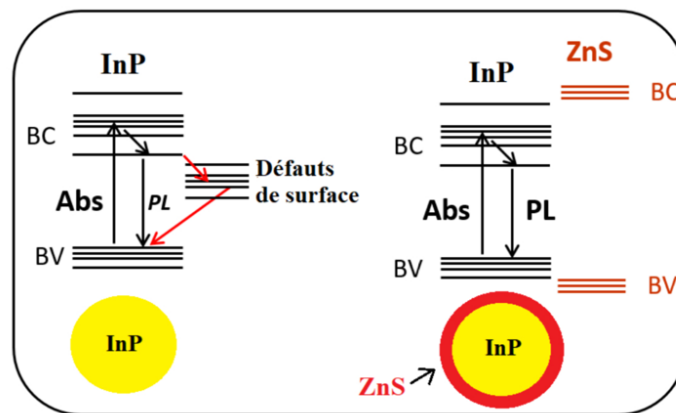


Figure. I. 5. Schéma des recombinaisons radiatives et non radiatives causées par les états de surface (flèche rouge).

La croissance d'une coquille permet également d'augmenter la stabilité chimique et photochimique des cœurs en particulier contre les processus oxydants (air, eau)^{15,16} et d'augmenter sa photostabilité.

Pour ce faire, un matériau à plus grande bande interdite que celui du cœur (maximum de la BV et minimum de la BC respectivement plus bas et plus haut que ceux du matériau de cœur) est choisi pour la coquille ce qui conduit à diminuer significativement le signal large des états de surface voire de le faire disparaître (hétérostructure de type I) (Fig. I.6).

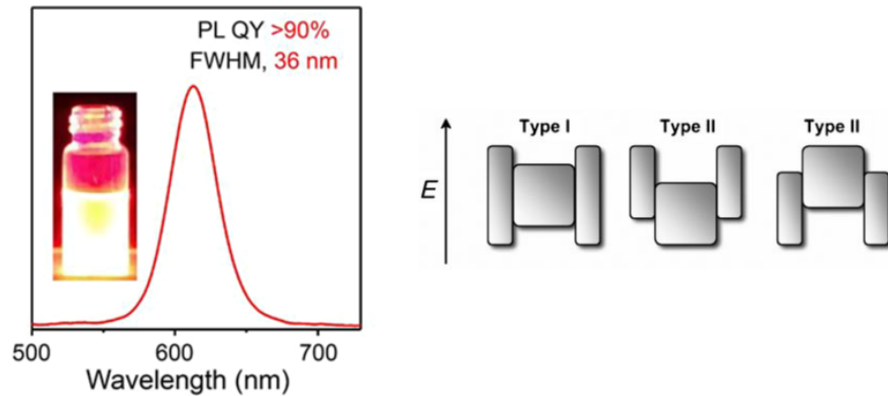


Figure. I. 6. Spectre de PL d'un système cœur/coquille InP/ZnSe/ZnS¹⁷. Diagramme d'énergie de système cœur/coquille¹⁴.

D'autres type d'hétérostructures dites de type II existent. Avec ces structures l'électron ou le trou est localisé dans la coquille¹⁴ et l'énergie du gap est modifiée. Si ce sont les propriétés optiques du cœur que l'on cherche à exploiter alors une hétérostructure de type I est le choix approprié.

Outre la condition sur le gap, on recherche pour la coquille un SC avec le paramètre de maille le plus proche possible de celui du cœur pour éviter les contraintes qui sont sources de défauts^{18,19}(Fig. I. 7).

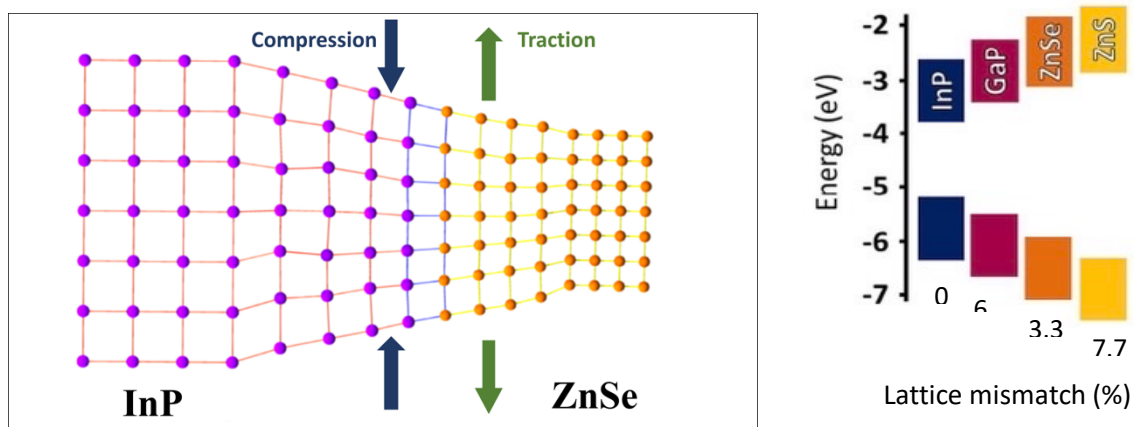


Figure I. 7. A gauche réseaux cristallins à l'interface de NCx de cœur d'InP et de coquille ZnSe¹⁸. A droite mésappariement de réseau de l'InP avec plusieurs semi-conducteurs²⁰. Les différences des niveaux d'énergies des BV et BC de ces SCs (coquille) avec l'InP (cœurs) caractéristique d'un enrobage de type I.

II. Nanocristaux de phosphore d'indium InP

II. A. Introduction

L'étude des nanocristaux luminescents de phosphore d'indium prend vraiment son essor aux débuts des années 2000s avec la synthèse rapide de NCx cœur/coquille émissif²¹. Ils présentent l'avantage de pouvoir se substituer aux nanocristaux de séléniure de cadmium mais ils possèdent une forte toxicité²² qui a conduit l'Union Européenne à interdire l'usage de CdSe dans les dispositifs électroniques²³. CdSe possède un gap de 1.75 eV et le contrôle de taille des NCx peut permettre de couvrir pratiquement toute la gamme spectrale du visible (450-710 nm)³. De plus, il présente des performances optiques remarquables qui justifient l'intérêt de ces QDs pour des applications dans de multiples domaines. En effet, les NCs de CdSe présentent de très faibles largeurs à mi-hauteur du pic d'émission (fwhm~10 nm)^{24,25}, et des QY proches de l'unité²⁶. Ces performances sont notamment le fait de la possibilité de synthétiser des NCx de CdSe de différentes formes telles que des nanoplaquettes ou des nano-batonnets^{25,26}.

Le remplacement des nanocristaux de séléniure de cadmium, au profit du phosphore d'indium, est motivé par un gap analogue de CdSe et la faible toxicité d'InP au contraire de celle du CdSe²². Le phosphore d'indium possède un gap de 1.35 eV à 300K²⁷ qui permet de balayer une large partie du domaine spectral du visible (**Fig. I. 8**) (~480-750 nm)²⁸.

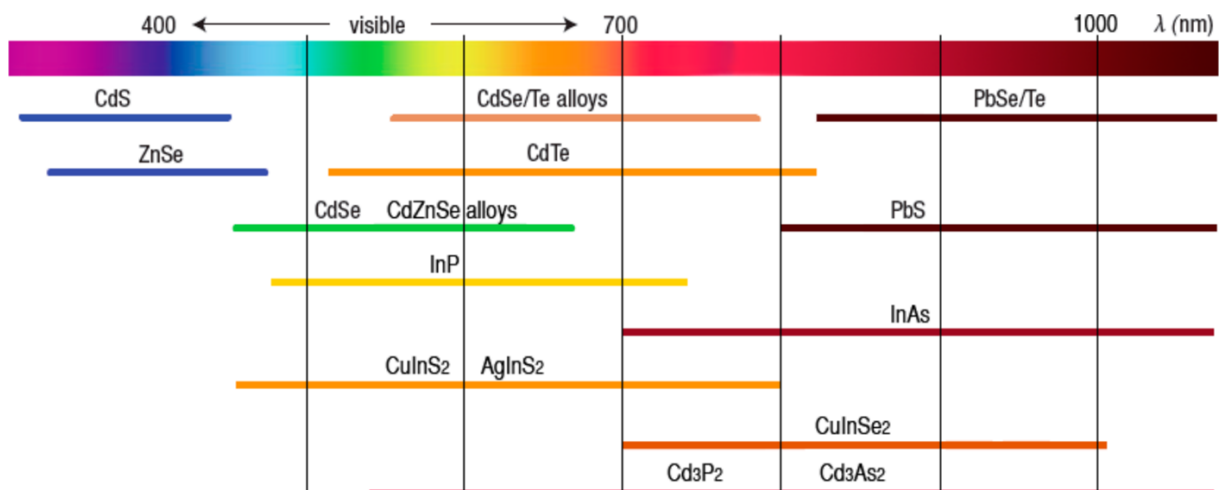


Figure. I. 8. Gamme de longueur d'onde d'émission de semi-conducteur³.

Les nanocristaux d'InP peuvent être préparé par la voie physique et la voie chimique. La première utilise classiquement des techniques de lithographie²⁹ ou d'épitaxie par jet moléculaire³⁰. Elle permet d'obtenir des NCx avec une haute pureté mais elle est lourde et

couteuse à mettre en place. Les synthèses en solution, sont souvent préférées à l'approche physique car moins onéreuses et demandeuses en énergie avec la possibilité de produire à plus grande échelle. Depuis les premières synthèses par voie chimique au début des années 1990s^{31,32}, la synthèse colloïdale de NCx d'InP s'est fortement développée. Aujourd'hui elle permet d'obtenir des nanocristaux monodisperses³³, de taille et de forme contrôlées (sphère, tétraèdre, tétrapode)³⁴ : les meilleurs résultats sont obtenus pour des NPs émettant dans le rouge - 3.3 nm et le vert - 2 nm avec des distributions de taille respectives de 6 et 12%^{35,36}. Il est toutefois important de souligner que le contrôle reste moindre que dans le cas de la chimie de CdSe puisqu'il n'existe pas d'exemple de nanoplaquettes.

II. B. Mécanisme des synthèses colloïdales des NCx d'InP

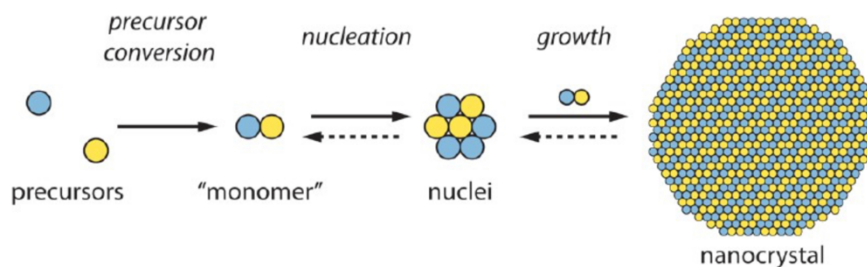


Figure I. 9. Mécanisme général de formation de nanocristaux³⁷.

Le mécanisme général de formation des NCx a été largement discuté autour d'un modèle proposé par LaMer et Dinegar en 1950³⁸. Selon ce modèle la synthèse en solution se décompose en trois étapes (**Fig. I. 9.** et **Fig. I. 10.**). En premier lieu, il y a la conversion des précurseurs en espèces moléculaires fréquemment appelées monomères dans la littérature. Par la suite la concentration de ces espèces atteint une limite critique au-delà de laquelle se produit la formation de nucléi, ou clusters, il s'agit de la nucléation. Cela entraîne la diminution de la concentration de monomère. Les nucléi vont alors réagir avec le reste de monomère ou entre eux pour former des objets plus gros, il s'agit du phénomène de croissance. La vitesse de conversion des précurseurs joue un rôle sur la taille des nucléi et donc la taille finale des NCx. Enfin, dans une dernière étape, certaines NPs continuent de croître grâce à la dissolution des petites particules pour faire croître les plus grosses. Il s'agit du phénomène de maturation d'Ostwald³⁹ (**Fig. I. 10.**). Cela a pour effet d'augmenter la distribution de taille des nanoparticules.

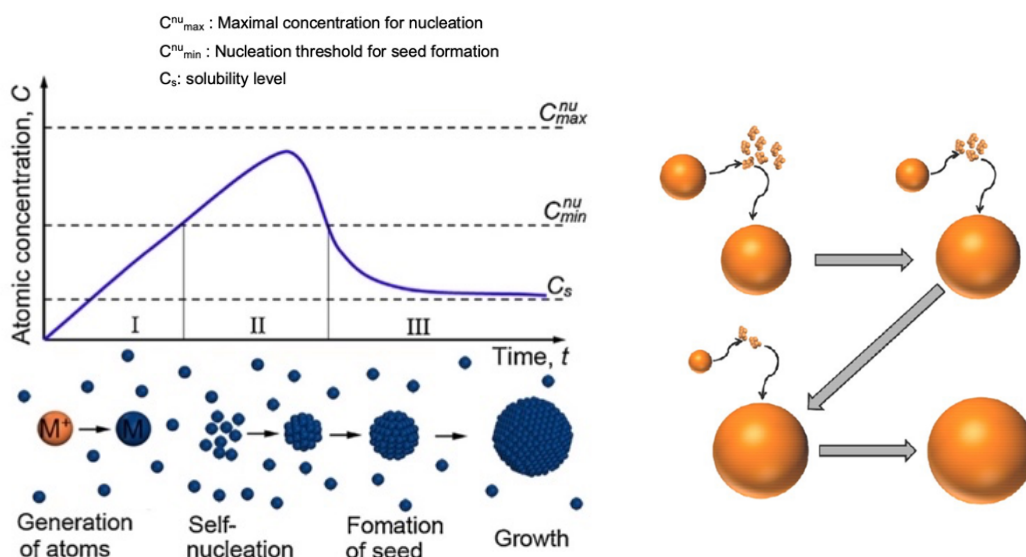


Figure. I. 10. Gauche : modèle de LaMer avec I sursaturation, II nucléation, III croissance. Droité : schéma du mécanisme de maturation Ostwald⁴⁰.

Dans la suite de cette thèse les synthèses étudiées seront régulièrement comparées au cas particulier de la synthèse de nanoparticules d'InP à partir de carboxylate d'indium (In(OOR)_3) et de tris(triméthylsilyl)phosphine (PTMS). Pour ce schéma de synthèse, la différence de réactivité entre le précurseur de phosphore et celui d'indium ne permet pas de suivre le modèle de LaMer³⁶. PTMS étant trop réactif il est entièrement consommé lors de la nucléation. Le réservoir de monomères est alors trop faible pendant la croissance³⁷. Ainsi Cossairt et al a montré lors de la synthèse à partir d' In(OOR)_3 et de PTMS une étape en amont de la nucléation formant des germes appelés clusters de taille magique (MSC). Ce sont des espèces de taille et de structure définie. Les MSC sont des intermédiaires dans la synthèse des QDs. En se basant sur un schéma de synthèse de NCx d'InP à partir de In(OOR)_3 et PTMS, il est possible d'isoler des clusters sous forme de cristaux⁴¹. Une analyse par rayon X sur monocristal a alors permis de déterminer la structure de ces clusters (**Fig. I. 11**). Toutefois ces MSC ne servent pas de germes pour les NPs car ils se redissolvent et conduisent à l'étape de nucléation²⁷.

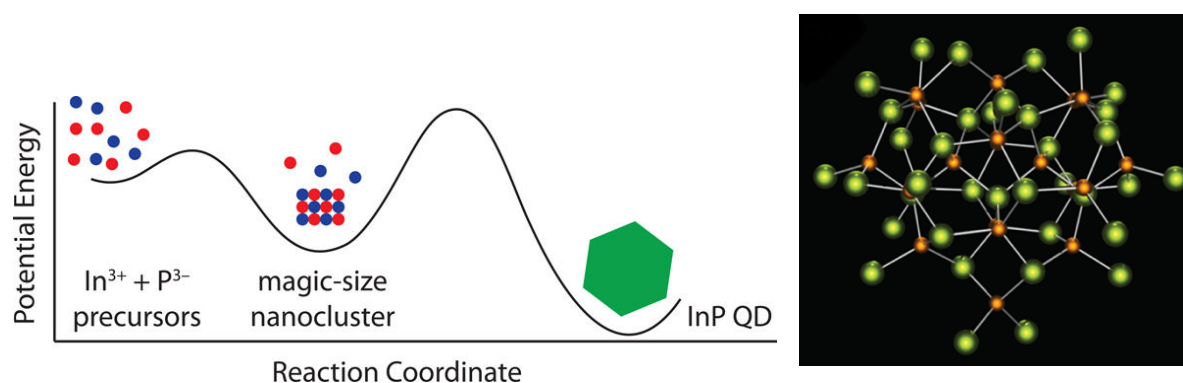


Figure I. 11. A gauche : mécanisme de formation des QDs d'InP à partir des précurseurs In^{3+} et P^{3-} avec la nucléation en deux étapes avant la croissance²⁷. A droite : structure RX des clusters $\text{In}_{37}\text{P}_{20}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Ph})_{51}$ présentée sans les ligands de surface⁴¹.

Pour éviter la consommation trop rapide du précurseur de phosphore, une alternative à la réaction $\text{In}(\text{OOR})_3/\text{PTMS}$ a été développée : la réaction entre une aminophosphine et un halogénure d'indium dans l'oleylamine. Dans cette synthèse l'indium et le phosphore sont au même degré d'oxydation (III). Une réaction redox est alors nécessaire qui génère de l' $\text{InP}^{27,42}$ et un phosphore oxydé au degrés d'oxydation (V). L'étude du mécanisme réactionnel (**Fig. I. 12**) montre une première réaction de transamination entre les dialkyles de l'aminophosphine et l'oleylamine, s'en suit la formation d'un sel de phosphonium, sous-produit de la réaction, et d'InP. La présence du sel de phosphonium a été montré par RMN.

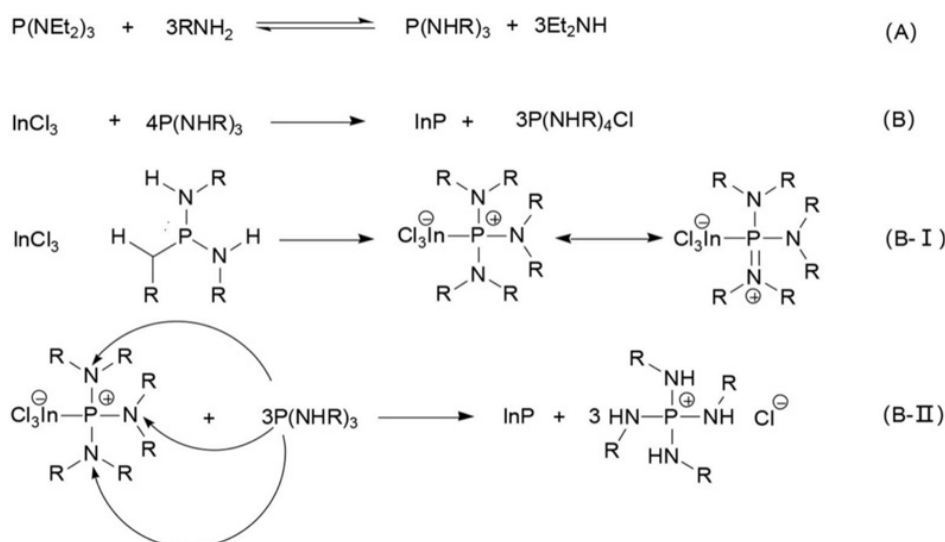
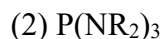
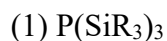


Figure I. 12. Mécanisme réactionnel de la synthèse de NPs d'InP à partir de chlorure d'indium et de $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ ⁴³.

II. C. Précurseurs d'indium et de phosphore utilisés dans la synthèse colloïdale de NCx d'InP

On peut distinguer 2 grandes voies de synthèse colloïdales d'InP selon le précurseur de phosphore :



II. C. 1. A partir de tris(triméthylsilyl)phosphine (PTMS)

Historiquement l'une des premières voie de synthèse de NCx d'InP développée par voie chimique a été une réaction de déhalosilylation en 1994¹². L'halogénure d'indium réagit alors avec la tris(triméthylsilyl)phosphine (PTMS). La réaction dure plusieurs jours (3-10 jours) et nécessite dans certains cas un recuit à haute température (400°C)⁴⁴ ou un ajout de surfactants post synthèse⁴⁵. Les particules obtenues font entre 2 et 5 nm. Ces synthèses étaient réalisées soit dans un solvant non coordonnant apolaire (ici pentane)⁴⁴, soit en milieu coordonnant avec l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO)⁴⁵ ou le mélange TOPO/TOP¹² qui jouent alors un double rôle de solvant et de stabilisant des NPs formées.

Par la suite, les précurseurs d'halogénure d'indium ont été remplacés par des carboxylates d'indium avec une première synthèse marquante réalisée par Battaglia et al. Le schéma réactionnel de cette synthèse est décrit sur la **Fig. I. 13**. Un carboxylate à longue chaîne est formé en amont en faisant réagir de l'acétate d'indium ($\text{In}(\text{OAc})_3$) et un acide carboxylique (ici l'exemple avec l'acide palmitique). PTMS est ensuite injecté dans le milieu réactionnel à haute température (300°C)²⁷. Cette synthèse a permis de réduire les temps de réaction à 3-4h. Il s'agit d'une étude importante car elle a permis le passage d'un solvant coordonnant (TOPO/TOP) à l'octodécène (ODE), non coordonnant. Le carboxylate à chaîne longue joue le rôle de ligand et stabilise les NPs formées. Cela a permis de travailler avec une plus large variété de ligands (myristate, palmitate etc) et un meilleur contrôle de taille.

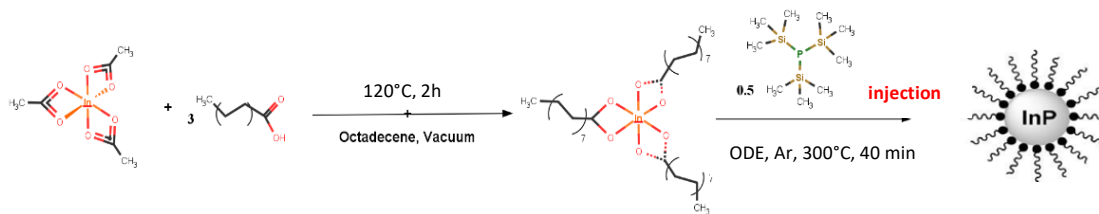


Figure. I. 13. Schéma réactionnel de la synthèse de NPs d'InP dans un solvant non coordonnant. Adapté de Battaglia et al²¹.

Toutefois il est intéressant de souligner que bien que non coordonnant l'ODE est en interactions faible (Van der Waals) avec les ligands à chaînes longues des QDs¹³ (**Fig. I. 14**). De plus il peut réagir sur lui-même, au-delà de 120°C, dans une réaction de polymérisation. Celle-ci entraîne la formation de composé de solubilité et de taille similaire au NPs d'InP⁴⁶ (**Fig. I. 14**). L'apparition de ces polymères pose alors un problème dans la purification des QDs et pour leurs applications.

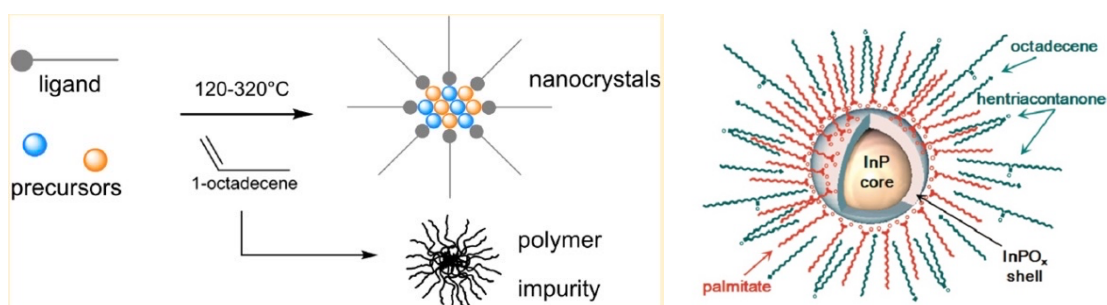


Figure. I. 14. Schéma réactionnel de la synthèse de NPs avec l'ODE et la réaction secondaire de polymérisation⁴⁶. Schéma de la surface d'un QD d'InP synthétisé dans l'ODE à partir de In(Palm)₃.

Même si PTMS est très utilisée elle présente des contraintes majeures : elle est pyrophorique, chère, toxique et extrêmement réactive. Une des idées pour diminuer sa forte réactivité a été d'augmenter la gêne stérique autour du phosphore en utilisant des groupes alkyles plus encombrants. A la place d'un des méthyles de PTMS on peut trouver un groupe tert-butyle²⁷. Dans les synthèses à partir de tris(tert-butyl-diméthylsilyl)phosphine, le maximum du pic du spectre d'absorbance est alors décalé vers le rouge comparé aux mêmes synthèses effectuées avec PTMS (**Figure I. 15**). Sur le même principe Cossairt et al en 2014 utilise une tris(triarylsilyl)phosphine (P(SiPh₃)₃)³⁷. Combinée avec PTMS cette phosphine permet de séparer les étapes de nucléation et de croissance (**Fig. I. 15**). Cela permet de conserver une distribution de tailles des NCx similaire tout en augmentant leurs tailles par rapport aux

synthèses utilisant PTMS ou P(SiPh₃)₃ seule (2.6 nm pour PTMS, 3.4 nm pour le mélange PTMS/ P(SiPh₃)₃ et 3.0 nm pour P(SiPh₃)₃).

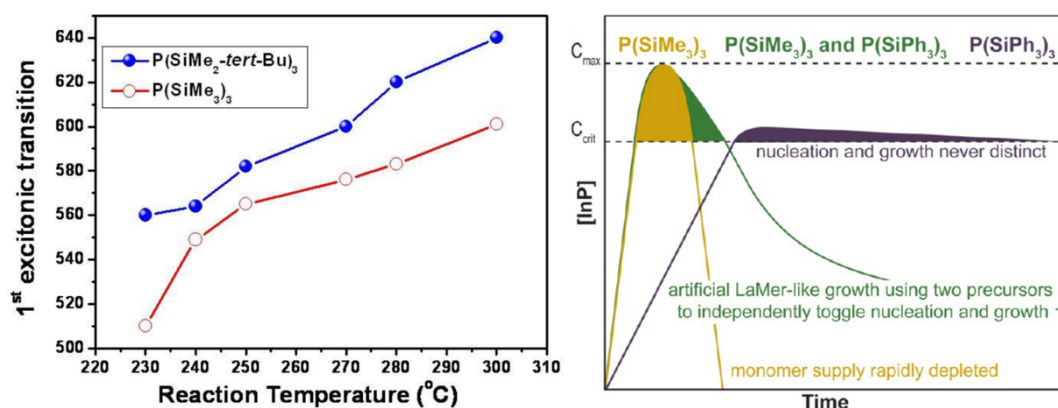


Figure I. 15. A gauche : variation de la longueur du pic d'absorbance en fonction de la température et du précurseur de phosphore utilisé²⁷. A droite : évolution de la concentration des monomères d'InP. Maintien du réservoir de monomère avec le mélange des deux précurseurs³⁷.

II. C. 2. A partir de dialkylaminophosphine (P(NR₂)₃)

Une autre alternative aux silylphosphines sont les dialkylaminophosphines : P(NMe₂)₃ ; P(NEt₂)₃ etc, non pyrophoriques et peu onéreuses. Ce précurseur réagit avec des halogénures d'indium solubilisés dans l'oleylamine. Il s'agit d'un solvant coordonnant qui participe également à la réaction. Il y a alors une réaction de transamination entre l'oleylamine et l'amine du précurseur de phosphore²⁷ (**Fig. I. 16**).

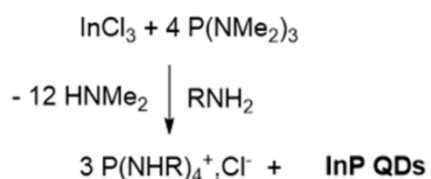


Figure. I. 16. Schéma réactionnel de la synthèse de NCx d'InP avec une aminophosphine dans l'oleylamine (RNH₂)²⁷.

Le précurseur de phosphore utilisé est une alkylaminophosphine. L'utilisation de tel composé permet de synthétiser des NPs d'InP en grande quantité avec un rendement chimique de 100%⁴². La passivation de surface par des halogènes et amine peut engendrer une croissance anisotrope des QDs avec la formation de tétraèdre^{43,47,48}.

Les synthèses avec les aminophosphines permettent de balayer une large gamme spectrale d'émission. Pour cela la variation de l'halogène du précurseur d'indium permet de varier la taille des NCx. Plus le nombre atomique est bas plus les QDs seront petits (**Fig. I .17**)²⁷.

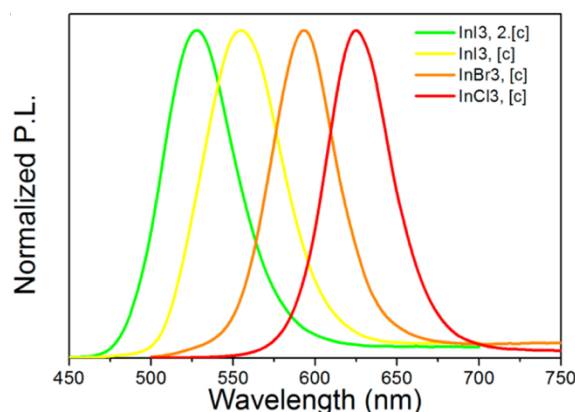


Figure. I. 17. Spectre d'émission d'InP/ZnS en fonction du précurseur d'indium utilisé dans la synthèse des cœurs d'InP²⁷.

Le contrôle de la taille des QDs est également possible en variant la composition et la quantité d'amine libre. Boyer et al a ainsi étudié l'addition de N,N'-diisopropylbenzene-1,2-diamine (DIBA) dans le milieu réactionnel. DIBA forme le sous-produit avec P(DIBA)(OLA). Lorsque la quantité de DIBA augmente, la formation de ce sous-produit augmente et la taille des QDs diminue (**Fig. I. 18**).

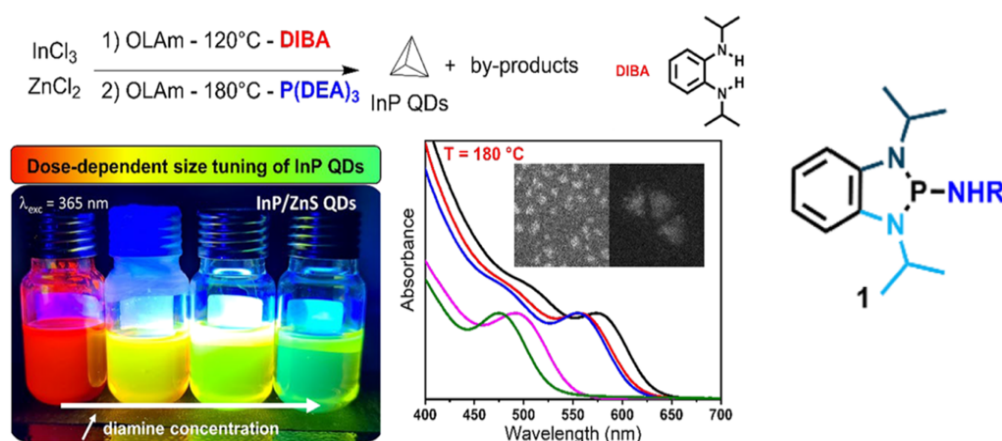


Figure. I. 18. Luminescence et spectre d'absorption des NPs d'InP synthétisées à partir de P(NEt₂)₃ en présence de DIBA.

II. C. 3. Autres voies de synthèses

(i) Variantes du précurseur de phosphore

D'autres précurseur de phosphore ont également permis de préparer des QDs d'InP. Reiss et al ont étudié la réaction entre le myristate d'indium et la phosphine PH_3 (**Fig. I. 19**). Le gaz de PH_3 , généré à partir de phosphure de calcium (Ca_3P_2), est barboté dans la solution contenant le précurseur d'indium^{1,2}. L'augmentation de la quantité de PH_3 permet d'obtenir des NPs d'InP émettant jusqu'à 730 nm, une des longueurs d'onde d'émission les plus élevées de la littérature¹⁴.

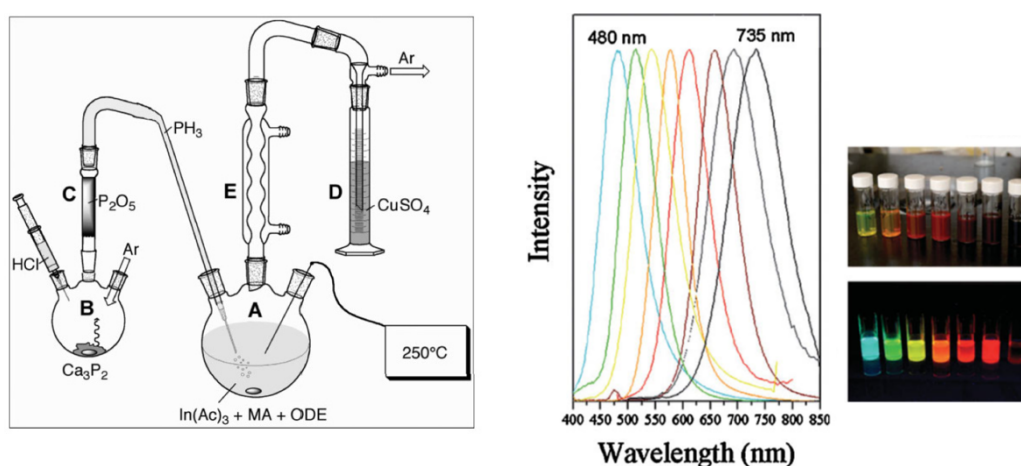


Figure. I. 19. Schéma réactionnel de la synthèse de NPs d'InP en présence de PH_3 ⁴⁹. Spectres d'émission et solutions irradiées sous UV, de NPs d'InP/ZnS dont les cœurs d'InP sont formés en présence de PH_3 ¹⁴.

Carenco, Mézailles et al ont développé des synthèses à base de phosphore blanc P_4 . Le P_4 possède un phosphore au degré d'oxydation nul. Ce précurseur est utilisé avec des halogénures d'indium et un agent réducteur tel que KBH_4 ou LiBH_4 qui est alors nécessaire afin d'obtenir de l'indium zéro. Dans une première étape de la synthèse, des NPs d'indium (0) sont formées. Puis l'ajout de phosphore blanc permet de convertir In en InP (**Fig. I. 20**)⁵⁰. La température de réaction est fonction de la taille des NPs d'In(0), de TA à 180°C pour les plus grosses NPs.

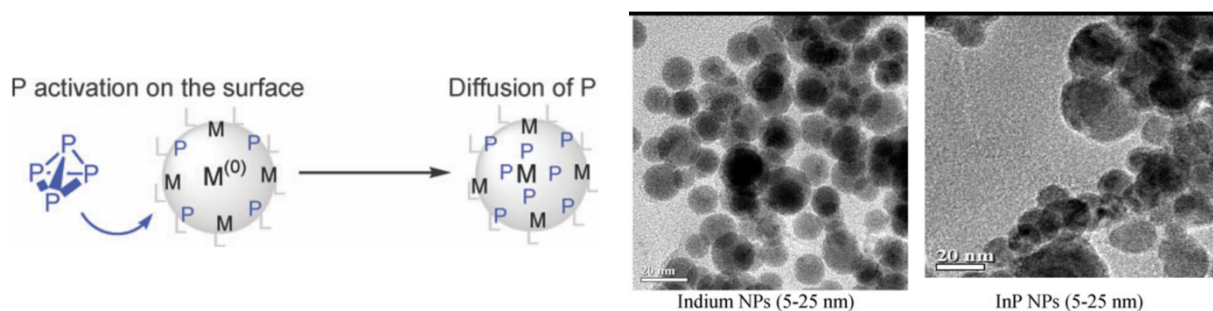


Figure I. 20. A gauche : mécanisme de réaction du P_4 avec les NPs d'Indium. A droite : image de microscopie électronique de nanoparticules d'indium et de phosphure d'indium⁵⁰.

Les travaux de Bang et al en 2017 ont permis d'obtenir des QDs d'InP/ZnS émettant dans une large gamme du visible à partir de P_4 en présence d'oleylamine comme solvant et agent réducteur (**Fig. I. 21**). Les études mécanistiques à partir de la RMN ^{31}P en solution montrent une réaction directe et lente du P_4 avec l'halogénure d'indium.

Cette synthèse présente l'avantage de pouvoir être faites avec un coup faible, P_4 étant formé à partir de phosphore rouge, un composé peu onéreux. Enfin cette réaction a pu être réalisée à plus grande échelle en obtenant $\sim 6g$ de QDs d'InP/ZnS pour une synthèse.

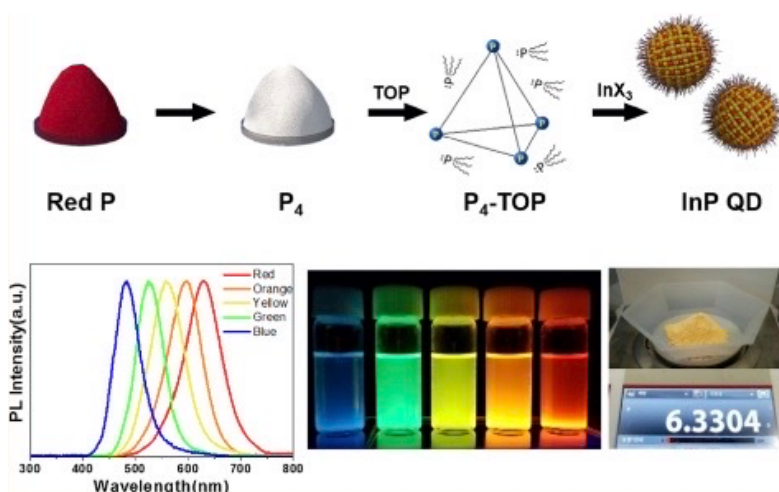


Figure. I. 21. Schéma réactionnel de la synthèse de NPs d'InP en présence de P_4 et InX_3 . Spectres d'émission et solutions irradiées sous UV des NPs d'InP/ZnS obtenues à partir des cœurs d'InP formés par P_4 et InX_3 .

Récemment un nouveau précurseur de phosphore, le phosphoéthynolate de sodium ($NaOCP$)⁵¹ a permis de préparer des QDs d'InP. Il présente l'avantage d'être peu cher et les auteurs le présente comme faiblement toxique. L'utilisation de ce précurseur permet de balayer une gamme spectrale d'émission de 465 à 620 nm en fonction notamment de la température

réactionnelle (**Fig. I. 22**). Lors de la synthèse le NaOCP se décompose et ainsi du monoxyde de carbone est libéré dans l'atmosphère.

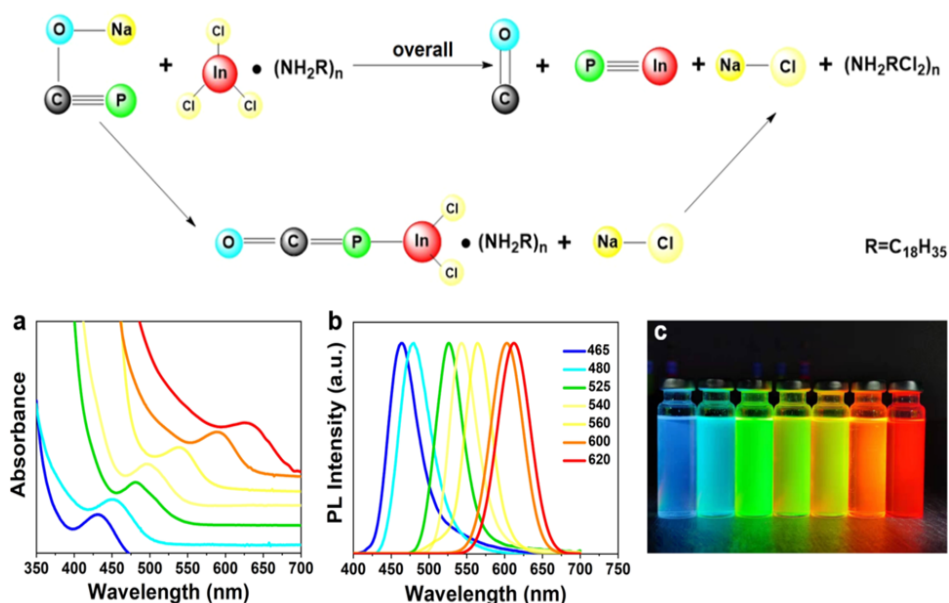


Figure. I. 22. Schéma réactionnel de la synthèse de NPs d'InP en présence de NaOCP. Spectres d'absorption et d'émission et solutions irradiées sous UV des QDs d'InP enrobés et préparés en présence de NaOCP.

La synthèse de NPs d'InP émettant dans le bleu est un challenge. Avec ce précurseur de phosphore Zhao et al ont démontré la possibilité d'obtenir des QDs d'InP avec la plus faible longueur d'onde d'émission décrite dans la littérature (465 nm) et une largeur du pic d'émission parmi les meilleures de la littérature (**Tab. I. 1**).

Année	Précurseur phosphore	Pic émission (nm)	fwhm (nm)	PL QY (%)
⁵² 2008	PTMS	480	90	60
⁵³ 2012	PTMS	475	39	5
⁵⁴ 2017	P(NEt ₂) ₃	477	44	76
⁵⁵ 2020	P(NEt ₂) ₃	468	47	45
⁵¹ 2021	NaOCP	465	42	43

Tableau. I. 1. Comparaison des propriétés d'émission des meilleures synthèses de QDs d'InP émettant dans le bleu.

(ii) Variante du précurseur d'indium

Dans l'équipe une variante au carboxylate d'indium en utilisant le tris(N,N'-diisopropylacetamidinato) indium(III) appelé amidinate d'indium (Fig. I. 23)⁵⁶ a été développée.

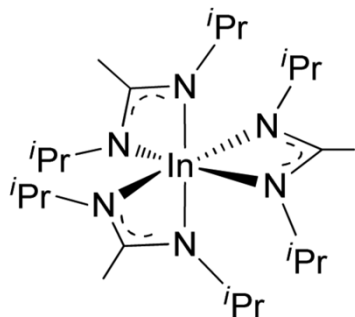


Figure I. 23. Précurseur d'amidinate d'indium

L'utilisation de ce précurseur avec le schéma de synthèse utilisant PTMS permet de diminuer la température réactionnelle. Des nanoparticules d'InP peuvent ainsi être obtenues à 150°C. L'avantage majeur de baisser la température de réaction est la diminution d'oxyde de surface des NCx⁵⁶. L'étude de ce précurseur sera approfondie dans le chapitre II.

II. D. Ligands

La stabilisation des NCx dans le solvant est rendue possible par des ligands sur leurs surfaces. Ces espèces moléculaires permettent d'éviter également des phénomènes de coalescence. Les ligands forment une sphère de coordination. Une deuxième sphère formée de ligands, de sous-produits de la réaction ou du solvant en interaction faible, de Van der Waals, avec les chaînes des ligands¹³ peut également exister (Fig. I. 24).

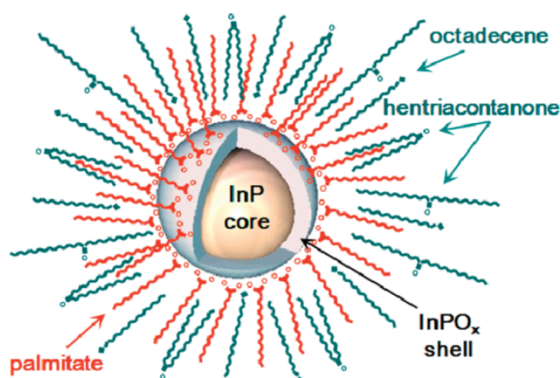


Figure. I. 24. Schéma des interactions en surface de NPs d'InP synthétisées en présence de palmitate d'indium dans l'ODE¹³.

Selon les synthèses, les ligands peuvent jouer un rôle de réactif dans la réaction de formation des NPs d'InP. Dans le cas de la synthèse à partir de PTMS et de carboxylate d'indium, la formation de la liaison Si-O résultant du couplage entre les groupes silyles de la phosphine et le ligand de l'indium, est la force motrice de la réaction. Par ailleurs, la présence d'acide libre résiduel dans le milieu réactionnel entraîne une réaction d'acidolyse de PTMS³³ (**Fig. I. 25**).

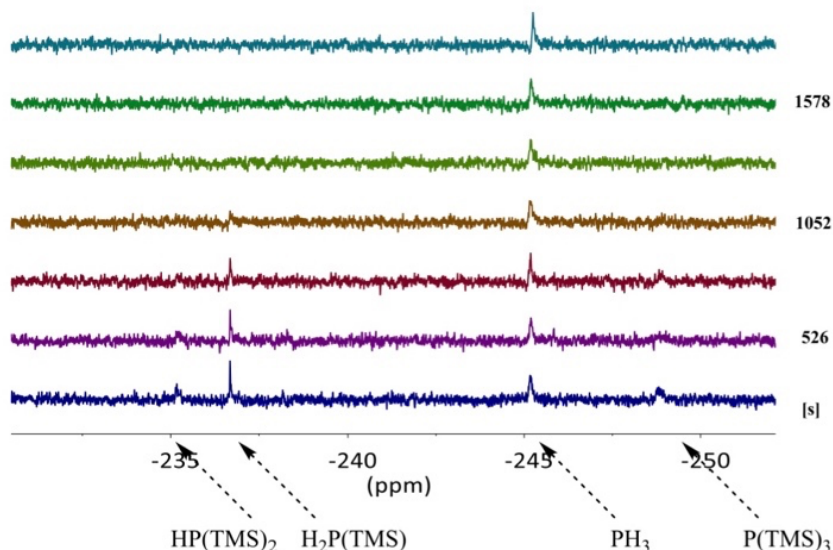


Figure. I. 25. Spectres RMN ³¹P au cours du temps du mélange In(PA)₃ + 0.5 PTMS + 0.8 OA chauffé à 80°C³³. In(PA)₃ : palmitate d'indium. OA : acide oléïque.

La rapidité de la conversion totale de PTMS en PH₃ est fonction de la quantité d'acide. La multiplication des dérivés de PTMS avec leurs réactivités propres entraîne des cinétiques de réaction différentes qui augmentent alors la distribution de taille des QDs^{27,33} (**Fig. I. 26**).

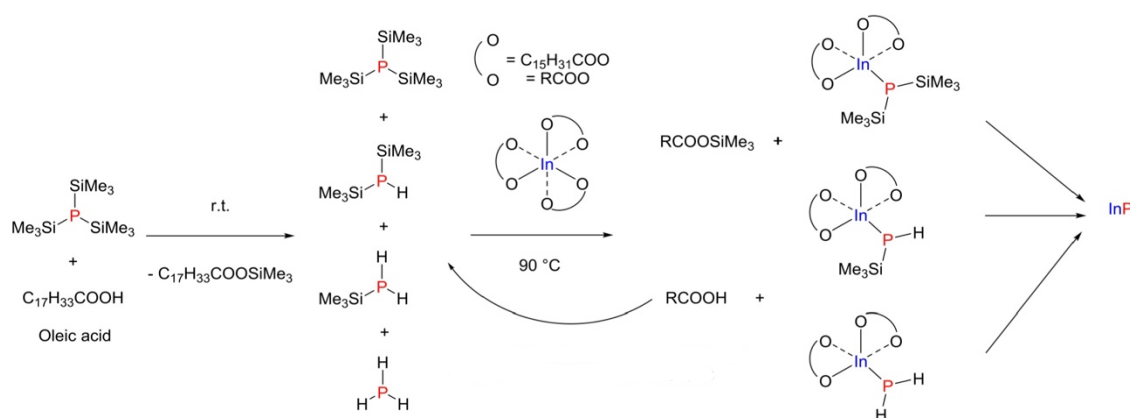


Figure. I. 26. Mécanisme de formation de la première liaison In-P en présence d'acide oléïque libre³³.

La concentration d'acide influence également la croissance des NPs. Lorsque la quantité d'acide augmente, la taille des QDs augmente²⁷ (**Fig. I. 27**). En synthétisant du palmitate d'indium pur ($\text{In}(\text{PA})_3$), c'est-à-dire sans acides résiduels, Angelé et al ont montré que la longueur d'onde du pic émission et sa largeur à mi-hauteur augmente en fonction de la quantité d'acide libre utilisée dans la synthèse des NPs d'InP (550 nm, fwhm 40 nm avec 0 eq et 570 nm, fwhm 51 nm avec 1 eq d'acide). A partir de ce schéma réactionnel avec $\text{In}(\text{PA})_3$ pur, il a pu être démontré que la température de nucléation diminue lorsque de l'acide libre est ajouté dans la synthèse (dès 90°C avec 1eq, au-delà de 210°C sans acide libre) (**Fig. I. 27**).

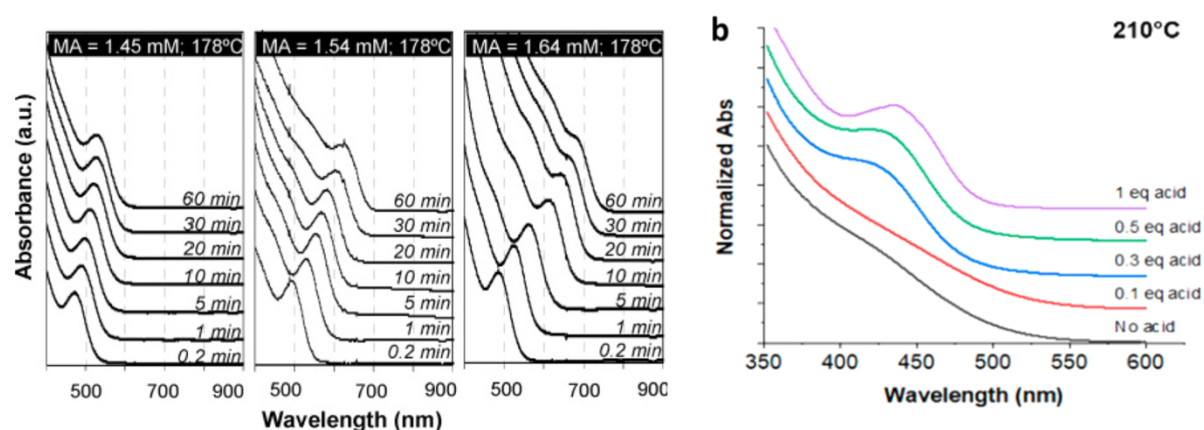


Figure. I. 27. Spectres d'absorption de NPs d'InP en présence de carboxylate d'indium et en fonction de la quantité d'acide dans le milieu réactionnel^{33,57}.

Les ligands ne sont donc pas que spectateurs de la réaction. En plus de pouvoir réagir avec le précurseur de phosphore ils peuvent réagir entre eux. Dans le cas des acides, ces réactions secondaires sont des réactions de cétonisations ou d'amidations (si ligand amine en plus). Ces couplages décarboxylants forment alors de l'eau dans le milieu réactionnel⁵⁶. L'eau va oxyder les NPs d'InP et conduire à la formation de In_2O_3 , InPO_x et $\text{InO}_y(\text{OH})_{3-2y}$ ⁵⁸. L'oxydation est observée par les techniques de caractérisation par RMN du solide¹³, mais aussi XPS⁵⁸(**Fig. I. 28**).

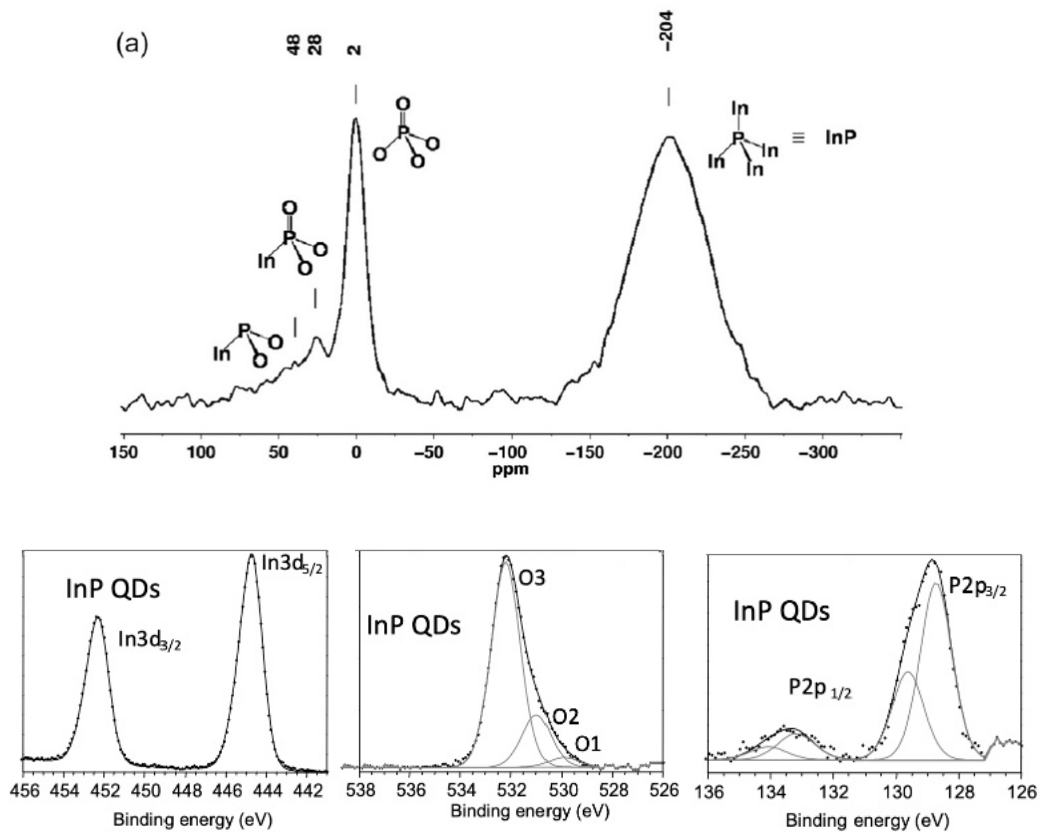


Figure I. 28. Spectre RMN MAS ^{31}P de NPs d' InP^{13} . Analyses XPS de NPs d' InP . Attributions : $\text{In}3d_{3/2}$ et $\text{In}3d_{5/2}$ – InP ; O1 – In_2O_3 ; O2 – $\text{InO}_y(\text{OH})_{3-2y}$; O3 – carboxylate ; $\text{P}2p_{3/2}$ – InP ; $\text{P}2p_{1/2}$ – InPO_x .

Les oxydes en surface des NPs inhibent la croissance des particules. Les oxydes entraînent également la formation de niveaux électroniques situés dans le gap créant des chemins de recombinaisons alternatifs.

II. E. Traitement de surface

II. E. 1. Addition de composé organique ou inorganique

Comme cela a été montré précédemment, l'état de surface des QDs d' InP impacte fortement les propriétés optiques. De nombreux travaux ont porté sur le développement de synthèses de QDs possédant des états de surface maîtrisés. Parallèlement des stratégies de traitement de surface post synthèse ont été mises en place. Ainsi pour éliminer l'oxyde de surface (**Fig. I. 29**), des méthodes de décapage par addition d'ions fluorure ont été développées. Le traitement par

F⁻ est réalisé à partir de fluorures d'acide (HF, F(O)CR) ou de complexes fluorés (ZnF₂) ajoutés post réaction^{27,59,17}.

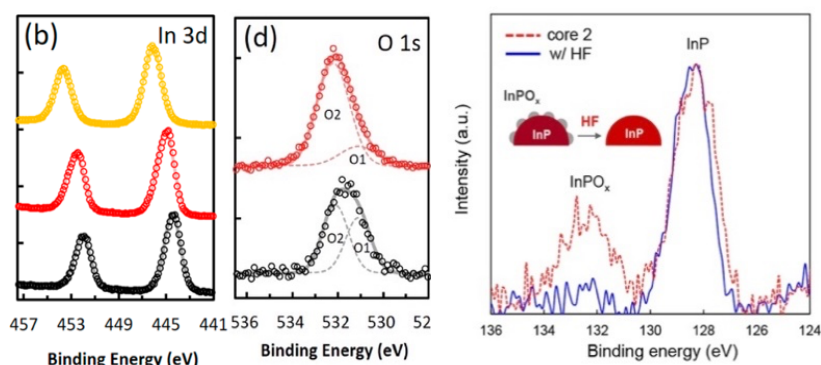


Figure. I. 29. Analyses XPS après réactions des cœurs d'InP avec HF⁶⁰ ou le fluorure d'acide benzylique⁵⁹. O2 représente les InPO_x et O1 les In(OH)₃ et InOOH³⁵.

En plus du décapage, les ions fluor passivent la surface en se liant aux atomes d'indium sous coordonnés. Les atomes de fluor présentent l'avantage d'être moins encombrants que des ligands de type carboxylate et occupent un seul site de coordination en faisant une liaison forte InF⁶¹. Par analyse XPS de l'indium et du fluor la formation de liaisons In-F est observée^{27,59}. Cela permet donc une meilleure passivation de surface du QD et l'augmentation des QY des cœurs (QY < 0.5% à 51%) (**Fig. I. 30**).

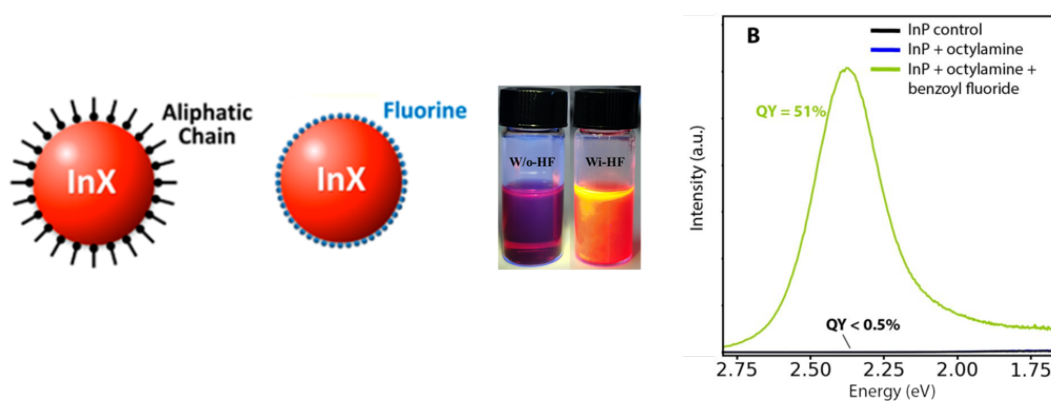


Figure. I. 30. Passivation de la surface de NPs d'InP par les ions fluorure⁶⁰. Solutions irradiées sous UV⁶² et spectres d'émission⁵⁹ de NPs d'InP avec ou sans traitement par une solution d'octylamine avec du fluorure de benzoyle.

Une autre méthode pour augmenter le QY consiste à l'ajout d'acides de Lewis avec l'utilisation de complexes métalliques qui se coordonnent sur les atomes de phosphore (**Fig. I. 31**). La

combinaison de l'ajout d'ions fluorures et de $ZnCl_2$ après la synthèse permet alors d'obtenir un QY record de 85% pour les cœurs d'InP non enrobés⁶¹.

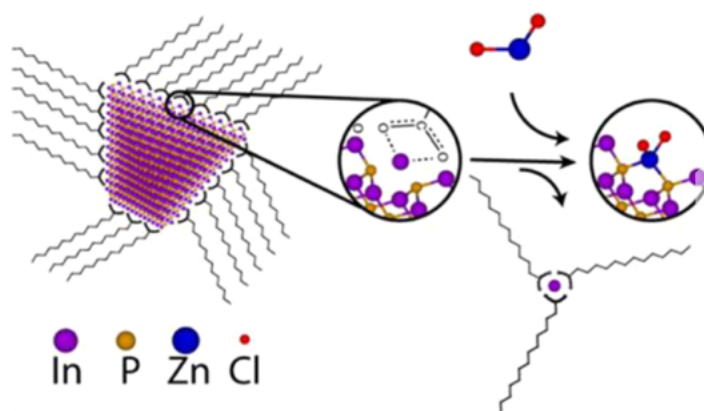


Figure. I. 31. Passivation des ligands Z ($ZnCl_2$) sur la surface des QDs d'InP⁶³.

II. E. 2. Croissance d'hétérostructures

La croissance d'une coquille de matériau inorganique cristallin sur les cœurs d'InP est la principale des méthodes de passivation de la surface des QDs (**Chap I. B. 2. iii**).

Il existe une multitude de protocoles d'enrobage qui permettent l'obtention de QDs aux propriétés optiques remarquables (QY élevée, faible fwhm). Par exemple, le protocole d'enrobage décrit dans la **Figure. I. 32** a montré son efficacité pour les QDs émettant dans le vert et le rouge et de nombreuses techniques d'enrobage s'en inspirent. Pour cet enrobage un carboxylate de zinc est mélangé avec une solution d'InP à 180°C, s'en suit une injection de séléniure solubilisée dans la trioctylphosphine (TOP). La température réactionnelle est augmentée à 320°C puis TOP-S est injecté.

QDs	precursors: core shell	one-pot	PL peak (nm)	fwhm (nm)	QY (%)	ref
InP/ZnSe/ZnS	InMy ₃ , (TMS) ₃ P Zn(COOR) ₂ , ODE-Se/S	no	535/618	35/42	90/93	13
InP/ZnSe/ZnS	InLA ₃ , (TMS) ₃ P, HF ZnOA ₂ , TOP-Se/S	no	630 528	35 36	98 95	8 12
Ga-InP/ZnSe/ZnS	InI ₃ , ZnCl ₂ , (DMA) ₃ P GaI ₃ , ZnSt ₂ , TOP-Se/S	no	525	37	97	15
InP/ZnSe/ZnS	InBr ₃ , ZnCl ₂ , (DMA) ₃ P Zn(Pa) ₂ , TOP-Se/S	no	621	44	86	17
InP/ZnSeS/ZnS	InCl ₃ , ZnCl ₂ , (DMA) ₃ P ZnSt ₂ , TOP-Se/S	yes	614	63	80	16
InP/ZnSeS/ZnS	InI ₃ , ZnBr ₂ , (DMA) ₃ P ZnSt ₂ , TOP-Se/S	yes	510	45	95	14
InP/ZnSe/ZnS	InCl ₃ , ZnCl ₂ , NaOCP ZnSt ₂ , TOP-Se/S	yes	533/620	36/52	97/95	18
InP/Zn(Se,S)/ZnS	InX ₃ , ZnX ₂ , (DEA) ₃ P ZnOA ₂ , ZnAc ₂ , TOP-Se/S	yes	480–630	45	>90	This work

Tableau. I. 2. Propriétés d'émission de NPs d'InP enrobées selon différents protocoles⁶⁴.

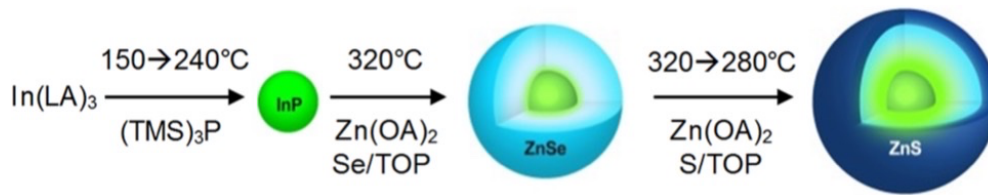


Figure. I. 32. Schéma réactionnel de la synthèse de NPs d'InP/ZnSe/ZnS en présence de carboxylate d'indium et PTMS³⁶.

Dans la littérature les deux matériaux les plus utilisés pour former la coquille sont le séléniure de zinc (ZnSe) et le sulfure de zinc (ZnS). Ces semiconducteurs ont été choisis pour leur système cristallin identique à celui de l'InP et leur paramètre de maille proche de ce dernier. Il y a cependant un mésappariement de réseau de 7.8% et 3.6% pour le ZnS ($a=541$ pm) et ZnSe ($a=566$ pm) respectivement comparé à l'InP ($a=587$ pm)⁶⁵. Cette différence engendre une contrainte (de compression) sur le réseau cristallin de l'InP, ce qui laisse des atomes du QD sous coordonnés et diminue l'intensité de PL.

Le ZnSe permet de diminuer au maximum cette contrainte en jouant le rôle de tampon pour augmenter la passivation de surface. Le ZnS protège les particules contre l'oxydation et évite l'exposition directe du sélénium qui est toxique pour l'être humain, par exemple dans le cas d'application biologique.

Une autre méthode pour diminuer les tensions à l'interface entre les cœurs d'InP et la coquille, consiste en l'ajout de zinc directement dans la synthèse des NPs d'InP. Cela peut entraîner la formation d'un alliage InZnP. Le zinc substitue alors l'indium et induit une contraction du réseau cristallin de l'InP, ce qui diminue le paramètre de ce dernier (587 pm pour InP ; 544 pm pour InZnP)^{65,66} (**Fig. I. 33**). La réduction des tensions entre les deux réseaux (cœur et coquille) permet alors une augmentation du QY (**Fig. I. 33**).

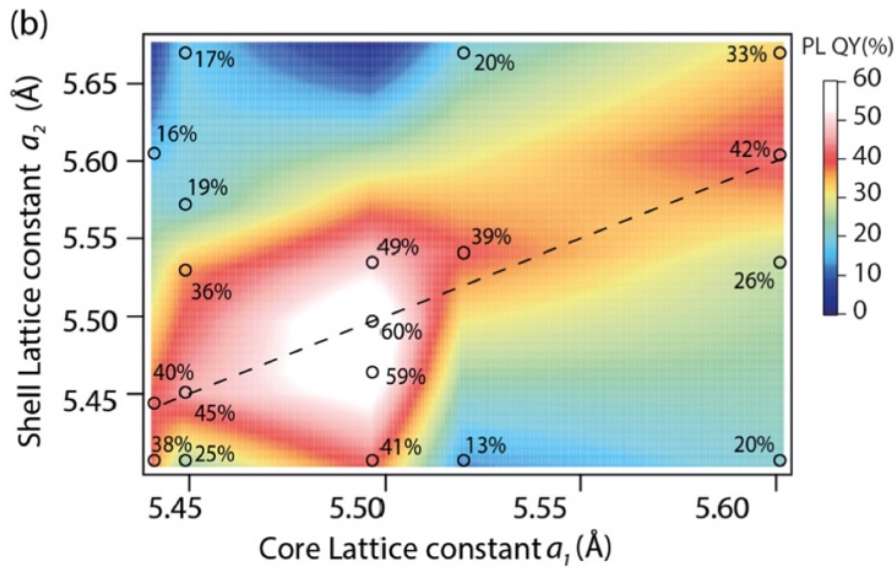


Figure. I. 33. QY(%) de NPs d'InP/ZnSeS en fonction des paramètres de maille de InP et de ZnSe⁶⁶.

La croissance d'une coquille peut également avoir un effet sur la longueur d'émission. Lorsque la taille des cœurs d'InP est très inférieure au rayon de Bohr, la fonction d'onde de l'exciton peut s'étaler dans la coquille⁶⁵. Par exemple Zhang et al ont montré que pour les QDs émettant dans le bleu ou le vert, le minimum de la bande de conduction de ZnSe est plus faible que celui de l'InP. La plus forte délocalisation de l'exciton à travers tout le QD (cœur + coquille de ZnSe) entraîne un décalage dans le rouge (**Fig. I. 34**).

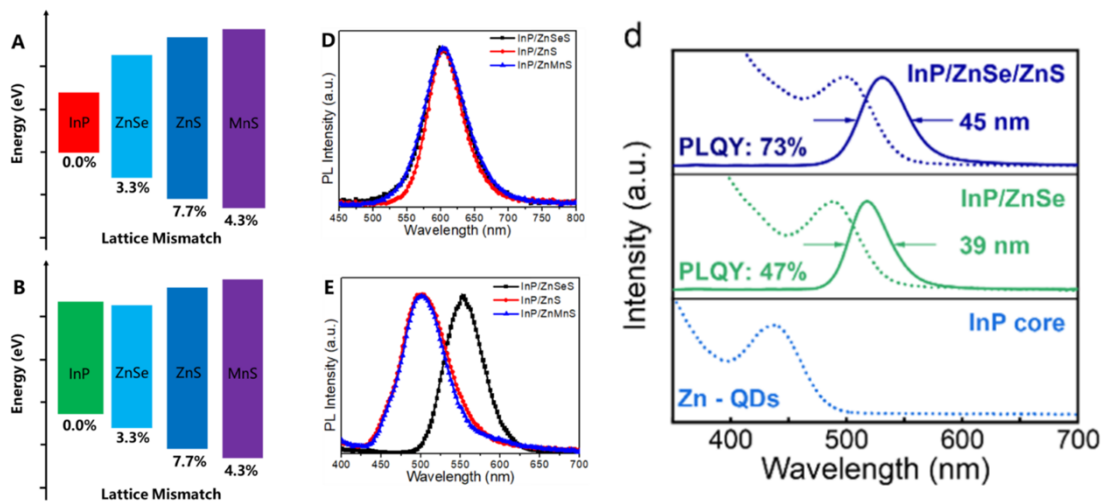


Figure. I. 34. Structure de bandes de NPs d'InP/ZnSe/ZnMnS et leur spectres d'émission, en fonction de la taille des cœurs d'InP⁶⁷. Spectres d'absorption et d'émission de NPs d'InP, d'InP/ZnSe et InP/ZnSe/ZnS émettant dans le vert⁶⁸.

Tous ces travaux permettent aujourd'hui de préparer de façon relativement aisée des QDs d'InP avec des QYs élevés grâce à la combinaison d'un décapage de l'oxygène de surface vu avec HF et de l'enrobage par ZnSe/ZnS. Un résultat marquant dans ce domaine a été la préparation pour la première fois des QDs émettant avec un QY égal à l'unité³⁵ (Fig. I. 35).

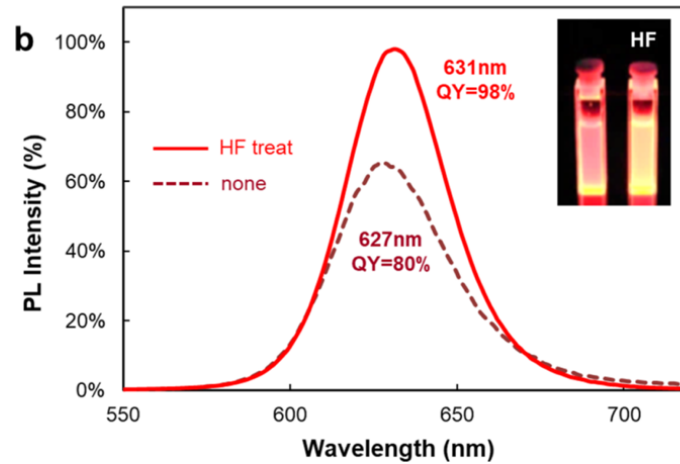


Figure. I. 35. Spectres d'émission de NPs d'InP/ZnSe/ZnS avec ou sans traitement par HF³⁵.

II. F. Applications

II. F. 1. Dispositif d'affichage

Comme nous venons de le voir, les progrès réalisés dans la synthèse de QDs d'InP en termes de contrôle de taille pour des émissions performantes de vert et de rouge font que les QDs à base d'InP sont utilisés aujourd'hui pour la dernière génération d'écran de TV. L'utilisation des NPs permet d'augmenter les angles de vues, la luminosité mais aussi la pureté des couleurs affichées et possède une meilleure stabilité au photoblanchiment comparé aux émetteur à base de molécules organique (OLED)^{69,70,71}. La variabilité des longueurs d'onde et la finesse spectrale des pics d'émissions permet de maximiser l'espace colorimétrique demandé par les derniers standards d'espace colorimétrique (Fig. I. 36).

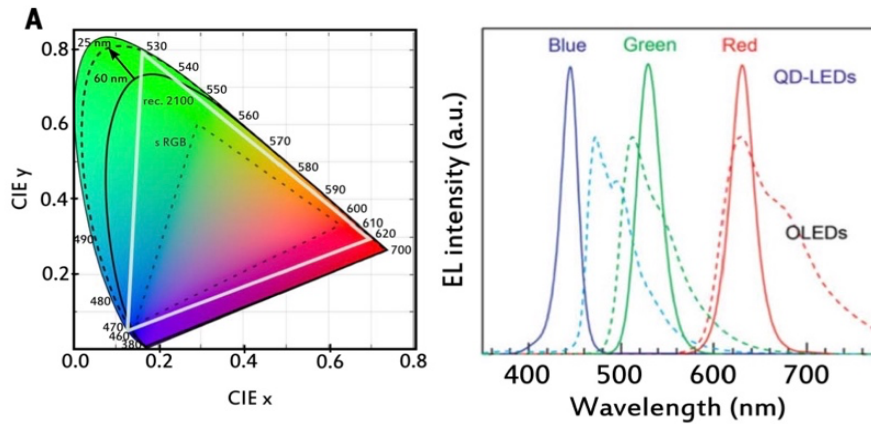


Figure. I. 36. Diagramme de chromaticité avec différents espace colorimétrique. Diminuer la largeur spectrale permet d’augmenter l’aire de l’espace colorimétrique couverte. Spectres d’émission de QD-LEDs à base de NPs d’InP comparé à des molécules organiques luminescente (OLEDs)⁷².

Dans les écrans à la technologie LED « classique », une couche d’un composé phosphoré est utilisée pour former une lumière blanche à partir d’un rétroéclairage bleu LED. La lumière blanche-ci sera alors filtrée pour obtenir les couleurs primaires (RGB). Dans les écrans QD-LED, les NPs d’InP sont utilisées comme filtre de couleur directement devant le rétroéclairage bleu LED⁷² (**Fig. I. 37**). La luminosité est alors augmentée par le retrait de la couche de filtrage des couleurs.

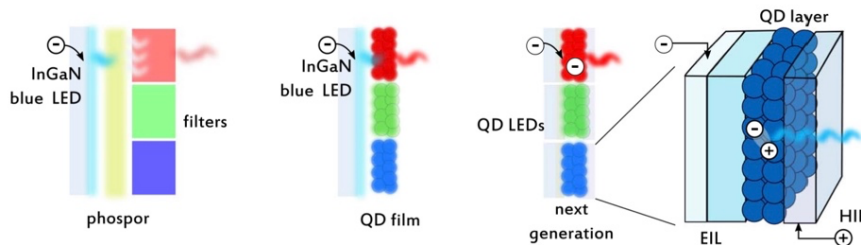


Figure. I. 37. Dispositifs d’affichage, LED, QD-LED et QDs auto-émittifs⁷².

En raison de la faible efficacité quantique (rapport entre nombre de charge électronique envoyées et le nombre de photon émis), ce n’est pas encore possible de fabriquer à grande échelle un dispositif auto émissif à base de QDs d’InP⁶⁹, comme cela peut être le cas avec les écrans OLED (**Fig. I. 37**).

II. F. 2. Milieu biologique

Le deuxième domaine d'application des NPs d'InP est la biologie en tant que biomarqueurs. Ils présentent plusieurs avantages. Les QDs d'InP sont faiblement toxiques et on peut modifier leur surface pour incorporer des agents ciblant des protéines, cellules etc. D'après les études in vivo de Brunetti et (cellules pulmonaires et neuronales) et de Wegner et al (cellules de peau), les systèmes cœur/coquilles préservent l'intégrité de la membrane cellulaire, leur prolifération, le matériel génétique et pour finir ils ne créent pas des conditions de stress oxydant^{22,73} (**Fig. I. 38**).

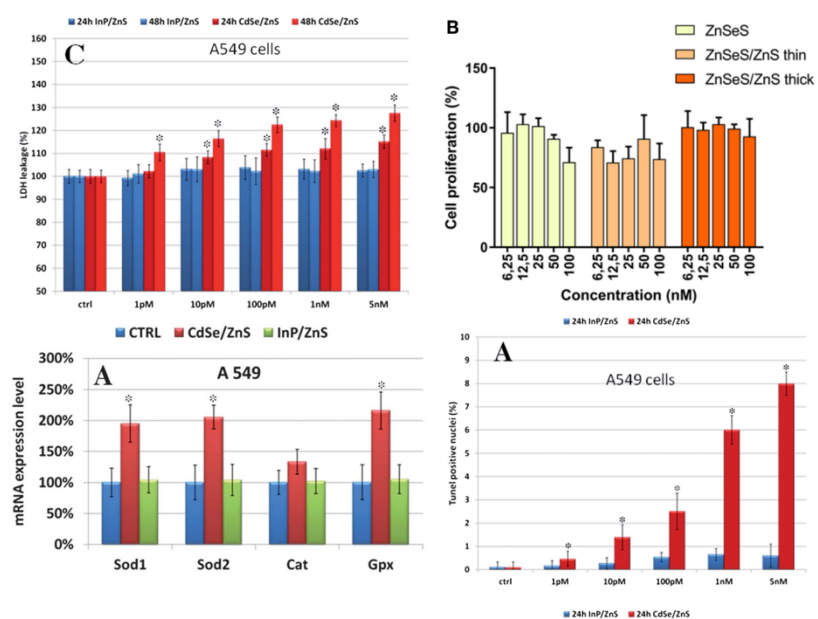


Figure. I. 38. Mesure de la libération de LDH : perte de l'intégrité de la membrane cellulaire. Prolifération cellulaire. Libération d'enzyme luttant contre le stress oxydant. Pertes matériel génétique.

De plus, pour que les propriétés optiques des QDs soit utilisées en milieu biologique in vivo les longueurs d'onde d'excitation et d'émission doivent être comprises entre 650 et 900 nm (**Fig. I. 39**), qui est une zone de transmissivité physiologique⁷⁴.

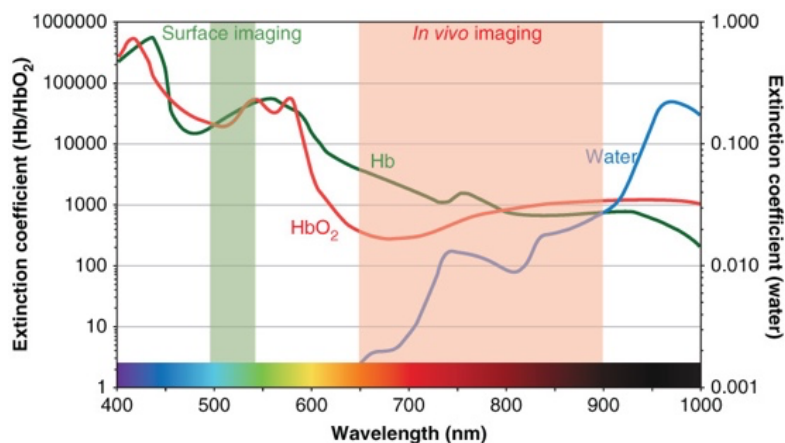


Figure. I. 39. Valeur du coefficient d'extinction de l'eau et de l'oxy- et de la désoxyhémoglobine dans la gamme de longueur d'onde du visible au proche infrarouge.

Enfin de manière générale les QDs ont l'avantage d'avoir une finesse spectrale élevée. En effet avec les molécules organiques luminescentes, la largeur des pics d'émission peut engendrer leurs superpositions dans le cas de détection simultanée (multiples couleurs utilisées). Par exemple, Toufanian et al ont injecté in-vivo des QDs à base d'InP, émettant le proche infrarouge, dans des souris (jambes, aisselles) (**Fig. I. 40**). La luminescence des NCx a permis de suivre leur métabolisation à partir du drainage lymphatique.

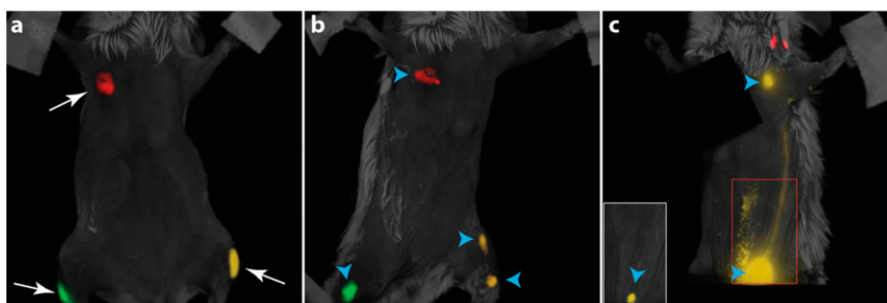


Figure. I. 40. Injection de QDs de ZnSe/InP/ZnS dans différentes parties du corps d'un souris. Suivi de la métabolisation des QDs grâce à la luminescence⁷⁵.

Les NPs d'InP peuvent également être utilisées en tant qu'agent thérapeutique comme antibactérien dans la lutte contre les bactéries multi-résistante (multidrug-resistant - MDR). En 2019 les bactéries MDR ont directement causé la mort de 1,3 millions de personnes. Il y a donc un intérêt grandissant à l'utilisation des QDs d'InP pour lutter contre les bactéries MDR.

Le mécanisme d'action décrit pour les QDs d'InP (**Fig. I. 41**) est l'absorption de photon par la NP suivie du transfert d'électron permettant une réaction d'oxydo-réduction en surface des QDs qui forment alors l'espèce d'oxygène réactive ($O_2^{\bullet-}$). La structure de bande de l'InP permet d'éviter la formation d'autres espèces oxydante toxique comme les radicaux hydroxyle OH^{\bullet} etc. Pour une variété de cellules bactériennes, la génération sélective d' $O_2^{\bullet-}$ peut être une voie de traitement antibactérien viable, non accompagnée de dommages collatéraux importants aux cellules de mammifères

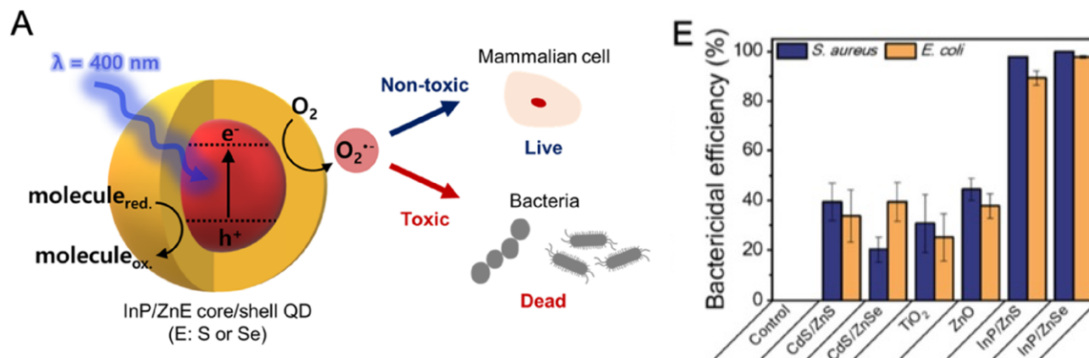


Figure. I. 41. Schéma du mécanisme d'action thérapeutique des QDs sur les bactéries. Efficacité bactéricide en fonction des NPs et avec une expérience contrôle⁷⁶.

Ainsi l'utilisation de QDs d'InP a permis d'observer un effet antibactérien (**Fig. I. 41**), en présence de lumière, plus élevé que des antibiotiques habituellement prescrits pour ces bactéries.

Références

- (1) Bonnaud, P. O. Physique des Solides, des Semiconducteurs et Dispositifs.
- (2) Brazis, P. W. Quantum Dots and Their Potential Impact on Lighting and Display Applications. 18.
- (3) Reiss, P.; Carrière, M.; Lincheneau, C.; Vaure, L.; Tamang, S. Synthesis of Semiconductor Nanocrystals, Focusing on Nontoxic and Earth-Abundant Materials. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (18), 10731–10819. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00116>.
- (4) Esaki, L. THE EVOLUTION OF QUANTUM STRUCTURES. *J. Phys. Colloques* **1987**, *48* (C5), C5-11. <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1987501>.
- (5) Esaki, L.; Tsu, R. Superlattice and Negative Differential Conductivity in Semiconductors. *IBM Journal of Research and Development* **1970**, *14* (1), 61–65. <https://doi.org/10.1147/rd.141.0061>.
- (6) Brus, L. E. Electron-Electron and Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites: The Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State. *Journal of Chemical Physics* **1984**, *80*, 4403–4409. <https://doi.org/10.1063/1.447218>.
- (7) Brus, L. Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90* (12), 2555–2560. <https://doi.org/10.1021/j100403a003>.
- (8) Kippeny, T.; Swafford, L. A.; Rosenthal, S. J. Semiconductor Nanocrystals: A Powerful Visual Aid for Introducing the Particle in a Box. *J. Chem. Educ.* **2002**, *79* (9), 1094. <https://doi.org/10.1021/ed079p1094>.
- (9) Robert A. Indium Phosphide and Zinc Phosphide Nanocrystals: A Comprehensive Study of Synthesis, Surface Chemistry, and Optical Properties, 2019. <https://doctorat.univ-toulouse.fr/script/detailSout.pl?mat=81437> (accessed 2022-11-14).
- (10) 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>.
- (11) Norris, D. J.; Bawendi, M. G. Structure in the Lowest Absorption Feature of CdSe Quantum Dots. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103* (13), 5260–5268. <https://doi.org/10.1063/1.470561>.
- (12) Micic, O. I.; Curtis, C. J.; Jones, K. M.; Sprague, J. R.; Nozik, A. J. Synthesis and Characterization of InP Quantum Dots. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (19), 4966–4969. <https://doi.org/10.1021/j100070a004>.
- (13) Cros-Gagneux, A.; Delpech, F.; Nayral, C.; Cornejo, A.; Coppel, Y.; Chaudret, B. Surface Chemistry of InP Quantum Dots: A Comprehensive Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (51), 18147–18157. <https://doi.org/10.1021/ja104673y>.
- (14) Reiss, P.; Protière, M.; Li, L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. *Small* **2009**, *5* (2), 154–168. <https://doi.org/10.1002/sml.200800841>.
- (15) and, Y. C.; Banin*, U. *Growth and Properties of Semiconductor Core/Shell Nanocrystals with InAs Cores*. ACS Publications. <https://doi.org/10.1021/ja001386g>.
- (16) Li, L.; Daou, T. J.; Texier, I.; Kim Chi, T. T.; Liem, N. Q.; Reiss, P. Highly Luminescent CuInS₂/ZnS Core/Shell Nanocrystals: Cadmium-Free Quantum Dots for In Vivo Imaging. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (12), 2422–2429. <https://doi.org/10.1021/cm900103b>.
- (17) Li, H.; Zhang, W.; Bian, Y.; Ahn, T. K.; Shen, H.; Ji, B. ZnF₂-Assisted Synthesis of Highly Luminescent InP/ZnSe/ZnS Quantum Dots for Efficient and Stable Electroluminescence. *Nano Lett.* **2022**, *22* (10), 4067–4073. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c00763>.
- (18) Rafipoor, M.; Dupont, D.; Tornatzky, H.; Tessier, M. D.; Maultzsch, J.; Hens, Z.; Lange, H. Strain Engineering in InP/(Zn,Cd)Se Core/Shell Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (13), 4393–4400. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01789>.
- (19) Rafipoor, M.; Tornatzky, H.; Dupont, D.; Maultzsch, J.; Tessier, M. D.; Hens, Z.; Lange, H. Strain in InP/ZnSe, S Core/Shell Quantum Dots from Lattice Mismatch and Shell Thickness-Material Stiffness Influence. *J Chem Phys* **2019**, *151* (15), 154704. <https://doi.org/10.1063/1.5124674>.
- (20) Pietra, F.; Kirkwood, N.; De Trizio, L.; Hoekstra, A. W.; Kleibergen, L.; Renaud, N.; Koole, R.; Baesjou, P.; Manna, L.; Houtepen, A. J. Ga for Zn Cation Exchange Allows for Highly Luminescent and Photostable InZnP-Based Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (12), 5192–5199. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00848>.
- (21) Battaglia, D.; Peng, X. Formation of High Quality InP and InAs Nanocrystals in a Noncoordinating Solvent. *Nano Lett.* **2002**, *2* (9), 1027–1030. <https://doi.org/10.1021/nl025687v>.
- (22) Brunetti, V.; Chibli, H.; Fiammengo, R.; Galeone, A.; Malvindi, M. A.; Vecchio, G.; Cingolani, R.; Nadeau, J. L.; Pompa, P. P. InP/ZnS as a Safer Alternative to CdSe/ZnS Core/Shell Quantum Dots: In Vitro and in Vivo Toxicity Assessment. *Nanoscale* **2012**, *5* (1), 307–317. <https://doi.org/10.1039/C2NR33024E>.
- (23) COMMISSION DELEGATED DIRECTIVE (EU) .../... amending, for the purposes of adapting to scientific and technical progress, Annex III to Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council as regards an exemption for cadmium in colour converting light-emitting diodes (LEDs) for use in display systems; res(. [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/ALL/?uri=PI_COM:Ares\(2017\)644052](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/ALL/?uri=PI_COM:Ares(2017)644052)

(accessed 2022-11-28).

- (24) Cho, W.; Kim, S.; Coropceanu, I.; Srivastava, V.; Diroll, B. T.; Hazarika, A.; Fedin, I.; Galli, G.; Schaller, R. D.; Talapin, D. V. Direct Synthesis of Six-Monolayer (1.9 Nm) Thick Zinc-Blende CdSe Nanoplatelets Emitting at 585 Nm. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (20), 6957–6960. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02489>.
- (25) Christodoulou, S.; Climente, J. I.; Planelles, J.; Brescia, R.; Prato, M.; Martín-García, B.; Khan, A. H.; Moreels, I. Chloride-Induced Thickness Control in CdSe Nanoplatelets. *Nano Lett.* **2018**, *18* (10), 6248–6254. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b02361>.
- (26) McBride, J.; Treadway, J.; Feldman, L. C.; Pennycook, S. J.; Rosenthal, S. J. Structural Basis for near Unity Quantum Yield Core/Shell Nanostructures. *Nano Lett* **2006**, *6* (7), 1496–1501. <https://doi.org/10.1021/nl060993k>.
- (27) Gary, D. C.; Cossairt, B. M. Role of Acid in Precursor Conversion During InP Quantum Dot Synthesis. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (12), 2463–2469. <https://doi.org/10.1021/cm401289j>.
- (28) Tamang, S.; Lincheneau, C.; Hermans, Y.; Jeong, S.; Reiss, P. *Chemistry of InP Nanocrystal Syntheses*. ACS Publications. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b05044>.
- (29) Wallraff, G. M.; Hinsberg, W. D. Lithographic Imaging Techniques for the Formation of Nanoscopic Features. *Chem. Rev.* **1999**, *99* (7), 1801–1822. <https://doi.org/10.1021/cr980003i>.
- (30) Petroff, P. M.; Lorke, A.; Imamoglu, A. Epitaxially Self-Assembled Quantum Dots. *Physics Today* **2001**, *54* (5), 46–52. <https://doi.org/10.1063/1.1381102>.
- (31) Uchida, H.; Ogata, T.; Yoneyama, H. Preparation of Size-Quantized Indium Phosphide in Zeolite Cages. *Chemical Physics Letters* **1990**, *173* (1), 103–106. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)85311-Y](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)85311-Y).
- (32) Douglas, T.; Theopold, K. H. Molecular Precursors for Indium Phosphide and Synthesis of Small III-V Semiconductor Clusters in Solution. *Inorg. Chem.* **1991**, *30* (4), 594–596. <https://doi.org/10.1021/ic00004a002>.
- (33) Angelé, L.; Dreyfuss, S.; Dubertret, B.; Mézailles, N. Synthesis of Monodisperse InP Quantum Dots: Use of an Acid-Free Indium Carboxylate Precursor. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (4), 2271–2278. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03117>.
- (34) Kim, Y.; Choi, H.; Lee, Y.; Koh, W.; Cho, E.; Kim, T.; Kim, H.; Kim, Y.-H.; Jeong, H. Y.; Jeong, S. Tailored Growth of Single-Crystalline InP Tetrapods. *Nat Commun* **2021**, *12* (1), 4454. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24765-7>.
- (35) Won, Y.-H.; Cho, O.; Kim, T.; Chung, D.-Y.; Kim, T.; Chung, H.; Jang, H.; Lee, J.; Kim, D.; Jang, E. Highly Efficient and Stable InP/ZnSe/ZnS Quantum Dot Light-Emitting Diodes. *Nature* **2019**, *575* (7784), 634–638. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1771-5>.
- (36) *Bright and Uniform Green Light Emitting InP/ZnSe/ZnS Quantum Dots for Wide Color Gamut Displays | ACS Applied Nano Materials*. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsanm.8b02063> (accessed 2023-01-01).
- (37) Gary, D. C.; Glassy, B. A.; Cossairt, B. M. Investigation of Indium Phosphide Quantum Dot Nucleation and Growth Utilizing Triarylsilylphosphine Precursors. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (4), 1734–1744. <https://doi.org/10.1021/cm500102q>.
- (38) 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>.
- (39) Cossairt, B. M. Shining Light on Indium Phosphide Quantum Dots: Understanding the Interplay among Precursor Conversion, Nucleation, and Growth. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (20), 7181–7189. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03408>.
- (40) Shimpri, J. R.; Sidhaye, D. S.; Prasad, B. L. V. Digestive Ripening: A Fine Chemical Machining Process on the Nanoscale. *Langmuir* **2017**, *33* (38), 9491–9507. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00193>.
- (41) Gary, D. C.; Flowers, S. E.; Kaminsky, W.; Petrone, A.; Li, X.; Cossairt, B. M. Single-Crystal and Electronic Structure of a 1.3 Nm Indium Phosphide Nanocluster. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (5), 1510–1513. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13214>.
- (42) Tessier, M. D.; De Nolf, K.; Dupont, D.; Sinnaeve, D.; De Roo, J.; Hens, Z. Aminophosphines: A Double Role in the Synthesis of Colloidal Indium Phosphide Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (18), 5923–5929. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b01254>.
- (43) Buffard, A.; Dreyfuss, S.; Nadal, B.; Heuclin, H.; Xu, X.; Patriarche, G.; Mézailles, N.; Dubertret, B. Mechanistic Insight and Optimization of InP Nanocrystals Synthesized with Aminophosphines. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (16), 5925–5934. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02456>.
- (44) Wells, R. L.; Aubuchon, S. R.; Kher, S. S.; Lube, M. S.; White, P. S. Synthesis of Nanocrystalline Indium Arsenide and Indium Phosphide from Indium(III) Halides and Tris(Trimethylsilyl)Pnicogens. Synthesis, Characterization, and Decomposition Behavior of I3In.Cntdot.P(SiMe3)3. *Chem. Mater.* **1995**, *7* (4), 793–800. <https://doi.org/10.1021/cm00052a027>.
- (45) Guzelian, A. A.; Katari, J. E. B.; Kadavanich, A. V.; Banin, U.; Hamad, K.; Juban, E.; Alivisatos, A. P.; Wolters, R. H.; Arnold, C. C.; Heath, J. R. Synthesis of Size-Selected, Surface-Passivated InP Nanocrystals. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (17), 7212–7219. <https://doi.org/10.1021/jp953719f>.

- (46) Dhaene, E.; Billet, J.; Bennett, E.; Van Driessche, I.; De Roo, J. The Trouble with ODE: Polymerization during Nanocrystal Synthesis. *Nano Lett.* **2019**, *19* (10), 7411–7417. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b03088>.
- (47) Kim, K.; Yoo, D.; Choi, H.; Tamang, S.; Ko, J.-H.; Kim, S.; Kim, Y.-H.; Jeong, S. Halide–Amine Co-Passivated Indium Phosphide Colloidal Quantum Dots in Tetrahedral Shape. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (11), 3714–3718. <https://doi.org/10.1002/anie.201600289>.
- (48) Valleix, R.; Cisnetti, F.; Okuno, H.; Boutinaud, P.; Chadeyron, G.; Boyer, D. Size-Controlled Indium Phosphide Quantum Dots for Bright and Tunable Light Emission by Simple Hindered Diamine Addition. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4* (10), 11105–11114. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c02577>.
- (49) Li, L.; Protière, M.; Reiss, P. Economic Synthesis of High Quality InP Nanocrystals Using Calcium Phosphide as the Phosphorus Precursor. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*. <https://doi.org/10.1021/cm7035579>.
- (50) Carenco, S.; Demange, M.; Shi, J.; Boissière, C.; Sanchez, C.; Floch, P. L.; Mézailles, N. White Phosphorus and Metal Nanoparticles: A Versatile Route to Metal Phosphide Nanoparticles. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (30), 5578–5580. <https://doi.org/10.1039/C0CC00684J>.
- (51) Yu, P.; Shan, Y.; Cao, S.; Hu, Y.; Li, Q.; Zeng, R.; Zou, B.; Wang, Y.; Zhao, J. Inorganic Solid Phosphorus Precursor of Sodium Phosphaethynolate for Synthesis of Highly Luminescent InP-Based Quantum Dots. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6* (8), 2697–2703. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c01067>.
- (52) Xu, S.; Ziegler, J.; Nann, T. Rapid Synthesis of Highly Luminescent InP and InP/ZnS Nanocrystals. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (23), 2653–2656. <https://doi.org/10.1039/B803263G>.
- (53) Lim, K.; Jang, H. S.; Woo, K. Synthesis of Blue Emitting InP/ZnS Quantum Dots through Control of Competition between Etching and Growth. *Nanotechnology* **2012**, *23* (48), 485609. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/48/485609>.
- (54) Shen, W.; Tang, H.; Yang, X.; Cao, Z.; Cheng, T.; Wang, X.; Tan, Z.; You, J.; Deng, Z. Synthesis of Highly Fluorescent InP/ZnS Small-Core/Thick-Shell Tetrahedral-Shaped Quantum Dots for Blue Light-Emitting Diodes. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (32), 8243–8249. <https://doi.org/10.1039/C7TC02927F>.
- (55) Zhang, W.; Ding, S.; Zhuang, W.; Wu, D.; Liu, P.; Qu, X.; Liu, H.; Yang, H.; Wu, Z.; Wang, K.; Sun, X. W. InP/ZnS/ZnS Core/Shell Blue Quantum Dots for Efficient Light-Emitting Diodes. *Advanced Functional Materials* **2020**, *30* (49), 2005303. <https://doi.org/10.1002/adfm.202005303>.
- (56) Baquero, E. A.; Virieux, H.; Swain, R. A.; Gillet, A.; Cros-Gagneux, A.; Coppel, Y.; Chaudret, B.; Nayral, C.; Delpech, F. Synthesis of Oxide-Free InP Quantum Dots: Surface Control and H₂-Assisted Growth. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (22), 9623–9627. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04069>.
- (57) Xie, R.; Battaglia, D.; Peng, X. Colloidal InP Nanocrystals as Efficient Emitters Covering Blue to Near-Infrared. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (50), 15432–15433. <https://doi.org/10.1021/ja076363h>.
- (58) Virieux, H.; Le Troedec, M.; Cros-Gagneux, A.; Ojo, W.-S.; Delpech, F.; Nayral, C.; Martinez, H.; Chaudret, B. InP/ZnS Nanocrystals: Coupling NMR and XPS for Fine Surface and Interface Description. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (48), 19701–19708. <https://doi.org/10.1021/ja307124m>.
- (59) Ubbink, R. F.; Almeida, G.; Iziyi, H.; du Fossé, I.; Verkleij, R.; Ganapathy, S.; van Eck, E. R. H.; Houtepen, A. J. A Water-Free In Situ HF Treatment for Ultrabright InP Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2022**. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c02800>.
- (60) Kim, T.-G.; Zhrebetsky, D.; Bekenstein, Y.; Oh, M. H.; Wang, L.-W.; Jang, E.; Alivisatos, A. P. Trap Passivation in Indium-Based Quantum Dots through Surface Fluorination: Mechanism and Applications. *ACS Nano* **2018**, *12* (11), 11529–11540. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.8b06692>.
- (61) Hughes, K. E.; Stein, J. L.; Friedfeld, M. R.; Cossairt, B. M.; Gamelin, D. R. Effects of Surface Chemistry on the Photophysics of Colloidal InP Nanocrystals. *ACS Nano* **2019**, *13* (12), 14198–14207. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.9b07027>.
- (62) Duan, X.; Ma, J.; Zhang, W.; Liu, P.; Liu, H.; Hao, J.; Wang, K.; Samuelson, L.; Sun, X. W. Study of the Interfacial Oxidation of InP Quantum Dots Synthesized from Tris(Dimethylamino)Phosphine. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15* (1), 1619–1628. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c20138>.
- (63) Eagle, F. W.; Park, N.; Cash, M.; Cossairt, B. M. Surface Chemistry and Quantum Dot Luminescence: Shell Growth, Atomistic Modification, and Beyond. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6* (3), 977–984. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c02697>.
- (64) Van Avermaet, H.; Schiettecatte, P.; Hinz, S.; Giordano, L.; Ferrari, F.; Nayral, C.; Delpech, F.; Maultzsch, J.; Lange, H.; Hens, Z. Full-Spectrum InP-Based Quantum Dots with Near-Unity Photoluminescence Quantum Efficiency. *ACS Nano* **2022**, *16* (6), 9701–9712. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.2c03138>.
- (65) Nemoto, K.; Watanabe, J.; Sun, H.-T.; Shirahata, N. Coherent InP/ZnS Core@shell Quantum Dots with Narrow-Band Green Emissions. *Nanoscale* **2022**, *14* (27), 9900–9909. <https://doi.org/10.1039/D2NR02071H>.
- (66) Pietra, F.; De Trizio, L.; Hoekstra, A. W.; Renaud, N.; Prato, M.; Grozema, F. C.; Baesjou, P. J.; Koole, R.; Manna, L.; Houtepen, A. J. Tuning the Lattice Parameter of InxZnyP for Highly Luminescent Lattice-Matched Core/Shell Quantum Dots. *ACS Nano* **2016**, *10* (4), 4754–4762. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b01266>.

- (67) Zhang, W.; Zhuang, W.; Liu, R.; Xing, X.; Qu, X.; Liu, H.; Xu, B.; Wang, K.; Sun, X. W. Double-Shelled InP/ZnMnS/ZnS Quantum Dots for Light-Emitting Devices. *ACS Omega* **2019**, *4* (21), 18961–18968. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01471>.
- (68) Sun, Z.; Wu, Q.; Wang, S.; Cao, F.; Wang, Y.; Li, L.; Wang, H.; Kong, L.; Yan, L.; Yang, X. Suppressing the Cation Exchange at the Core/Shell Interface of InP Quantum Dots by a Selenium Shielding Layer Enables Efficient Green Light-Emitting Diodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (13), 15401–15406. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01471>.
- (69) Yang, J.; Choi, M. K.; Yang, U. J.; Kim, S. Y.; Kim, Y. S.; Kim, J. H.; Kim, D.-H.; Hyeon, T. Toward Full-Color Electroluminescent Quantum Dot Displays. *Nano Lett.* **2021**, *21* (1), 26–33. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c03939>.
- (70) Jang, E.; Kim, Y.; Won, Y.-H.; Jang, H.; Choi, S.-M. Environmentally Friendly InP-Based Quantum Dots for Efficient Wide Color Gamut Displays. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (4), 1316–1327. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.9b02851>.
- (71) Wu, Z.; Liu, P.; Zhang, W.; Wang, K.; Sun, X. W. Development of InP Quantum Dot-Based Light-Emitting Diodes. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (4), 1095–1106. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.9b02824>.
- (72) García de Arquer, F. P.; Talapin, D. V.; Klimov, V. I.; Arakawa, Y.; Bayer, M.; Sargent, E. H. Semiconductor Quantum Dots: Technological Progress and Future Challenges. *Science* **2021**, *373* (6555), eaaz8541. <https://doi.org/10.1126/science.aaz8541>.
- (73) Wegner, K. D.; Dussert, F.; Truffier-Boutry, D.; Benayad, A.; Beal, D.; Mattera, L.; Ling, W. L.; Carrière, M.; Reiss, P. Influence of the Core/Shell Structure of Indium Phosphide Based Quantum Dots on Their Photostability and Cytotoxicity. *Frontiers in Chemistry* **2019**, *7*.
- (74) Kobayashi, H.; Ogawa, M.; Alford, R.; Choyke, P. L.; Urano, Y. New Strategies for Fluorescent Probe Design in Medical Diagnostic Imaging. *Chem Rev* **2010**, *110* (5), 2620–2640. <https://doi.org/10.1021/cr900263j>.
- (75) Saeboe, A. M.; Nikiforov, A. Yu.; Toufanian, R.; Kays, J. C.; Chern, M.; Casas, J. P.; Han, K.; Piryatinski, A.; Jones, D.; Dennis, A. M. Extending the Near-Infrared Emission Range of Indium Phosphide Quantum Dots for Multiplexed In Vivo Imaging. *Nano Lett.* **2021**, *21* (7), 3271–3279. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c00600>.
- (76) Lee, I.; Moon, J.; Lee, H.; Koh, S.; Kim, G.-M.; Gauthé, L.; Stellacci, F.; Huh, Y. S.; Kim, P.; Lee, D. C. Photodynamic Treatment of Multidrug-Resistant Bacterial Infection Using Indium Phosphide Quantum Dots. *Biomater. Sci.* **2022**, *10*.1039.D2BM01393B. <https://doi.org/10.1039/D2BM01393B>.

Chapitre II

Étude de la synthèse de nanoparticules de phosphore d'indium avec l'amidinate d'indium

Sommaire

<i>II.A</i>	<i>Introduction.....</i>	<i>- 51 -</i>
<i>II.B</i>	<i>Rappels sur les travaux précédents dans l'équipe à partir d'amidinate d'indium</i>	<i>- 52 -</i>
II.B.1	Synthèse en présence du mélange de ligand acide/amine.....	- 52 -
II.B.2	Synthèse en présence d'acide carboxylique.....	- 53 -
II.B.2.1	Synthèse de référence.....	- 53 -
II.B.2.2	Caractérisations.....	- 53 -
II.B.2.3	Étude du mécanisme de la synthèse en présence d'acide phénylacétique.....	- 57 -
<i>II.C</i>	<i>Étude mécanistique de la synthèse en présence d'acide palmitique.....</i>	<i>- 60 -</i>
II.C.1	Étude du milieu réactionnel avant chauffe.....	- 60 -
II.C.1.1	Étude du milieu réactionnel par RMN liquide.....	- 60 -
II.C.1.2	Étude du milieu réactionnel par RMN solide.....	- 65 -
II.C.2	Étude du milieu réactionnel après chauffe.....	- 68 -
II.C.2.1	Étude par RMN liquide	- 68 -
II.C.2.2	Étude par RMN solide	- 68 -
II.C.3	Étude par calcul de chimie quantique.....	- 70 -
<i>II.D</i>	<i>Synthèse de nanoparticules d'InP en présence de composés donneurs de liaison hydrogène (hydrogen bond donor - HBD) et d'amidinate d'indium</i>	<i>- 73 -</i>
II.D.1	Chlorure d'hexadécylammonium.....	- 73 -
II.D.1.1	Synthèse avec l'amidinate d'indium et l'acide palmitique.....	- 73 -
II.D.1.2	Expériences contrôle	- 79 -
II.D.1.3	Variation des équivalents d'acide palmitique	- 80 -
II.D.1.4	Variation des équivalents de HDA.HCl.....	- 82 -
II.D.1.5	Expériences avec le chlorure de butylammonium	- 84 -
II.D.1.6	Variation de la température de réaction	- 85 -
II.D.1.7	Expériences sans acide libre dans le milieu réactionnel.....	- 86 -
II.D.1.8	Conclusion.....	- 89 -
II.D.2	Hexafluoro-isopropanol	- 90 -
II.D.2.1	Synthèse avec l'acide palmitique.....	- 90 -
II.D.2.2	Variation de la température de réaction	- 93 -
II.D.2.3	Variation des équivalents de HFIP	- 93 -
<i>II.E</i>	<i>Synthèse de nanoparticules d'InP en présence de composé donneur de liaison hydrogène (HBD) et de palmitate d'indium.....</i>	<i>- 95 -</i>
II.E.1	Synthèse des NPs d'InP avec HDA.HCl et In(palm) ₃ synthétisé à partir du triméthylindium In(Me) ₃	- 95 -
II.E.1.1	Synthèse des NPs d'InP.....	- 95 -
II.E.1.2	Variation des équivalents de HDA.HCl.....	- 99 -

II.E.1.3	Variation de la température de réaction	- 99 -
II.E.1.4	Conclusion.....	- 101 -
II.E.2	In(Palm)₃ synthétisé in situ.....	- 101 -
II.E.2.1	Variation du donneur de liaison hydrogène.....	- 102 -
II.E.2.2	Variation de la température de réaction	- 107 -
II.E.2.3	Variation du solvant de réaction	- 110 -
II.E.2.4	Conclusion.....	- 111 -
	Conclusion.....	- 112 -
	Références	- 114 -

II.A Introduction

Depuis 2019 la synthèse de nanocristaux de phosphure d'indium permet d'obtenir des QDs avec des rendements quantiques proches, voire égaux à 100% et des finesses spectrales intéressantes (pics d'émissions avec largeurs à mi-hauteur de 35 nm dans le vert et le rouge^{1,2}). Les synthèses utilisées pour arriver à ces résultats sont effectuées avec des carboxylates d'indium réagissant avec la tris(triméthylsilyl)phosphine (PTMS). Toutefois, les succès obtenus à partir de cette voie de synthèse cachent certaines limites et difficultés (réduction de la distribution de taille pour accéder à des pics de PL étroits et la préparation de QDs émettant au-delà d'environ 680 nm) qui stimulent l'étude détaillée du mécanisme et la recherche de protocoles optimisés.

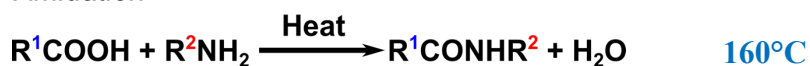
Ces réactions requièrent une étape préliminaire de synthèse *in situ* d'un carboxylate d'indium à longue chaîne, à partir d'acétate d'indium et de l'acide carboxylique correspondant. En plus de rajouter une étape au protocole, la réaction entre l'acétate d'indium et de l'acide carboxylique est souvent équilibrée et conduit donc à un mélange (acétate d'indium, carboxylate d'indium, acide carboxylique) avec éventuellement la présence résiduelle d'acide acétique. Il reste donc dans le milieu réactionnel de l'acide ou des acides libres résiduels. La réaction de ces acides avec PTMS entraîne la formation de $\text{PH}_x(\text{SiMe}_3)_{3-x}$. Ces dérivés de PTMS possèdent différentes cinétiques de réaction avec le précurseur d'indium³. Les multiples cinétiques de réaction vont augmenter la distribution de taille des NPs.

Concernant l'accès à des QDs d'InP de tailles élevées, elle est attribuée à la différence de réactivité entre PTMS (très réactif) et les carboxylates d'indium. La réactivité très élevée de PTMS provoque sa consommation totale quasi instantanée. En suivant le modèle de LaMer (**Chap I**), la formation rapide de nucléi avec un faible un réservoir de monomère ne permet pas de favoriser la croissance⁴. Enfin l'utilisation des températures réactionnelles élevées (>200°C) en raison de la faible réactivité des carboxylates d'indium à longue chaîne provoque des réactions secondaires telles que l'amidation ou la cétonisation. Ces réactions (**Fig II. 1**) forment de l'eau qui va oxyder la surface des QDs⁵. L'oxyde de surface inhibe alors la croissance des NPs d'InP ce qui limite les longueurs d'onde d'absorption et d'émission obtenues.

Condensation Reactions

Température de réaction

Amidation



Ketonization

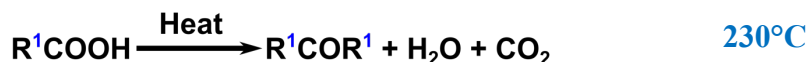


Figure II. 1. Réaction de condensation entre les ligands dans les synthèses de NPs d'InP.

La stratégie que nous avons explorée dans le cadre de ce travail est l'abaissement de la température de réaction afin d'éviter les réactions secondaires et d'empêcher l'oxydation des nanoparticules. Pour baisser la température de réaction, un nouveau précurseur d'indium a été utilisé, le tris-(diisopropylacetamidinato)indium que nous appellerons dans la suite amidinate d'indium. L'hypothèse mise en jeu est que la plus faible énergie de dissociation de la liaison In-N (233 kJ.mol⁻¹) comparée à la In-O (257 kJ.mol⁻¹) permettrait de faciliter la décomposition du précurseur dans des conditions plus douces.

II.B Rappels sur les travaux précédents dans l'équipe à partir d'amidinate d'indium

II.B.1 Synthèse en présence du mélange de ligand acide/amine

Les travaux de Héloïse Virieux suivi de ceux d'Edwin Baquero sur l'amidinate d'indium ont permis de démontrer la possibilité de former des nanocristaux de phosphure d'indium à 150°C. La synthèse a été réalisée avec le jeu de ligand acide/amine à 150°C sous argon⁶. L'amidinate d'indium, l'acide palmitique, l'hexadécylamine et PTMS sont mélangés et dissout dans le mésitylène. La solution est chauffée à 150°C durant 21h. On obtient des NPs cristallines d'InP de 2.0 ± 0.3 nm avec un épaulement d'absorption à 520 nm. Selon l'analyse par résonance magnétique nucléaire de l'échantillon en phase solide, RMN MAS ³¹P, il n'y a pas de trace de phosphate sur le spectre dans la zone 0-50ppm⁵ démontrant ainsi que les NPs ne sont pas oxydées.

Pour favoriser la croissance des particules, on augmente la température de réaction à 230°C. La longueur d'onde d'absorption des NPs obtenues est alors de 570 nm. Toutefois, comme cela était prévisible, cette augmentation conduit à une oxydation (15% en RMN MAS ³¹P). La taille finale des particules est de 4.1 ± 0.4 nm.

Dans le but de simplifier le système et de faciliter l'étude du mécanisme, Robert Swain a étudié la réaction de synthèse de NPs de phosphore d'indium avec un acide carboxylique comme seul ligand. L'amine comme seul ligand ne permet pas la formation d'InP selon la thèse de Héloïse Virieux⁷.

II.B.2 Synthèse en présence d'acide carboxylique

II.B.2.1 Synthèse de référence

Le protocole décrit ci-dessous a été optimisé lors des travaux de thèse de Robert Swain (**Fig. II.2**) qui montrent que 4 équivalents d'acide sont nécessaires pour stabiliser et former des NPs d'InP. Dans la boîte à gants on prépare une solution contenant les trois réactifs préalablement dissouts dans du mésitylène. La solution est chauffée à 150°C pendant 2h. La couleur de la solution à température ambiante est jaune. La couleur de la solution finale est rouge. Après lavage on obtient une poudre rouge avec un rendement chimique de 85% calculé après analyse par ICP-MS.

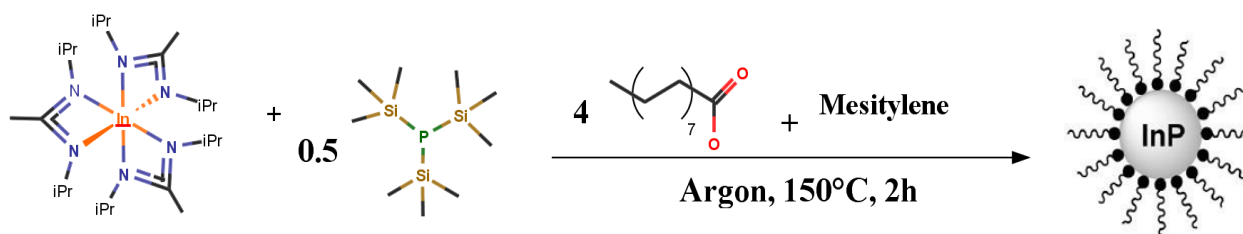


Figure II. 2. Schéma réactionnel de la synthèse de NPs d'InP avec l'amidinate d'indium.

II.B.2.2 Caractérisations

Spectroscopies UV-Vis et PL

Le spectre d'absorption UV-visible des particules non lavées solubilisées dans du toluène (fig. II.2) montre un maximum local à 545 nm correspondant à la transition optique du premier état excitonique. Le deuxième épaulement visible à 444 nm est attribué à la transition optique du deuxième état excitonique.

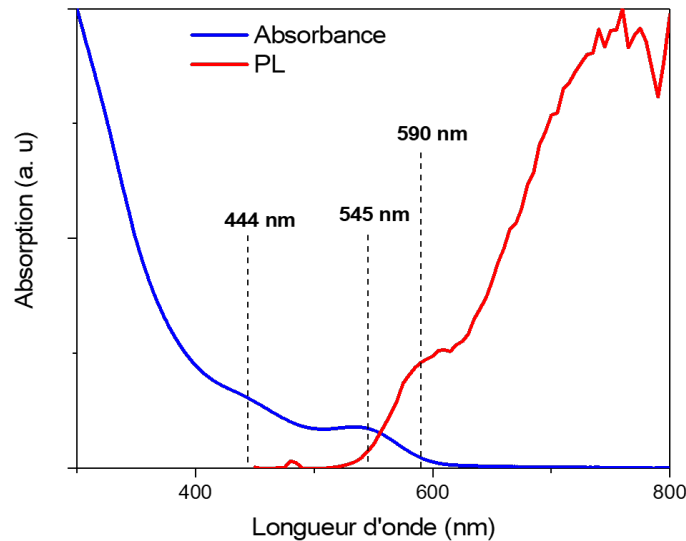


Figure II. 3. Spectres d'absorption et de photoluminescence des NPs d'InP synthétisées avec In(Am)₃.

Le spectre de PL (**Fig. II. 3**) présente un maximum local à 590 nm associé à la recombinaison radiative après la transition optique du premier état excitonique. On observe un épaulement plus large entre 700-800 nm qui est le signal correspondant à des recombinaisons de plus faibles énergies liées à la présence de défauts de surface⁸ (**Chap I. B. 2. iii**).

Les propriétés optiques des NPs formées par cette méthode de synthèse sont dépendantes des lots de réactifs. On observe alors une légère variation pour l'absorption et l'émission avec $\lambda_{\text{abs}} = 530 \pm 15 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{em}} = 575 \pm 15 \text{ nm}$.

Diffractions des rayons-X (DRX) et microscopie électronique à transmission (TEM)

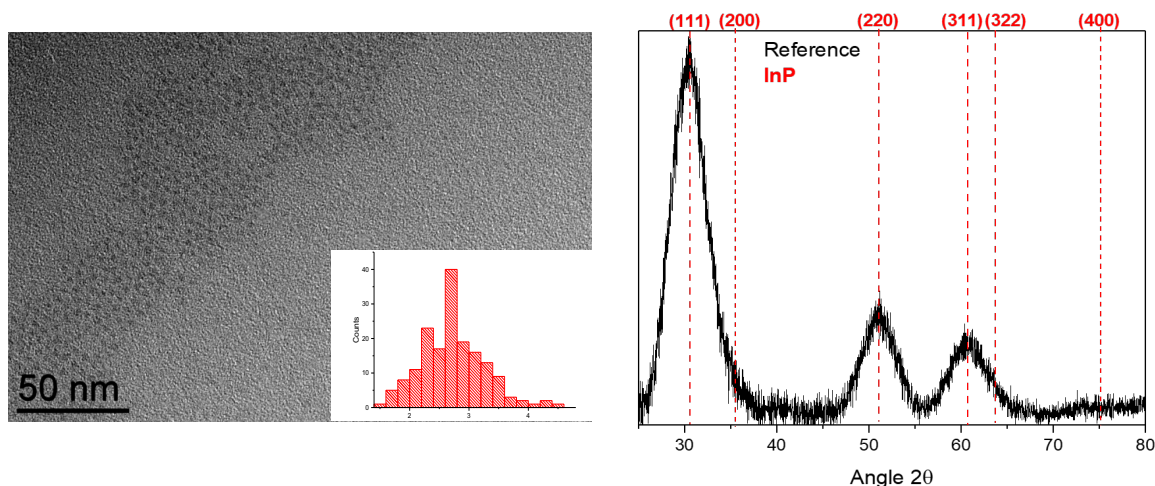


Figure II. 4. Image TEM (gauche) et diffractogramme (droite) des NPs d'InP synthétisées avec $\text{In}(\text{Am})_3$.

Par microscopie électronique à transmission (TEM) on observe des particules sphériques d'un diamètre de 2.7 ± 0.5 nm (**Fig. II. 4**).

Le diffractogramme (fig. II.4) indique la formation de phosphure d'indium cristallin avec les pics correspondant aux réflexions des 3 plans les plus intenses de l'InP possédant un structure zinc blende : (111), (220) et (311). La relation de Laue-Scherrer qui relie la taille de l'objet à la largeur à mi-hauteur des pics visibles sur l'analyse DRX, permet d'estimer le diamètre des cristallites à 1,8 nm.

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

L'analyse de la composition des QDs est faite par RMN du solide appelée RMN MAS. La poudre lavée de NPs d'InP est placée dans un rotor de 3.2 mm.

La RMN MAS ^{31}P (**Fig. II. 5**) permet d'observer et de quantifier tous les types de phosphores présents dans la NP tandis que la RMN CP-MAS ^1H - ^{31}P permet d'étudier les espèces de phosphore en surface. Cette technique d'analyse RMN se base sur le transfert de polarisation des protons des ligands vers les phosphores les plus proches. Sur le spectre (**Fig. II. 5**) on observe un pic large à -200 ppm caractéristique des espèces de phosphure d'indium et à 6.2 ppm un pic caractéristique des phosphates. La quantité d'oxyde est calculée par intégration des pics observés pour l'InP et les phosphates. On obtient un taux d'oxydation inférieur à 2%. Sur le spectre RMN CP-MAS ^1H - ^{31}P

(Fig. II. 5) les pics caractéristiques des phosphores oxydés (0.8 ppm) sont plus intenses que sur le spectre RMN MAS ^{31}P . Cela confirme que l'oxyde des NPs est en surface.

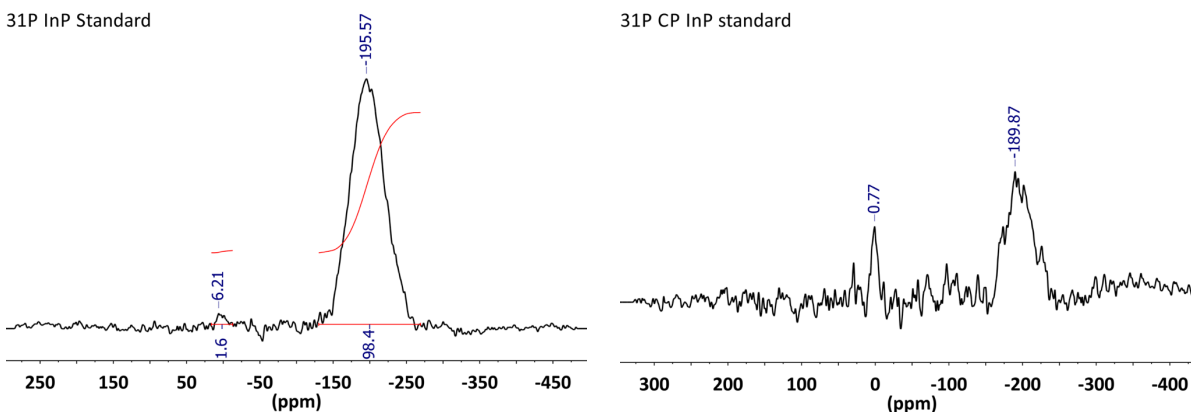


Figure II. 5. Spectres RMN MAS ^{31}P et RMN CP-MAS ^1H - ^{31}P des NPs d'InP synthétisées en présence de $\text{In}(\text{Am})_3$.

L'analyse RMN CP-MAS ^1H - ^{13}C permet d'analyser les espèces liées à la surface. Le spectre (Fig. II. 5) montre un massif de pics à 14, 22, 29 et 32 ppm correspondant respectivement au méthyle, CH_2 adjacent du méthyle, CH_2 interne de la chaîne et CH_2 en α du carbonyle. Le dernier pic à 180 ppm est attribué au groupe carboxylate. Cela confirme la présence de palmitate en surface des QDs. Il n'y a pas d'autres résonances dans la région des CO ce qui montre que le palmitate est le seul ligand de surfaces des NPs.

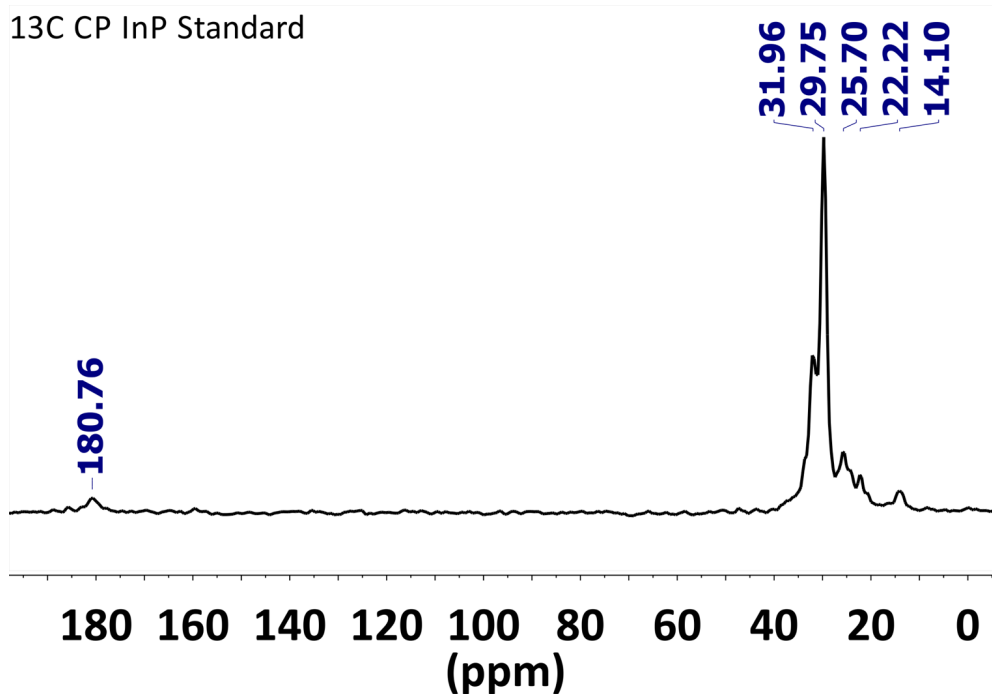


Figure II.6. Spectre RMN MAS ^{13}C CP des NPs d'InP synthétisées en présence de $\text{In}(\text{Am})_3$

Cette étude a donc montré que l'utilisation de l'amidinate d'indium comme précurseur dans la synthèse de NPs d'InP permet la formation de nanocristaux à une basse température tout en conservant une longueur d'onde d'absorption similaires (530 vs 500 nm) aux réactions effectuées avec les carboxylates d'indium à 280°C suivant le schéma suivant (**Fig. II. 7**)¹.

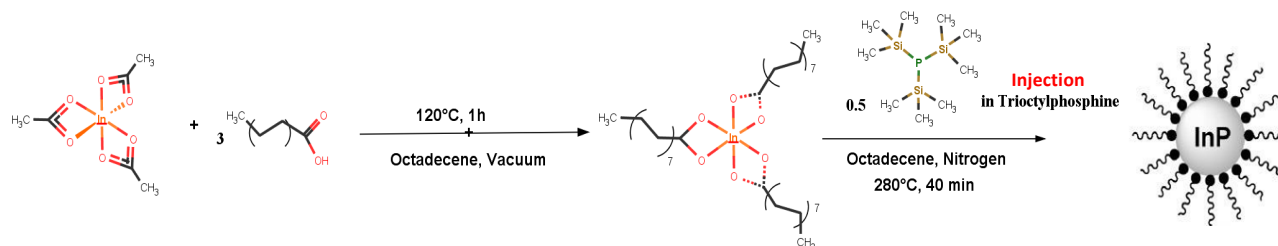


Figure II. 7. Schéma réactionnel de la synthèse d'InP à base de palmitate d'indium formé in situ

La faible température de réaction avec l'amidinate d'indium évite la formation importante d'oxyde de surface.

II.B.2.3 Étude du mécanisme de la synthèse en présence d'acide phénylacétique

Isolation d'un intermédiaire réactionnel

Afin d'étudier le mécanisme de cette réaction, Robert Swain a substitué lors de sa thèse l'acide palmitique par l'acide phénylacétique⁹. Ce choix permet en particulier en RMN d'avoir des résonances faciles à suivre. En outre, il a été utilisé par Gary et al¹⁰ et a permis l'observation et la cristallisation de cluster $\text{In}_{37}\text{P}_{20}(\text{OOCCH}_2\text{Ph})_{51}$.

Lors de l'étude du mélange amidinate d'indium, acide phénylacétique et PTMS, des monocristaux ont été obtenus et analysés par diffraction des rayons X sur monocristal (**Fig. II. 8**).

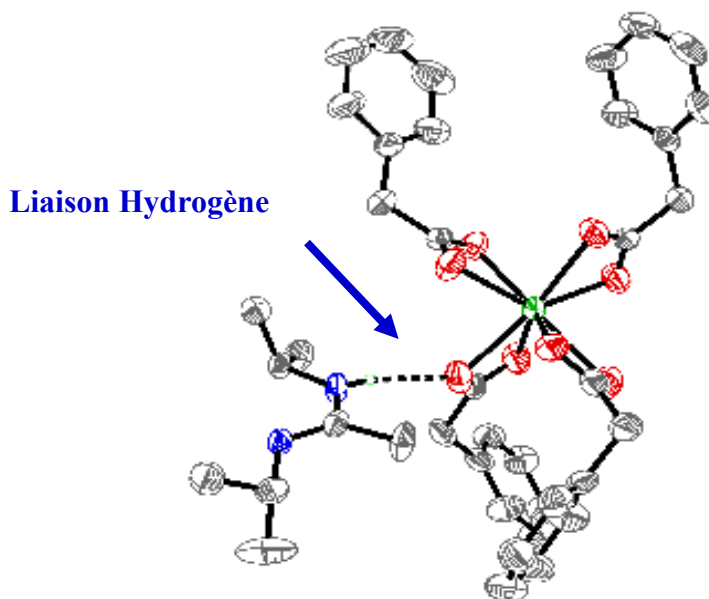


Figure. II. 8. Structure obtenue par DRX sur un monocristal isolé à TA en présence de $\text{In}(\text{Am})_3$.

On observe une nouvelle espèce formée qui est un tétracarboxylate d'indium avec un cation amidinium formant une liaison hydrogène avec un des carboxylates. On mesure une distance H--O de 2.14 Å qui est caractéristique d'une liaison hydrogène forte.

Étude par RMN liquide

L'étude RMN de la réaction avant chauffe in situ entre l'amidinate d'indium, l'acide phénylacétique et PTMS a été réalisée.

Le premier résultat marquant a été mis en évidence par une expérience de RMN 2D $^1\text{H}/^1\text{H}$ ROESY (Rotating frame Overhause Effect SpectroscopY). Ce type d'expérience met en évidence les couplages dipolaires à travers l'espace et montrent les protons proches les uns des autres.

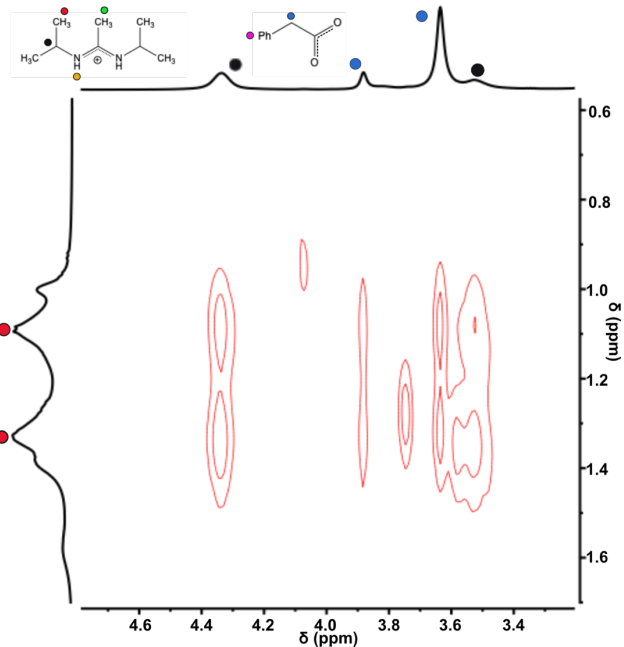


Figure. II. 9. RMN 2D $^1\text{H}/^1\text{H}$ ROESY à 233K du mélange $\text{In}(\text{Am})_3$, acide phénylacétique et PTMS avant chauffe.

On peut voir sur le spectre (**Fig. II. 9**) la présence de tâches de corrélation entre les méthyles de l'amidine/amidinium ($\delta = 1,1$ et $1,3$ ppm) et le méthyle du carboxylate ($\delta = 3,7$ et $3,9$ ppm).

Ce spectre RMN montre la proximité des protons des méthyles de l'amidine/amidinium avec les protons du méthylène du carboxylate. Il confirme la présence de la liaison hydrogène entre l'amidine/amidinium et le carboxylate en solution.

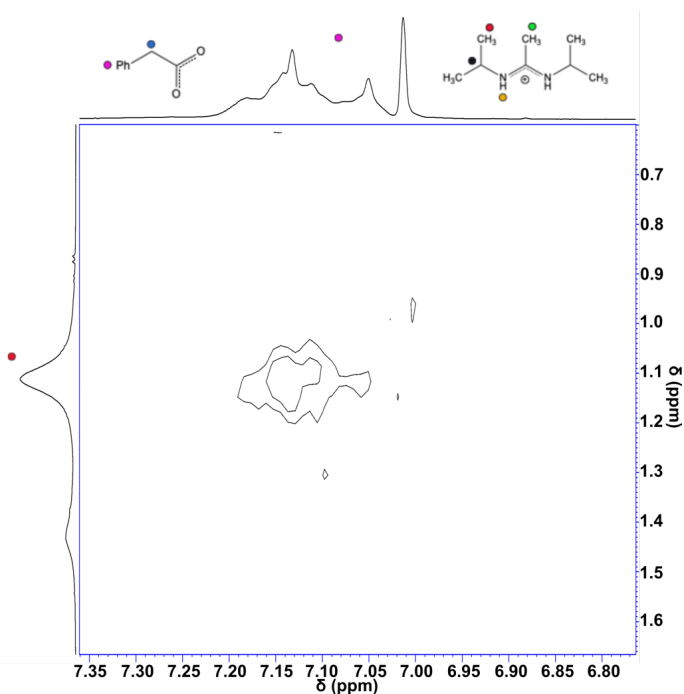


Figure. II. 10. RMN 2D $^1\text{H}/^1\text{H}$ ROESY à 233K des NPs d'InP.

Enfin l'analyse RMN ROESY a été effectuée après la synthèse des NPs d'InP (**Fig. II. 10**). On observe alors un pic de corrélation entre les CH₃ des isopropyle de l'amidine/amidinium ($\delta = 1,1$ ppm) et les CH du phényle du carboxylate ($\delta = 7,1$ ppm). Cela met en évidence la conservation de l'interaction entre les amidines/amidiniums et les carboxylates, en surface des NPs.

Les études théoriques réalisées par Kulik et al suggéreraient que la formation des liaisons In-P, lors des synthèses de NPs d'InP en présence de ligand carboxylate, dépend directement de la barrière liée à la rupture de la liaison In-O¹¹. On peut donc penser que la formation des liaisons H que nous observons pourrait expliquer la formation des QDs dans des conditions douces.

II.C Étude mécanistique de la synthèse en présence d'acide palmitique

Le schéma de synthèse développé avec l'amidinate d'indium utilise l'acide palmitique pour des raisons de stabilité colloïdale. Dans le cadre de mon travail de thèse, nous avons vérifié si ce système possède les mêmes interactions que celles observés avec le PhOAc.

II.C.1 Étude du milieu réactionnel avant chauffe

II.C.1.1 Étude du milieu réactionnel par RMN liquide

Une première série d'analyses est effectuée après le mélange des réactifs In(amidinate)₃, acide palmitique et PTMS à température ambiante (**Fig II. 11**).

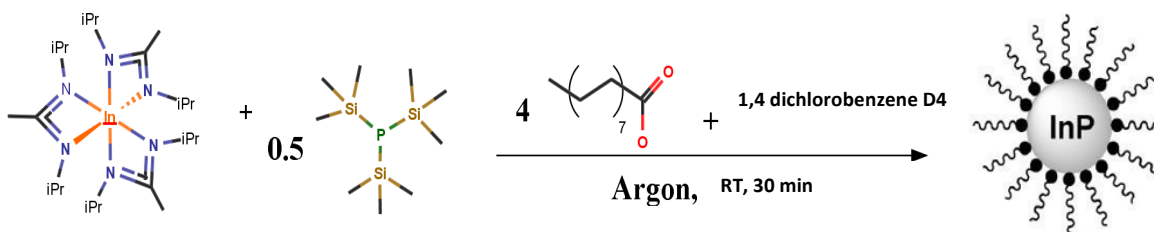


Figure II. 11. Schéma réactionnel du mélange de réactif avant chauffe, analysé par RMN.

Avec l'analyse par RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (**Fig. II. 12**) on observe 3 signaux ($\delta = 34,3$; $35,8$ et $38,7$ ppm) correspondant à des CH_2 en α d'une fonction carboxylate et 3 signaux de groupes COO ($\delta = 173,5$; $180,8$ et $182,6$ ppm). Cette observation suggère que trois espèces différentes de carboxylate existent dans le milieu. Ces trois espèces pourrait être le palmitate d'indium, l'acide palmitique et le silylpalmitate $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{C}(\text{O})\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$. Pour ce dernier la formation de la liaison Si-O serait alors une force motrice de la synthèse d'InP.

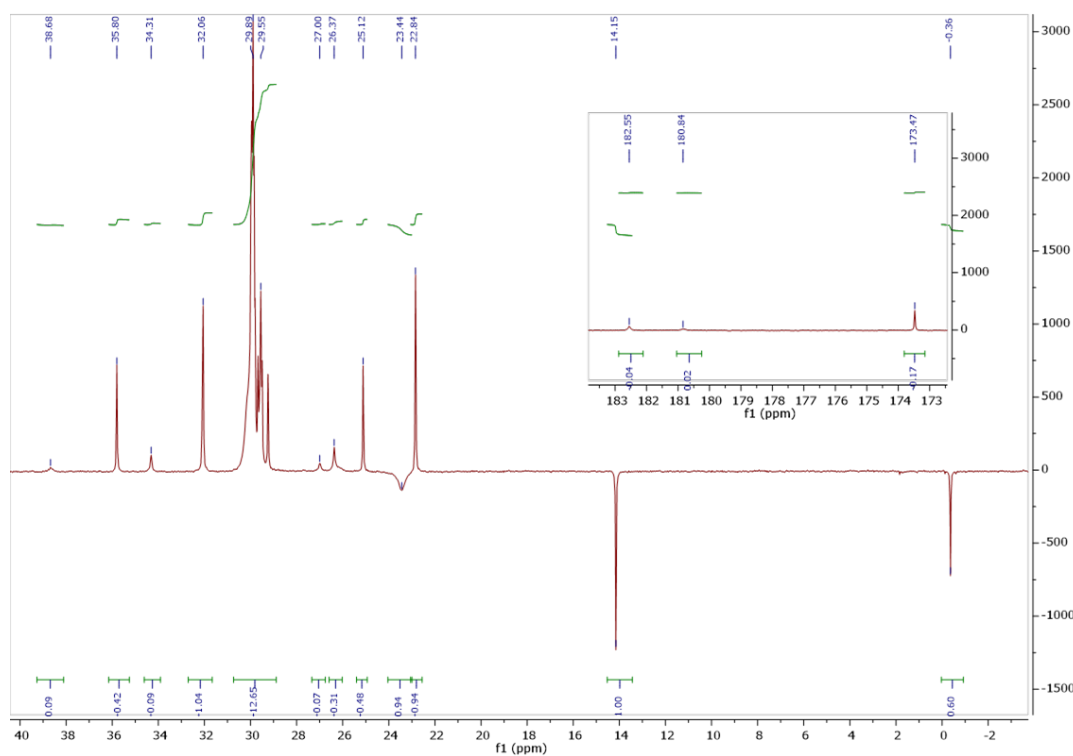


Figure. II. 12. Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du mélange $\text{In}(\text{amidinate})_3$, acide palmitique et PTMS avant chauffe.

Le spectre RMN ^1H (**Fig. II. 13**) montre des signaux de CH_2 en α ($\delta = 2,3$ et $2,2$ ppm) et β ($\delta = 1,6$ et $1,5$ ppm) d'une fonction carboxylate. Compte tenu de l'observation d'un jeu de 3 signaux en RMN ^{13}C on aurait pu s'attendre à en observer ici aussi 3. Toutefois il est vraisemblable que les signaux soient confondus en raison d'un échange du palmitate d'indium et de l'acide palmitique expliquant ainsi l'absence de l'une des résonances¹². Le pic large à 3.5 ppm représente le proton du NH de l'amidine. La largeur de ce pic pourrait être expliquée par un échange du proton NH entre l'amidine et l'amidinium.

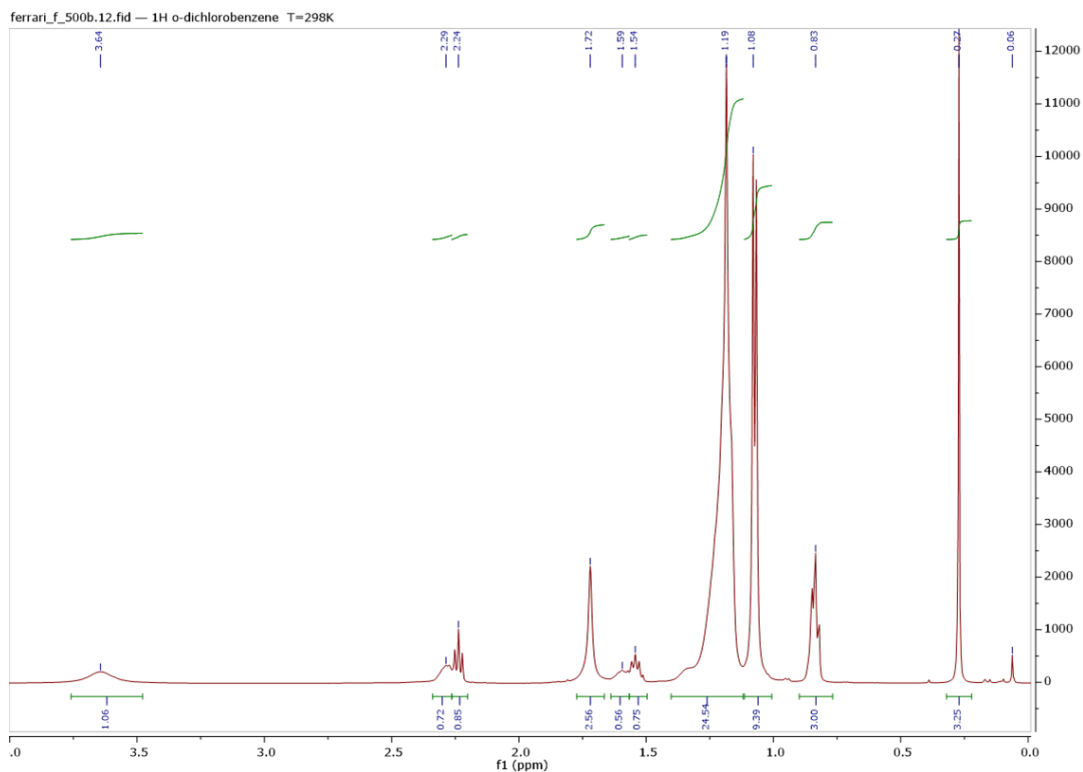


Figure. II. 13. Spectre ^1H du mélange $\text{In}(\text{amidinate})_3$, acide palmitique et PTMS avant chauffe.

Des analyses de RMN 2D sont effectuées pour tenter d'observer la proximité d'une amidine ou d'un amidinium avec le nouveau complexe d'indium formé. Les analyses 2D COSY, HMQC et HMBC sont visibles dans la partie expérimentale. Ces analyses permettent d'attribuer sans ambiguïté les protons des CH_2 en α et β du COO du silylester aux pics respectivement à 2.2 et 1.5 ppm et des autres carboxylates à 2.3 et 1.6 ppm.

L'analyse DOSY (**Fig. II. 14**) permet de corréler les déplacements chimiques en RMN avec les coefficients de diffusion. Le spectre obtenu montre que les protons en α et β du COO des espèces carboxylate ont 2 coefficients de diffusion ($3,6 \times 10^{-9}$ et $1,9 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Cette observation est cohérente avec le spectre RMN ^1H précédent qui suggérait l'échange entre le carboxylate d'indium et l'acide palmitique. Les coefficients de diffusion étant grandement dépendant de la taille des objets étudiés, il est possible que le silyléster soit celui dont le coefficient de diffusion est le plus élevé puisque les carboxylates seraient, soit liés à un gros composé d'InP (cluster ou NP), soit des tri ou tétracarboxylate d'indium.

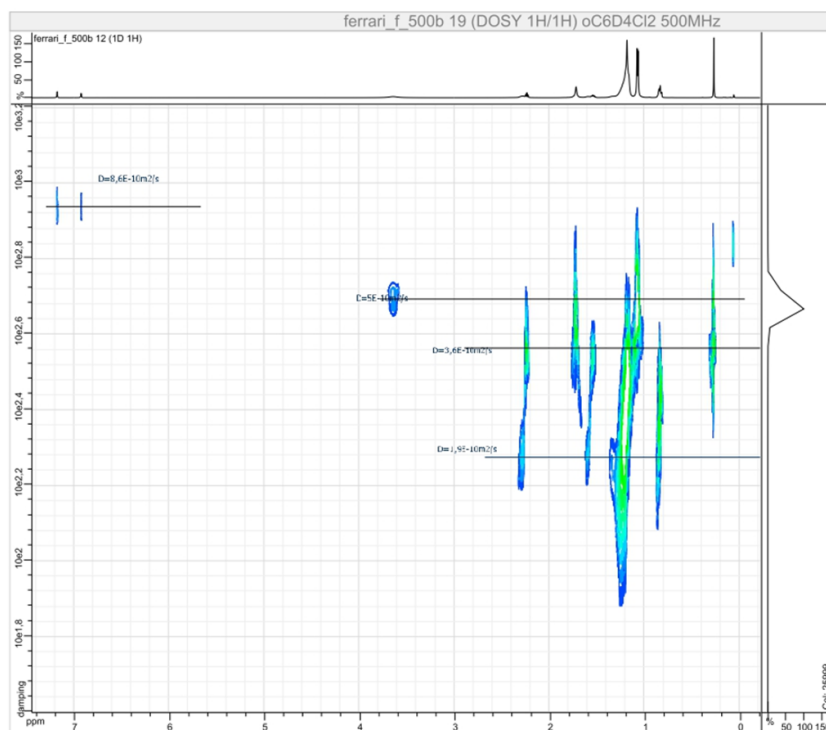


Figure. II. 14. Analyse DOSY du mélange $\text{In}(\text{amidinate})_3$, acide palmitique et PTMS avant chauffe.

L'analyse RMN NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy) met en évidence, comme l'expérience ROESY, les couplages dipolaires des protons non équivalents proches les uns des autres dans l'espace (**Fig. II. 15**). Sur le spectre tous les CH_3 de l'amidine/amidinium ($\delta = 1.7$ et 1.1 ppm) corréleront avec les protons des carboxylates en α et β du COO ($\delta = 2.2$ et 1.5 ppm). Les protons des méthyles de l'amidine/amidinium sont donc proches dans l'espace de protons en α et β des carboxylates complexés ce qui est en accord d'une liaison H entre un carboxylate et un amidinium.

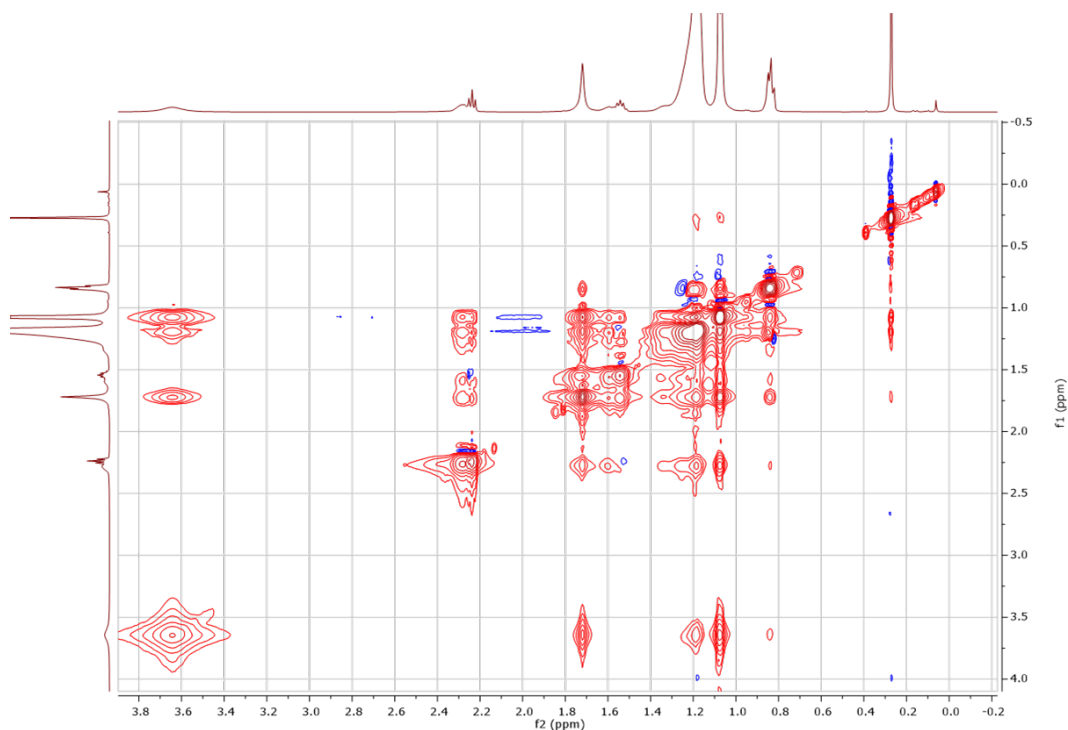


Figure. II. 15. Analyse RMN NOESY du mélange $\text{In}(\text{amidinate})_3$, acide palmitique et PTMS avant chauffe.

Pour finir sur l'analyse RMN du mélange des réactifs à température ambiante en solution, l'échantillon a été analysé en RMN ^{31}P (**Fig. II. 16**). On observe un signal large entre -240 et 320 ppm. La zone de résonance est caractéristique du phosphore d'indium. La largeur du signal montre que l'on est en présence d'objet volumineux tel que des clusters. Il y a plusieurs pics fins de -245 ppm à -313 ppm. Les pics à -245 et -253 ppm peuvent être attribués respectivement aux espèces PH_3 et PTMS^3 . Pour les autres signaux fins, l'analogie entre ce spectre et celui obtenu par B.Cossairt lors de la caractérisation du cluster $\text{In}_{37}\text{P}_{20}(\text{OOCCH}_2\text{Ph})_{51}$ (fig. II. 16) confirmerait la formation de cluster¹³.

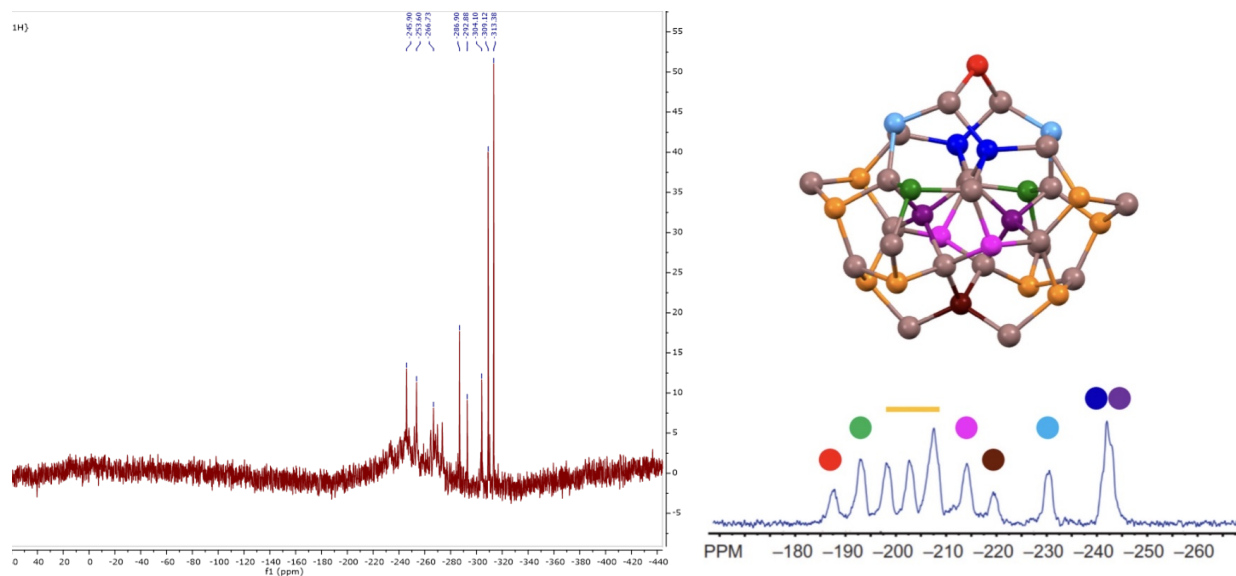


Figure. II. 16. A gauche, RMN ^{31}P du mélange $\text{In}(\text{amidinate})_3$, acide palmitique et PTMS avant chauffe. A droite, RMN ^{31}P des cluster $\text{In}_{37}\text{P}_{20}(\text{OOCCH}_2\text{Ph})_{51}$.

II.C.1.2 Étude du milieu réactionnel par RMN solide

Après mélange des réactifs $\text{In}(\text{amidinate})_3$, acide palmitique et PTMS à température ambiante, le solvant est évaporé sous vide. On obtient alors un gel que l'on introduit dans un rotor.

Sur le spectre RMN MAS ^1H (**Fig. II. 17**) on observe deux pics à 0 et 0,2 ppm. Ces résonances sont caractéristiques de protons portés par des groupes silyles, respectivement le silylester $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{C}(\text{O})\text{OSiMe}_3$ et PTMS⁹.

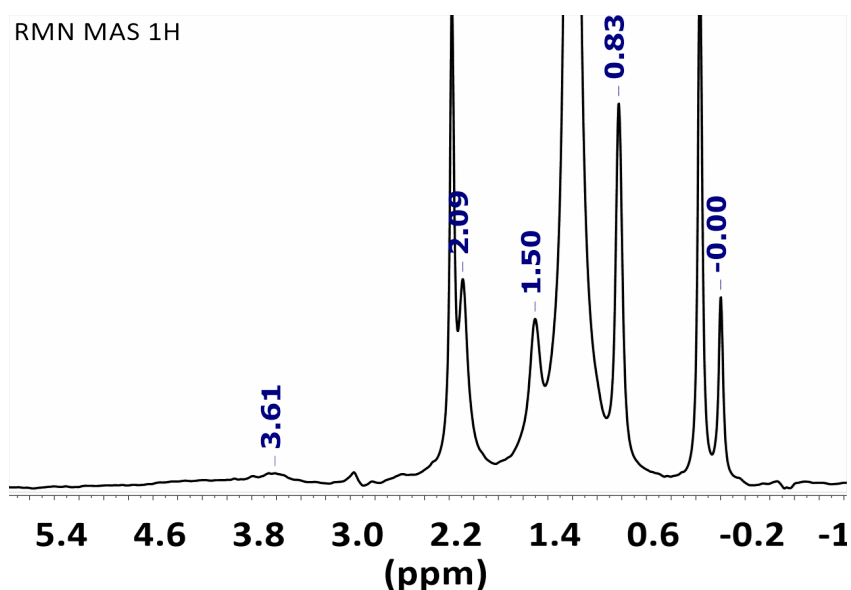


Figure. II. 17. Spectre RMN MAS ^1H du mélange $\text{In}(\text{amidinate})_3$, acide palmitique et PTMS avant chauffe.

Avec le spectre RMN MAS ^{13}C (**Fig. II. 18**) on distingue deux pics à -1.1 et 1.1 ppm. Comme observé avec le spectre RMN MAS ^1H il s'agit de signaux caractéristiques de carbone de groupe silyle, respectivement le silylester $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{C}(\text{O})\text{OSiMe}_3$ et PTMS^9 .

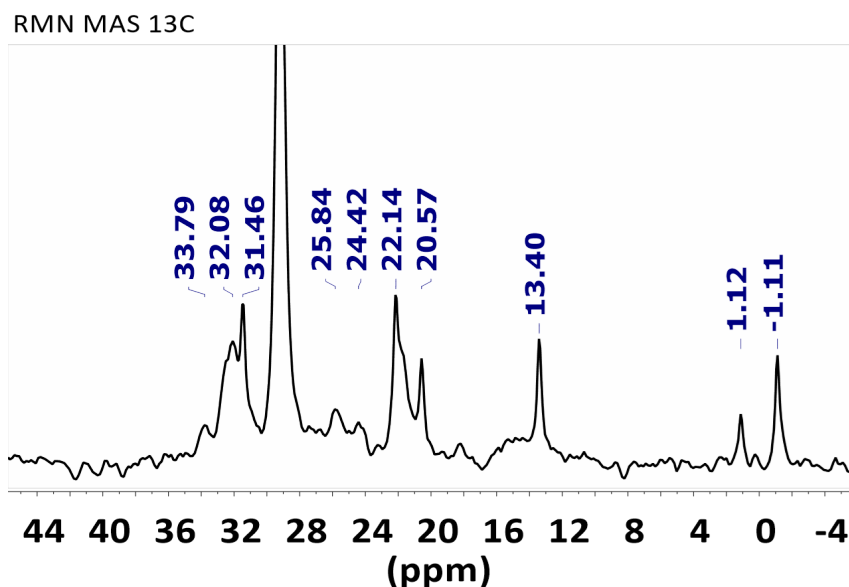


Figure II. 18. Spectre RMN MAS ^{13}C du mélange $\text{In}(\text{amidinate})_3$, acide palmitique et PTMS avant chauffe.

Le spectre RMN MAS CP ^1H - ^{13}C (**Fig. II. 19**) montre deux signaux caractéristiques de CO carboxylate ($\delta = 185.9$ et 181 ppm). On observe un pic à 159 ppm attribué au carbone formant une double liaison dans un fragment amidine/amidinium. Ce dernier est visible avec les deux signaux à 47 et 43 ppm attribués aux CH des isopropyles.

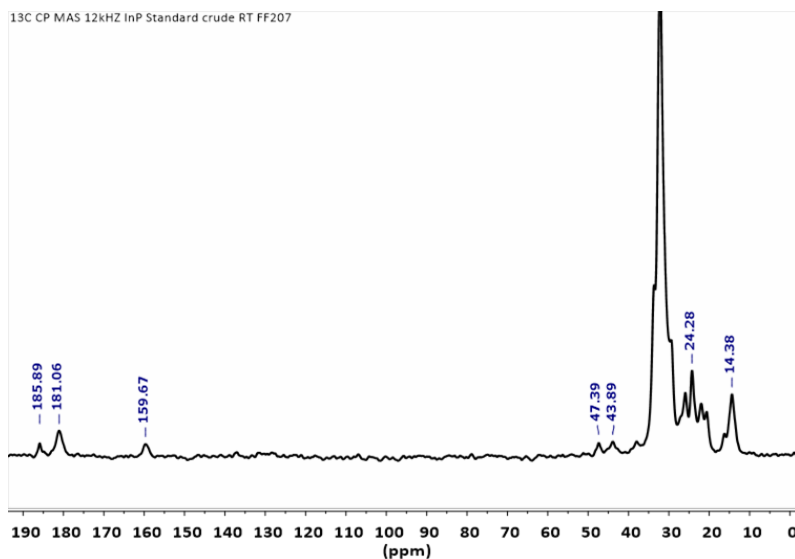


Figure II. 19. RMN MAS CP ^1H - ^{13}C du mélange $\text{In}(\text{amidinate})_3$, acide palmitique et PTMS avant chauffe.

Sur le spectre RMN MAS ^{31}P (**Fig. II. 20**) on observe un signal large de 175 à 280 ppm. La zone de résonance correspond au phosphore d'indium. La largeur du signal montre la présence de gros composés d'InP tel que des nucléi. Il y a des pics fins de -218 à -273 ppm. Par RMN en solution du mélange réactionnel avant chauffe on observe également des pics fins dans une zone plus étendue de -245ppm à -313 ppm. On a vu avec les travaux de Cossairt que les signaux avec ces résonances peuvent être attribués aux phosphores des cluster.

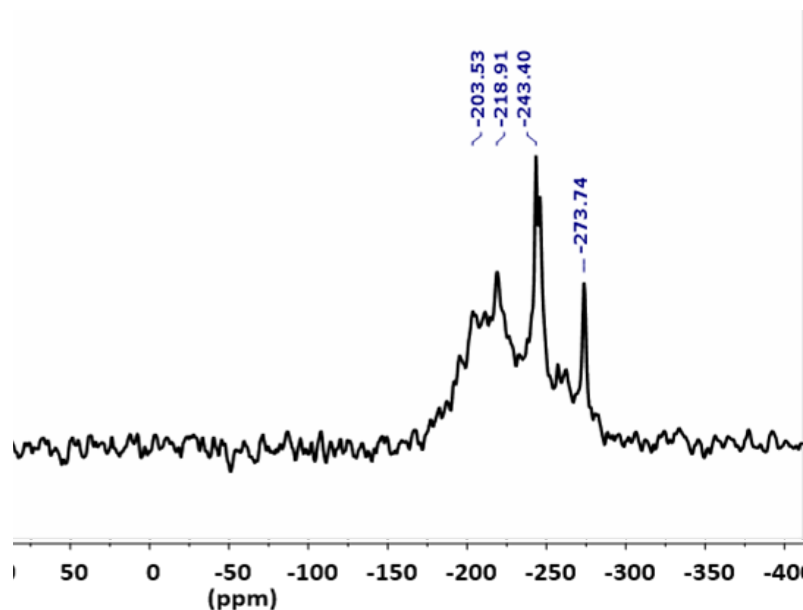


Figure. II. 20. RMN MAS ^{31}P du mélange In(amidinate) $_3$, acide palmitique et PTMS avant chauffe.

Conclusion

Les données RMN liquide et solide ont permis de montrer qu'il y a une réaction à température ambiante entre les précurseurs d'indium, de phosphore et l'acide palmitique.

La présence de 3 espèces de carboxylates est attribuée à l'acide palmitique résiduel et à la formation de silylester et d'un carboxylate complexé, en surface de cluster et/ou à un complexe d'indium libre. La mobilité plus faible de l'acide palmitique et du carboxylate vient confirmer leur environnement de plus grande taille.

La RMN liquide et MAS ^{31}P met en évidence la formation de cluster d'InP. Cela confirme la coordination de carboxylate sur la surface de ces clusters.

Enfin grâce à la RMN 2D on démontre qu'il y a une interaction entre un carboxylate et un amidine/amidinium.

II.C.2 Étude du milieu réactionnel après chauffe

II.C.2.1 Étude par RMN liquide

Une deuxième série d'analyses est effectuée après avoir chauffé à 150°C durant 2h le mélange réactionnel. Il n'y a pas de modification des spectres de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, de RMN ^1H et des analyses DOSY et NOESY par rapport aux analyses effectuées avant chauffage.

Pour finir l'échantillon a été analysé par RMN ^{31}P (**Fig. II. 21**). On distingue un massif à -190 ppm caractéristique de NPs d'InP et que l'on observe systématiquement lors de sa caractérisation par RMN MAS des QDs en phase solide.

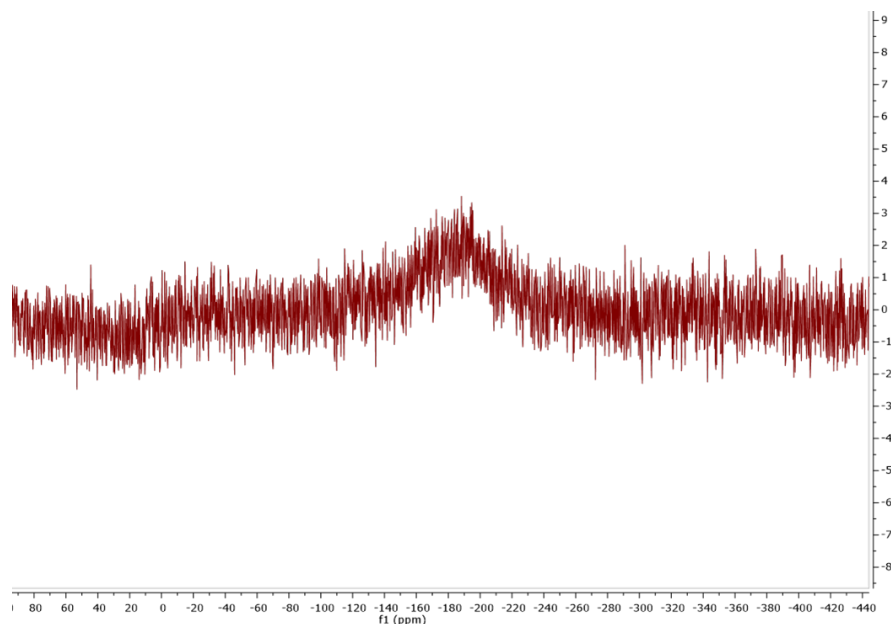


Figure. II. 21. Spectre RMN ^{31}P du mélange $\text{In}(\text{amidinate})_3$, acide palmitique et PTMS après chauffe.

II.C.2.2 Étude par RMN solide

L'étude par RMN solide des NPs d'InP a été présentée dans le rappel des travaux précédents (**section II. B**). Une analyse RMN ^1H double quanta (DQ) a été effectuée sur les NPs d'InP obtenues après la réaction. Cette analyse permet de déterminer les protons qui présentent des couplages dipolaires simultanés avec un autre proton tel que par exemple des groupements CH_2 .

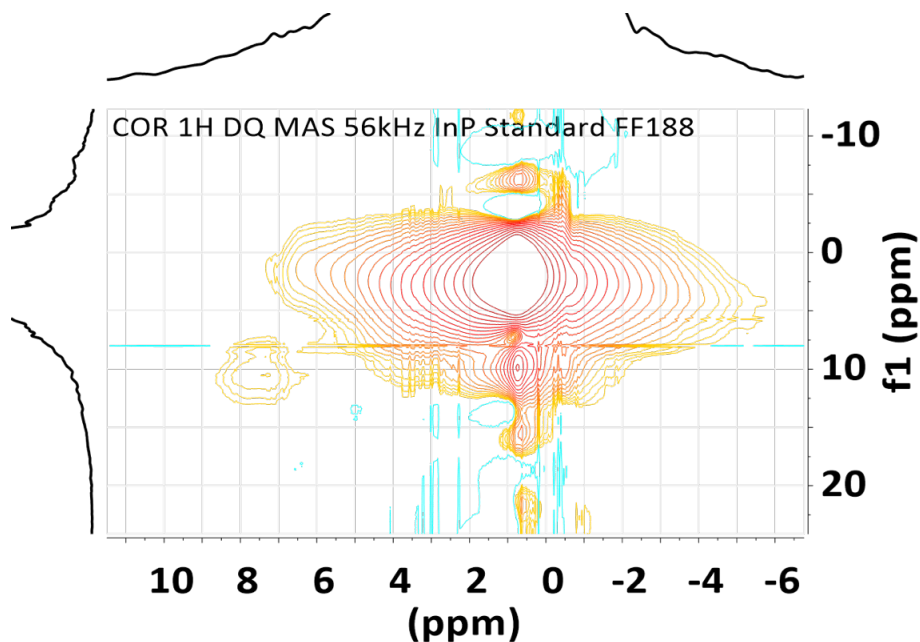


Figure. II. 22. Spectre RMN 2D de la corrélation ^1H DQ et ^1H du mélange $\text{In}(\text{amidinate})_3$, acide palmitique et PTMS après chauffe.

La corrélation de l'analyse RMN MAS ^1H DQ avec le spectre de RMN MAS ^1H (**Fig. II. 22**) permet de visualiser une tâche de corrélation aux coordonnées (y-x) 10,2 – 7,5 ppm. L'écart entre ces deux coordonnées est de 2,7 ppm, une résonance similaire au signal d'un CH_2 en α d'un carboxyle. Cela pourrait démontrer la présence du NH^+ de l'amidinium (7.5 ppm) au côté d'un CH_2 de carboxylate (2.7 ppm). Cette analyse confirmerait le maintien de l'interaction entre l'amidine/amidinium situé dans la seconde sphère de coordination, et le carboxylate, après la réaction (**Fig. II. 23**).

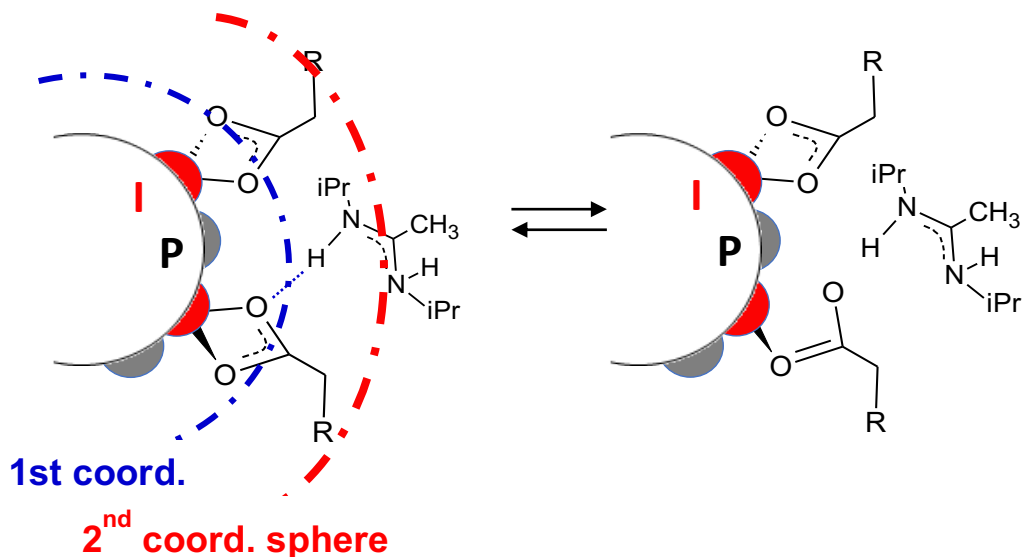


Figure II. 23. Rôle de la seconde sphère de coordination sur la réactivité de surface des NPs

Les résultats des analyses RMN liquide de la réaction après chauffe sont, à part l'analyse RMN ^{31}P , identiques à ceux effectués avant chauffe. Le spectre RMN ^{31}P montre la formation de NPs d'InP. On peut donc conclure qu'il y a trois espèces de carboxyle dont un carboxylate à la mobilité plus faible, dû à sa coordination sur des QDs d'InP et peut être également à la formation de tétracarboxylate. Le carboxylate est en interaction avec un amidine/amidinium.

La corrélation des analyses RMN MAS ^1H DQ et RMN MAS ^1H semble confirmer une interaction entre un carboxylate et un amidinium après la synthèse des NPs d'InP.

II.C.3 Étude par calcul de chimie quantique

En collaboration avec Romuald Poteau, des calculs par DFT ont été réalisés afin d'étudier la formation inattendue du tétracarboxylate. En effet les complexes de tricarboxylates sont connus pour être des complexes stables. Afin de comparer la stabilité de ce dernier et celle du composé tétracarboxylate, une étude en plusieurs étapes a été réalisée.

Dans un premier temps on calcule l'énergie mise en jeu pour l'échange de ligand qui permet de passer de l'amidinate d'indium au triphénylacétate d'indium. Le calcul DFT montre que l'échange est hautement exothermique (**Fig. II. 24**). Cela provient de la force de liaison In-O plus élevée que la In-N. La liaison In-N est plus facile à casser et le nouveau complexe de carboxylate est plus stable par ses liaisons In-O.

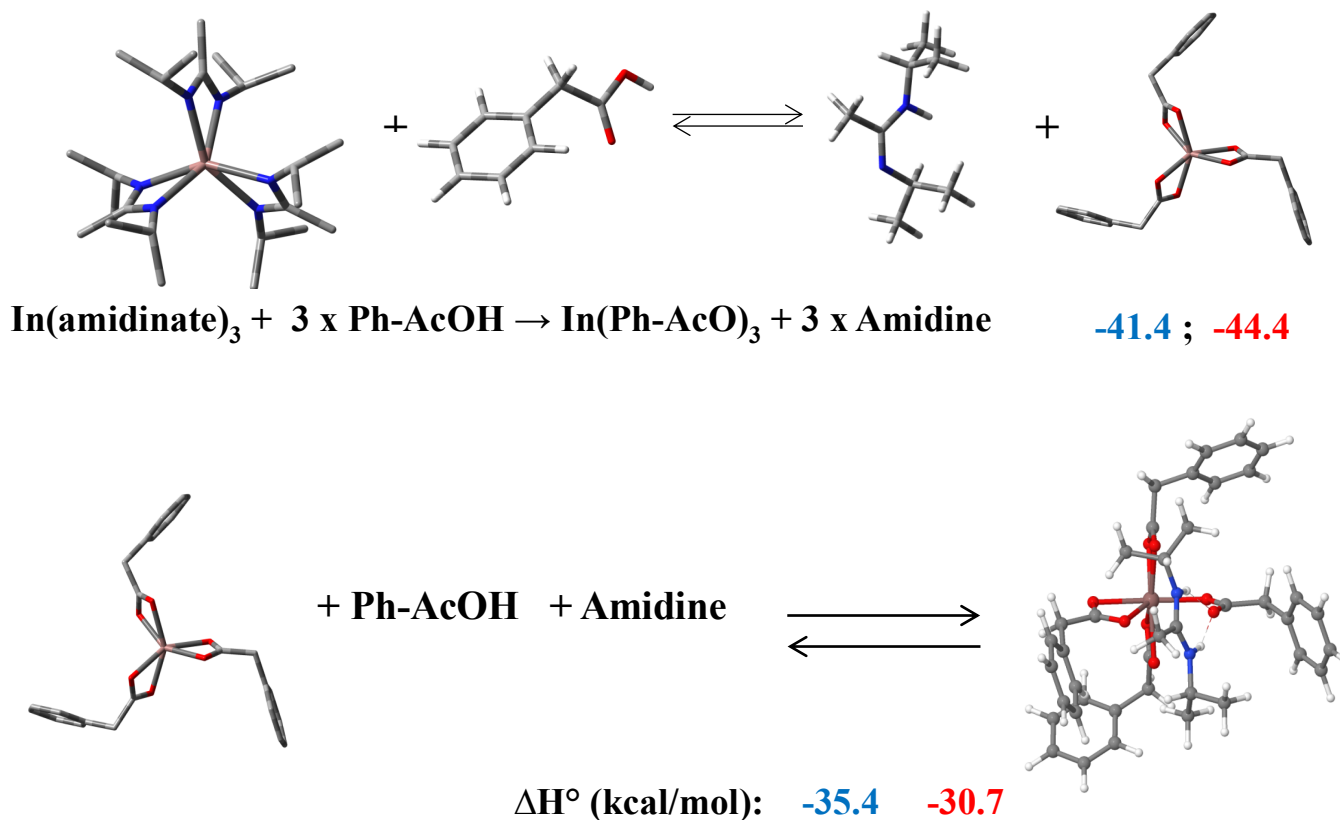


Figure. II. 24. Calcul DFT de la formation du complexe tétracarboxylate d'indium et amidinium à partir du tricarboxylate. Les énergies sont en kcal.mol⁻¹, en bleu en phase gaz et en rouge dans le mésitylène.

Le calcul du bilan énergétique de la 2nd étape est réalisé entre le tricarboxylate d'indium, un équivalent d'acide carboxylique (4 équivalents étant ajouté expérimentalement, il ne reste plus qu'un équivalent à introduire) et de l'amidine libérée lors de la 1^{ère} étape (protonée par un des carboxylates liés sur le complexe de tricarboxylate d'indium). La formation du complexe de tétracarboxylate d'indium en interaction avec un amidinium est très exothermique d'après le calcul DFT puisque l'énergie dégagée est très proche de celle de la 1^{ère} étape. Ces calculs montrent donc que la formation du tétracarboxylate est très favorable thermodynamiquement. Cette étape pourrait être la 1^{ère} étape de la réaction de formation des QDs.

En deuxième partie on étudie l'influence de ce nouveau complexe sur la formation des liaison In-P (**Fig. II. 25**). Pour cela on compare l'énergie de formation de la première liaison In-P à partir du tricarboxylate d'indium ou avec le complexe formé de tétracarboxylate d'indium et d'amidinium. On observe que la formation de la première liaison d'In-P à partir de PTMS et du complexe de tétracarboxylate est exothermique.

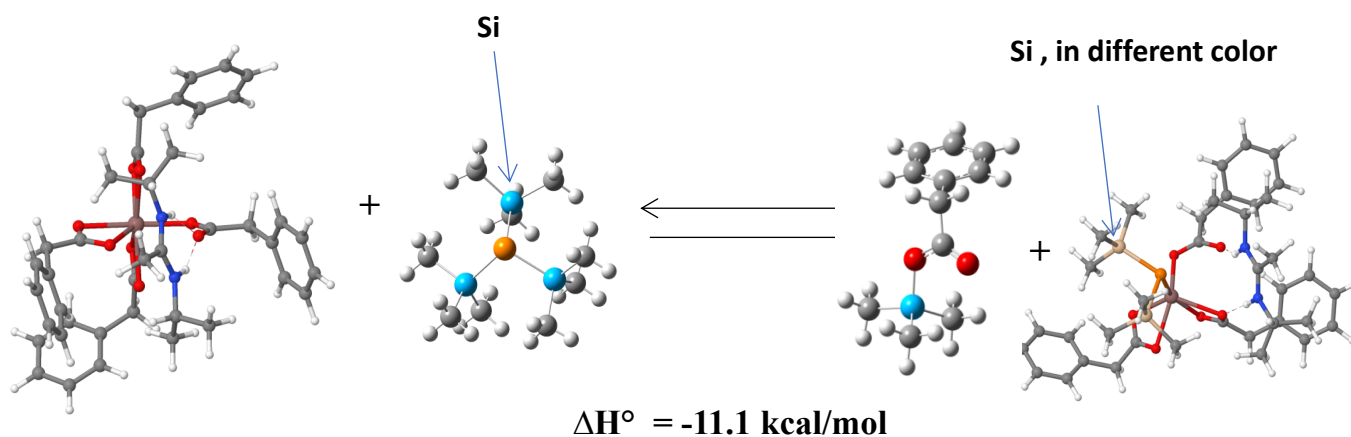


Figure. II. 25. Calcul DFT de la formation de la première liaison In-P.

L'étude du mécanisme réactionnel a permis d'observer la formation d'un nouveau complexe d'indium dont la structure a été déterminée par XRD. Le précurseur d'amidinate d'indium se convertit à température ambiante en tétracarboxylate d'indium formant une liaison hydrogène avec un amidinium

Il y a dans le milieu réactionnel avant et après la chauffe 3 carboxyles. La mobilité plus faible de deux d'entre eux pourrait provenir de :

- La formation de carboxylate d'indium (tri ou tétracarboxylate) en échange avec l'acide palmitique

Et/ou

- La coordination du carboxylate en surface de cluster d'InP (avant chauffe) ou de NPs d'InP (après chauffe)

Le carboxylate complexé est en interaction avec un amidine/amidinium avant et après la chauffe du mélange réactionnel. Cette observation avant chauffe n'est pas surprenante en raison de la formation du complexe de tétracarboxylate d'indium lié à un amidine/amidinium vu par DRX. Cependant le maintien de cette interaction après la synthèse pourrait montrer la présence d'une liaison hydrogène de l'amidine/amidinium avec un carboxylate cette fois-ci en surface des NPs d'InP.

Enfin des calculs DFT permettent de démontrer que la synthèse du tétracarboxylate d'indium à partir des réactifs présents à TA est exothermique. De plus ces calculs montrent que la formation de la première liaison In-P, à partir de ce nouveau complexe, est exothermique.

On peut penser que la présence de liaison hydrogène sur le carboxylate d'indium, est à l'origine de la réactivité accrue de la réaction de formation de NPs d'InP à partir d'amidinate d'indium.

II.D Synthèse de nanoparticules d'InP en présence de composés donneurs de liaison hydrogène (hydrogen bond donor - HBD) et d'amidinate d'indium

L'étude mécanistique et les travaux sur la croissance des nanoparticules ont montré l'influence de la liaison hydrogène sur la réactivité pour la formation des QDs d'InP mais aussi sur la réactivité de surface de ces NPs. Afin de renforcer cet effet nous avons décidé d'introduire dans le milieu réactionnel un composé favorable à la formation de liaison hydrogène. Pour cela deux composés sont choisis. Le chlorure d'hexadécylammonium (HDA.HCl) synthétisé au laboratoire et l'hexafluoro-isopropanol (HFIP).

II.D.1 Chlorure d'hexadécylammonium

La synthèse d'HDA.HCl se fait par réaction d'HDA avec 1.4 HCl. Dans la boîte à gants, on rajoute dans un ballon bicol de l'HDA. Le ballon est placé sous flux d'argon sur une ligne de Schlenk et du pentane est transféré par canule. Une solution de HCl dans l'éther est injectée dans le ballon. Le milieu est agité 30 min puis le solide blanc formé et laissé décanter. Le surnageant incolore est retiré et du pentane est transféré dans le ballon. Cette étape est répétée trois fois. Le solide blanc final est séché sous vide et stocké en boîte à gant.

II.D.1.1 Synthèse avec l'amidinate d'indium et l'acide palmitique

Synthèse des cœurs d'InP

La première étude de l'influence de l'HDA.HCl dans la synthèse d'InP est effectuée sur la base du protocole de la synthèse standard (**II. B. 2. 1**). On ajoute alors un équivalent d'HDA.HCl aux réactifs de départ et la solution est ensuite chauffée à 150°C (**Fig. II. 26**). Lors du mélange des réactifs on observe une non-solubilité de l'HDA.HCl à température ambiante. Celui-ci se solubilise au-delà de 60°C.

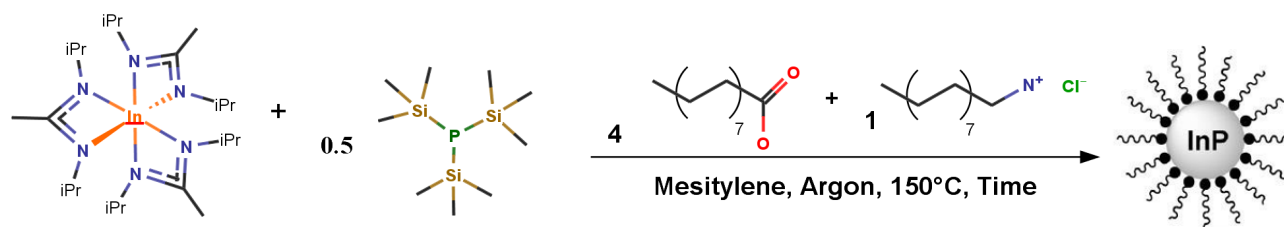


Figure. II. 26. Schéma réactionnel de la synthèse de NPs d'InP avec HDA.HCl

L'analyse UV-Visible (**Fig. II. 27**) du brut réactionnel après 2h de réaction montre deux épaulements d'absorption, à 401 nm et 529 nm. Lorsqu'on augmente le temps de réaction à 16h, le premier épaulement disparaît et le second est décalé dans le rouge à 614 nm.

Les travaux de Brandi et al qui ont synthétisé des clusters d'InP à partir de carboxylate d'indium montre un épaulement d'absorption pour ces espèces à 386 nm¹⁰. De plus la finesse du pic indique qu'il s'agit de l'absorption de composés avec une distribution en taille étroite, ce qui conforte l'hypothèse de la présence de cluster.

La vitesse de croissance des particules est plus lente que la réaction sans HDA.HCl dont l'épaulement d'absorption ne varie plus après 2h de réaction.

Pour la suite des synthèses un temps de réaction de 16h est conservé.

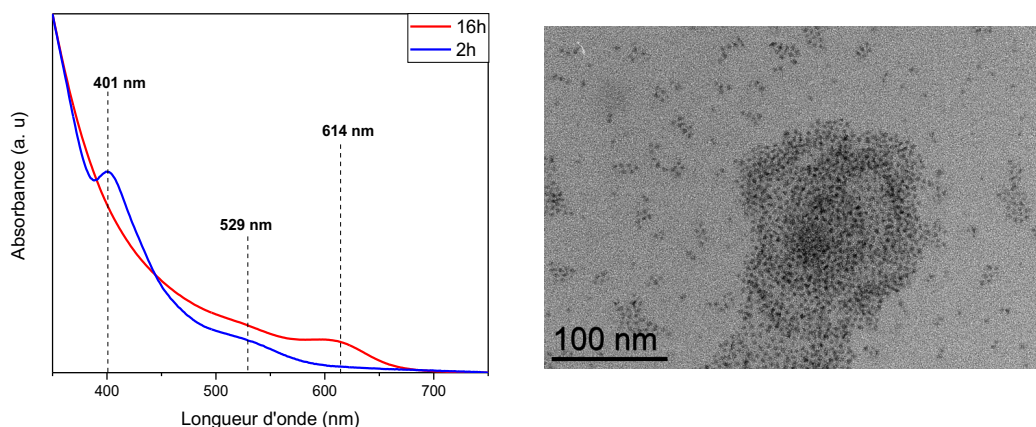


Figure. II. 27. A gauche spectres UV-Visible du brut de la réaction de 2h et 16h. A droite, image TEM de la solution lavée de la réaction de 16h.

Pour la réaction de 16h on a effectué des caractérisations plus fines (fig. II. 28). La microscopie électronique permet de visualiser des nanoparticules de $3.3 \text{ nm} \pm 0.9 \text{ nm}$.

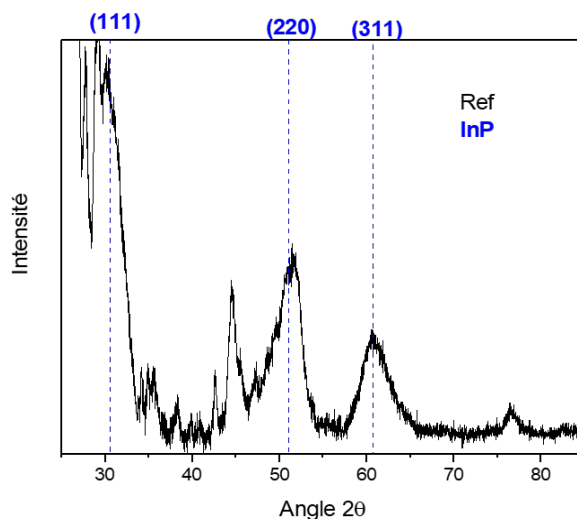


Figure. II. 28. Diffractogramme de NPs d'InP synthétisées en présence de HDA.HCl et avec une réaction de 16h.

L'analyse par rayon X (**Fig. II. 28**) montre un diffractogramme avec 3 pics correspondant aux plans de diffraction caractéristiques de l'InP (111), (220) et (311). On observe également des pics non attribués pouvant être des impuretés moléculaires. Les ligands HDA.HCl sont plus difficiles à laver du fait de la faible solubilité de ces derniers.

La caractérisation par RMN du solide permet de quantifier l'oxydation de nos NPs mais aussi d'identifier les espèces de la sphère de coordination. Avec l'analyse RMN MAS ^{31}P (**Fig. II. 29**) on observe un pic à -180 ppm assigné au signal de l'InP. Les 3 pics présents entre 50 et 0 ppm sont des signaux attribués aux phosphates respectivement PO_2 , InPO_3^- et InPO_4^{2-} . En intégrant ces signaux, le pourcentage calculé de phosphore oxydé est de 4% pour les cœurs d'InP.

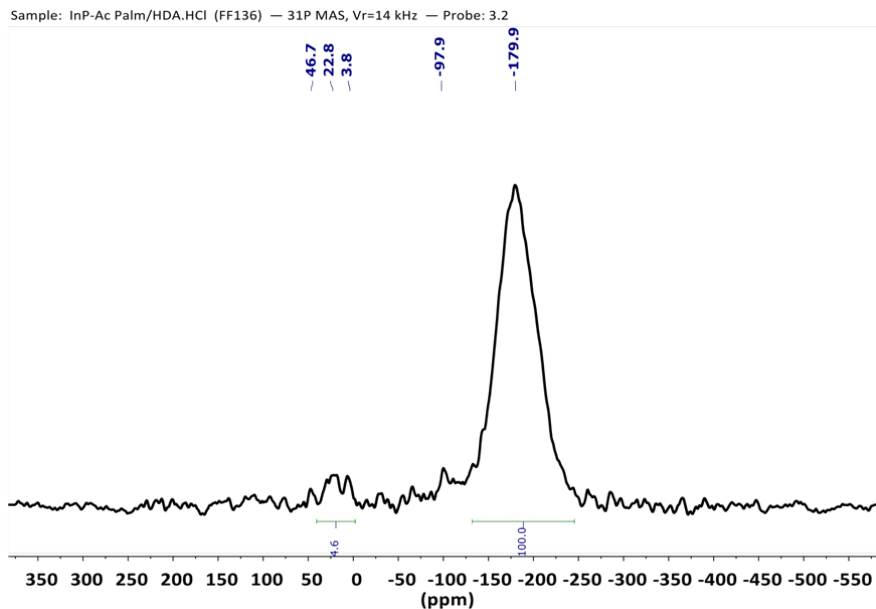


Figure. II. 29. Spectre RMN MAS ^{31}P de la poudre de NPs d'InP lavée.

Une analyse RMN MAS ^1H triple quanta (TQ) (**Fig. II. 30**) a été effectuée pour déterminer les protons qui présentent des couplages dipolaires simultanés avec 2 autres protons tel que par exemple des groupements NH_3 . L'analyse RMN MAS TQ est superposée avec les analyses RMN MAS ^1H DQ et RMN MAS ^1H . Pour ces trois analyses on observe un pic large qui regroupe les signaux des CH_3 et CH_2 des carboxyles (acide palmitique et palmitate) et de l'HDA.HCl. En RMN MAS ^1H un épaulement est visible à 8.3 ppm. Cette résonance correspond à un proton N-H et pourrait être attribué au NH_3^+ de l'ammonium $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_3^+$. L'épaulement à 8.3 ppm est toujours présent en RMN MAS ^1H DQ. Cela confirme qu'il s'agit d'un proton dans l'environnement d'au moins un autre proton (par exemple NH_2). En RMN MAS ^1H TQ le signal est bruité mais on observe un épaulement à 8.3 ppm. Le pic à 8.3 ppm est donc le signal d'un groupe de 3 protons, qui correspondrait alors au NH_3^+ de l'ammonium.

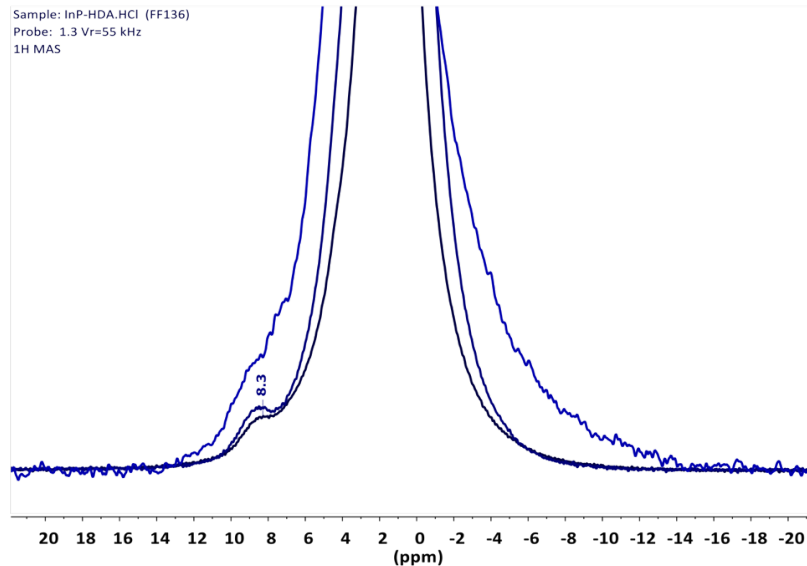


Figure. II. 30. Spectres RMN MAS ^1H (noir), double quanta (bleu foncé) et triple quanta (le plus large en bleu) superposés de la poudre de NPs d'InP lavées.

Enrobage des cœurs d'InP avec le sulfure de zinc (ZnS)

La surface des NPs d'InP présente généralement des défauts de surface, tel que des atomes sous coordonnés, qui diminuent l'intensité de luminescence des QDs. Afin d'obtenir des propriétés d'émission des NCx une synthèse d'enrobage est effectuée pour faire croître une couche de ZnS sur la surface. L'enrobage avec ZnS permet de protéger les NPs contre l'oxydation et le photoblanchiment.

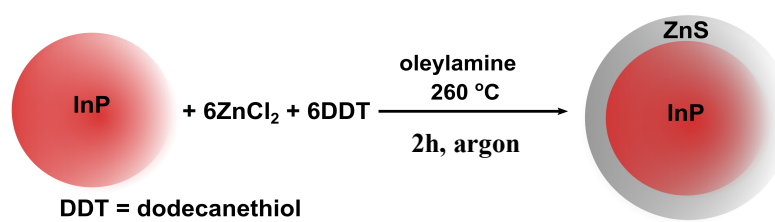


Figure. II. 31. Schéma réactionnel de la synthèse d'enrobage des QDs d'InP par ZnS.

Après la synthèse des cœurs d'InP, on rajoute de l'oleylamine. La solution est chauffée à 180°C puis une solution de chlorure de zinc dissout dans de l'oleylamine est injectée. L'injection de ZnCl_2 est suivie de l'injection de dodécaneéthiol. Le mésitylène est retiré du milieu réactionnel et la solution est chauffée à 260°C pendant 2h (**Fig. II. 31**).

Les cœurs d'InP formés après 16h de réaction sont enrobés avec du ZnS comme décrit précédemment. Les particules d'InP/ZnS obtenues émettent à 645 nm avec une largeur du pic d'émission à mi-hauteur de 62 nm (fig. II. 32). En comparaison avec les NPs formées sans HDA.HCl, le pic d'émission est décalé dans le rouge de 60 nm tout en gardant une largeur à mi-hauteur similaire.

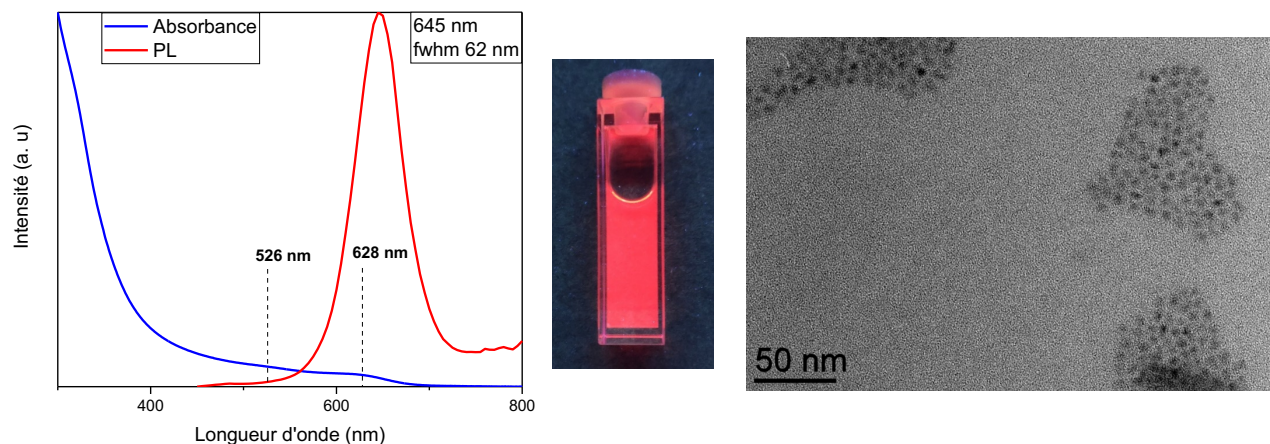


Figure. II. 32. De gauche à droite : spectre d'absorption et de PL de NPs d'InP/ZnS formés en présence de HDA.HCl. Solution de NPs d'InP/ZnS irradié par UV. Image de TEM de la solution lavée d'InP/ZnS.

L'analyse par microscopie électronique à transmission des QDs permet d'observer des objets de 4.9 ± 0.7 nm.

Ligands	Temps de réaction (h)	Absorbance InP (nm)	Émission (nm) InP/ZnS	Fwhm (nm) InP/ZnS	Taille (nm) InP
4 PA + 1 HDA.HCl	2	401 et 529	∅	∅	∅
4 PA	2	530	571	68	2.7 ± 0.5
4 PA + 1 HDA.HCl	16	614	645	62	3.3 ± 0.9
4 PA	16	530	∅	∅	∅

Tableau. I. 1. Propriétés optiques et tailles des NPs d'InP et InP/ZnS en fonction des ligands présents dans la synthèse des cœurs d'InP.

L'apport de composé donneur de liaison hydrogène (HDA.HCl) a permis d'augmenter la taille des NPs d'InP. L'interaction entre les carboxylates et les HBD (amidine/amidinium et/ou HDA.HCl) favorise donc la croissance des QDs dans des conditions douces. Comparé à la synthèse sans HBD la vitesse de réaction est ralentie. Cela pourrait s'expliquer par une saturation de la seconde sphère de coordination du carboxylate d'indium par HDA.HCl qui diminuerait la réactivité sur le centre métallique ou en surface des QDs.

II.D.1.2 Expériences contrôle

L'ajout de HDA.HCl conduit à une augmentation globale de la concentration des espèce susceptibles de se coordonner (5 équivalents de ligand comparé à 4 équivalents de la réaction $\text{In}(\text{amidinate})_3 + 4\text{PA} + 0.5\text{PTMS}$). Afin de se trouver dans une configuration comparable, deux expériences de contrôle ont été réalisé en substituant l'HDA.HCl avec soit de l'HDA, soit un équivalent supplémentaire d'acide palmitique (PA).

Pour ces deux réactions sans HDA.HCl on observe en spectroscopie UV-Visible (**Fig. II. 33**) un épaulement à 575 nm. En comparaison la réaction avec HDA.HCl montre un épaulement d'absorption à 591 nm qui est décalé dans le rouge de 16 nm (**Tab. II. 2**).

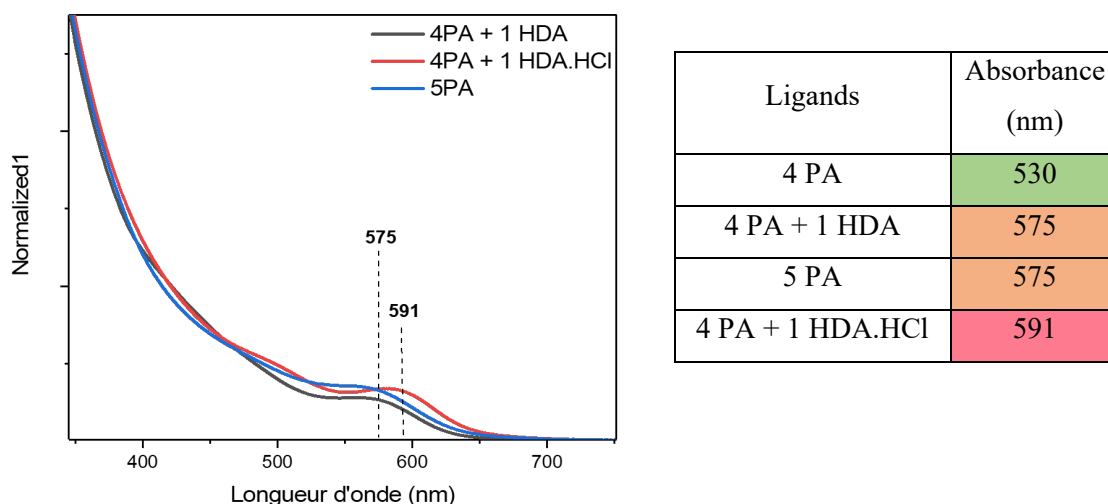


Figure. II. 33. Spectre d'absorption de NPs d'InP synthétisées en présence de PA ou de PA et HDA.HCl.

Tableau. II. 2. Longueur d'onde d'absorption de NPs d'InP synthétisées en présence de PA ou de PA et HDA.HCl.

La variation des longueurs d'onde d'absorption ne permet pas de conclure sur un effet d'encombrement stérique des ligands. La différence provient plus vraisemblablement de l'affinité

et de la capacité qu'a chacun à interagir avec la surface. En effet l'amine est un ligand labile, l'acide carboxylique peut s'échanger de manière dynamique avec les carboxylates et enfin HDA.HCl pourrait se coordonner en 2^{ème} sphère de coordination, ralentir l'accès à la surface mais aussi favoriser la décoordination par une potentiel liaison hydrogène. Ce dernier point permet d'augmenter plus fortement la longueur d'onde d'absorption comparé à l'amine ou l'acide carboxylique.

II.D.1.3 Variation des équivalents d'acide palmitique

En utilisant les mêmes conditions de réaction vue précédemment (150°C, 16h), les équivalents d'acides palmitique ont été varié dans la synthèse de NPs d'InP.

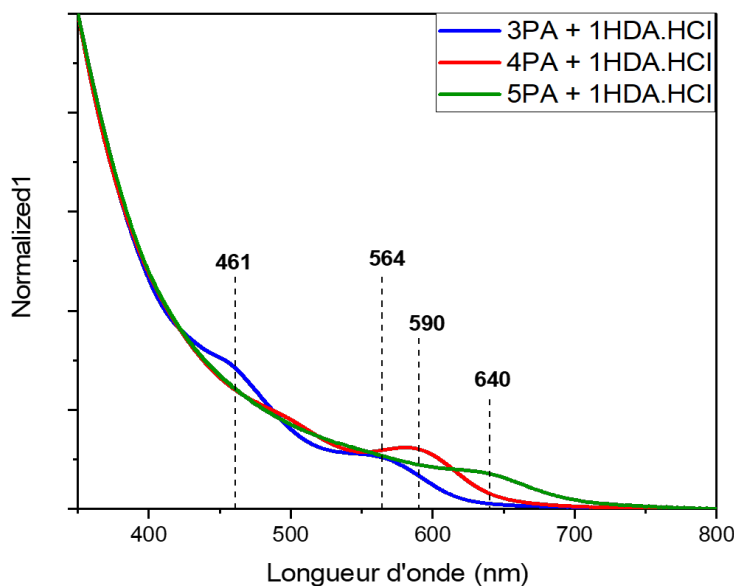
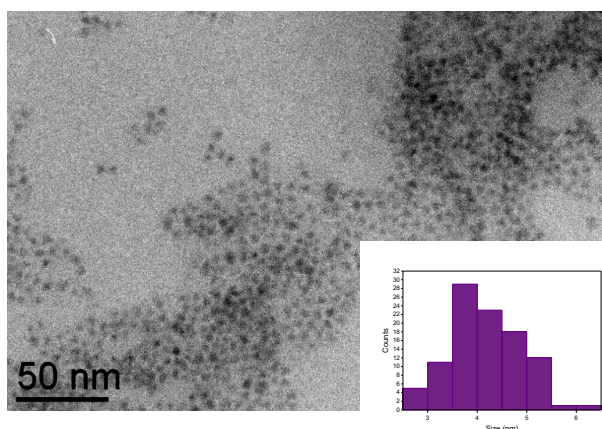


Figure. II. 34. Spectres d'absorption des NPs d'InP synthétisées en présence de HDA.HCl.

L'analyse UV-Vis du brut de la réaction avec 3PA (**Fig. II. 34**) montre deux épaulements à 461 et 564 nm. La réduction des équivalents d'acide palmitique de 4 à 3PA entraîne la présence d'une seconde population de nanoparticules absorbant alors à une plus faible longueur d'onde.

Concernant les réactions avec 4 et 5PA on observe des épaulements à 590 et 640 nm respectivement (**Fig. II. 34**).



Ligands	Absorbance (nm)	Taille (nm)
4 PA	530	2.7 ± 0.5
3 PA + 1 HDA.HCl	461 et 564	\emptyset
4 PA + 1 HDA.HCl	590	3.3 ± 0.9
5 PA + 1 HDA.HCl	640	4.1 ± 0.7

Figure. II. 36. Image TEM des NPs d’InP obtenues par la réaction avec 5PA.

Tableau. II. 3. Longueur d’onde d’absorption et taille des NPs d’InP synthétisées en présence des ligands PA ou de PA et HDA.HCl.

L’analyse par TEM des nanoparticules obtenues avec 5 PA et 1 HDA.HCl (**Fig. II. 36**) permet d’observer des objets de 4.1 ± 0.7 nm. Comparé à la réaction avec 4PA et 1 HDA.HCl (3.3 ± 0.9 nm) la taille des nanoparticules a augmenté avec l’augmentation des équivalents d’acide. Cela est cohérent avec le décalage dans le rouge de la longueur d’onde d’absorption pour 5PA (640 vs 590 nm) (**Tab. II. 3**).

Enrobage avec ZnS des particules formées avec 5 PA

Les cœurs d’InP formés en présence de 5 équivalents de PA et 1 HDA.HCl sont enrobés avec du ZnS comme décrit à la section **II.D.1.1**. L’analyse UV-Vis du brut de la réaction d’enrobage (**Fig. II. 37**) montre un épaulement d’absorption à 658 nm. Sur le spectre de PL on observe un pic d’émission à 660 nm dont la largeur à mi-hauteur est de 81 nm. Le spectre d’excitation permet de déterminer à quelle longueur d’onde d’excitation correspond le pic d’émission. On observe sur le spectre de PLE un épaulement à 640 nm. En comparant avec le spectre d’absorption des cœurs d’InP l’épaulement observé à 640 nm correspond à l’épaulement observé sur le spectre de PLE de la solution d’enrobage (640 nm). Enfin le décalage du maximum d’absorption visible le spectre UV-vis entre les solutions des cœurs et des cœurs/coquilles (640 vs 658 nm) pourrait être expliqué par une partie de la population des cœurs qui a continué de croître durant l’enrobage ou une recristallisation des NPs d’InP durant la réaction d’enrobage du fait de la haute température de réaction (260°C).

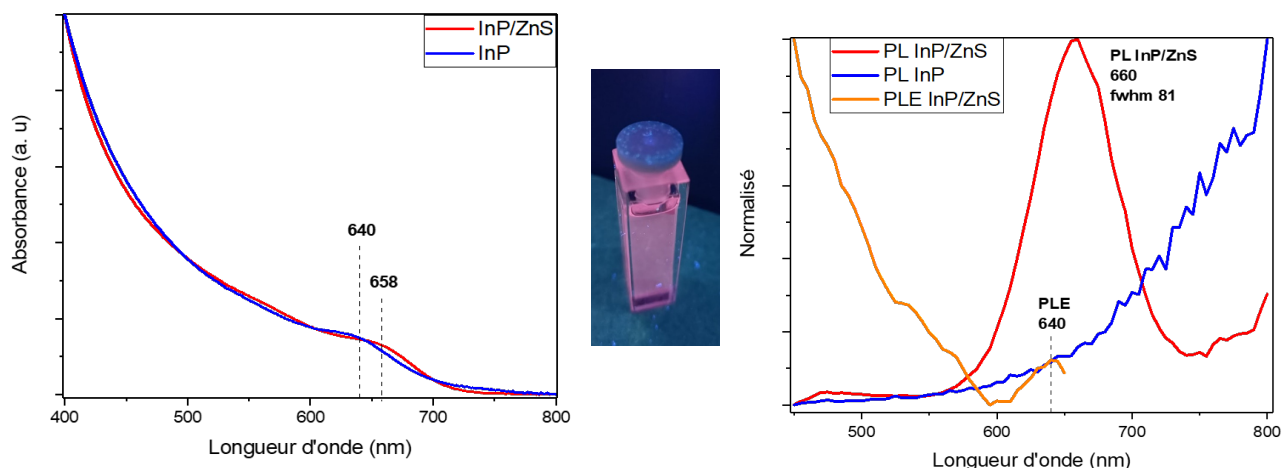


Figure. II. 37. De gauche à droite : spectres d'absorption de NPs d'InP et InP/ZnS dont les cœurs d'InP sont formées en présence de 5PA et 1HDA.HCl. Photographie de la solution post enrobage placée sous irradiation UV. Spectre de PL et PLE de NPs d'InP/ZnS dont les cœurs d'InP sont formées en présence de 5PA et 1 HDA.HCl..

Pour conclure, lorsque la quantité d'acide libre est trop faible (3PA au lieu de 4) la réaction n'est pas dans les conditions de formation du tétracarboxylate observé dans la synthèse avec l'amidinate d'indium. La cinétique de décomposition du précurseur serait alors ralentie et donc la croissance des particules ne serait pas terminée en fin de réaction.

Avec un équivalent supplémentaire d'acide libre les interactions entre un amidine/amidinium et un carboxylate sont augmenté et ainsi la croissance est favorisée. Cela entraîne la formation de nanoparticules de plus grosse taille et ainsi un décalage dans le rouge de l'absorption.

Enfin, l'enrobage des cœurs formés avec 5PA et 1HDA.HCl permet de décaler dans le rouge la longueur d'onde d'émission des QDS (660 vs 645 nm). Cependant cela s'accompagne de l'augmentation de la largeur à mi-hauteur du pic d'émission (81 vs 62 nm), ce qui dégrade la pureté de la couleur émise. On se focalisera alors sur les réactions avec 4 équivalents d'acide palmitique pour continuer cette étude.

II.D.1.4 Variation des équivalents de HDA.HCl

En utilisant les mêmes conditions de réaction vues précédemment (150°C, 16h, 4PA), les équivalents d'HDA.HCl ont été variés dans la synthèse de NPs d'InP (**Fig. II. 38**).



Figure. II. 38. Schéma réactionnel de la synthèse de NPs d’InP en présence de PA et HDA.HCl.

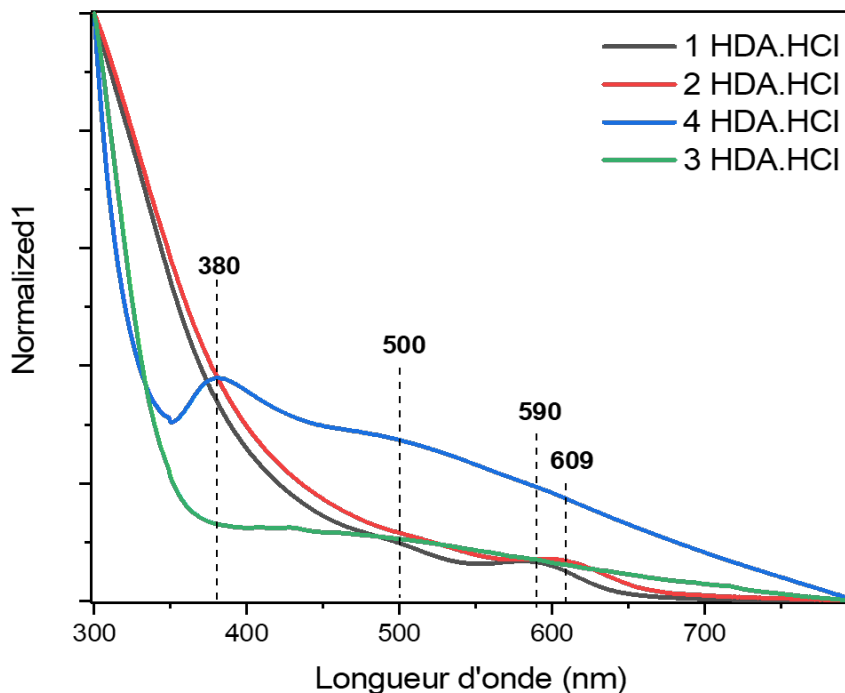


Figure. II. 39. Spectres d’absorption des NPs d’InP en présence de différents équivalents de HDA.HCl.

La variation des équivalents de HDA.HCl entraîne deux effets, visibles sur les spectres d’absorption UV-Visible (Fig. II. 39). Pour 2 HDA.HCl on observe un épaulement d’absorption à 609 nm, décalé de 18 nm dans le rouge comparé à la réaction avec 1 HDA.HCl (590 nm). Avec le passage à 3 HDA.HCl on obtient une solution jaunâtre avec un précipité orange. Le spectre d’absorption ne montre pas d’épaulement distinct mais un large front d’absorption. Si l’on augmente le nombre d’équivalents à 4 HDA.HCl on obtient une solution blanchâtre avec une teinte jaune. Sur le spectre UV-Vis on observe un épaulement bien défini à 380 nm et un large à 500 nm. La longueur d’onde de 380 nm pourrait correspondre à l’absorption de cluster comme décrit par Brandi et al avec les synthèses de NPs d’InP utilisant des carboxylate d’indium^{2,10}. Pour les réactions avec 3 et 4 équivalents les courbes d’absorption ont un fond continu qui est attribué à la faible stabilisation colloïdale des produits formés diffusant ainsi le faisceau incident.

Pour conclure, l'augmentation des équivalents d'HDA.HCl de 1 à 2 équivalents, favorise la croissance avec un décalage dans le rouge visible en absorbance. Au-delà de 2 équivalents, la quantité de HDA.HCl semble ralentir la cinétique de décomposition du précurseur ou de la dissolution / agrégation des clusters, et ainsi empêcher la formation de NPs d'InP. L'excès de ligands pourrait ainsi diminuer l'accès à l'indium ou à la surface des clusters.

De plus selon Brandi et al, la conversion des clusters (MSC) en NPs se fait à partir de 150°C¹⁴. Dans le mécanisme de conversion, les clusters sont dissouts entraînant alors une seconde étape de nucléation (**Fig. II. 40**). Ces travaux mettent également en évidence l'influence des ligands en surface des clusters sur leur stabilité thermique¹⁴. Ici l'HDA.HCl pourrait alors stabiliser les clusters et ainsi inhiber la seconde étape de nucléation.

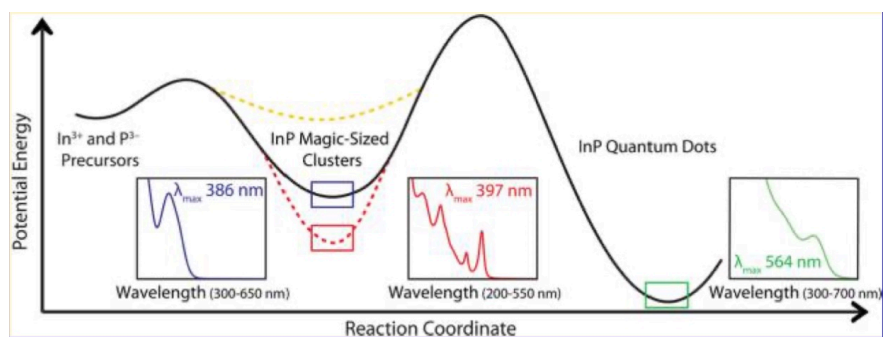


Figure. II. 40. Illustration du mécanisme de nucléation en deux étapes pour la croissance de QDs InP. Les MSC sont une espèce intermédiaire isolable. Les amines déstabilisent le MSC (augmentent l'énergie potentielle en jaune), tandis que des ligands phosphonates augmente la stabilité du MSC par rapport aux carboxylates¹⁴.

II.D.1.5 Expériences avec le chlorure de butylammonium

Afin d'étudier l'influence de la longueur de chaîne, l'ammonium l'HDA.HCl est substitué par le chlorure de butylammonium (BA.HCl) synthétisé avec la même méthode (II.D.1).

Deux expériences sont réalisées avec 1 et 2 équivalents de BA.HCl.

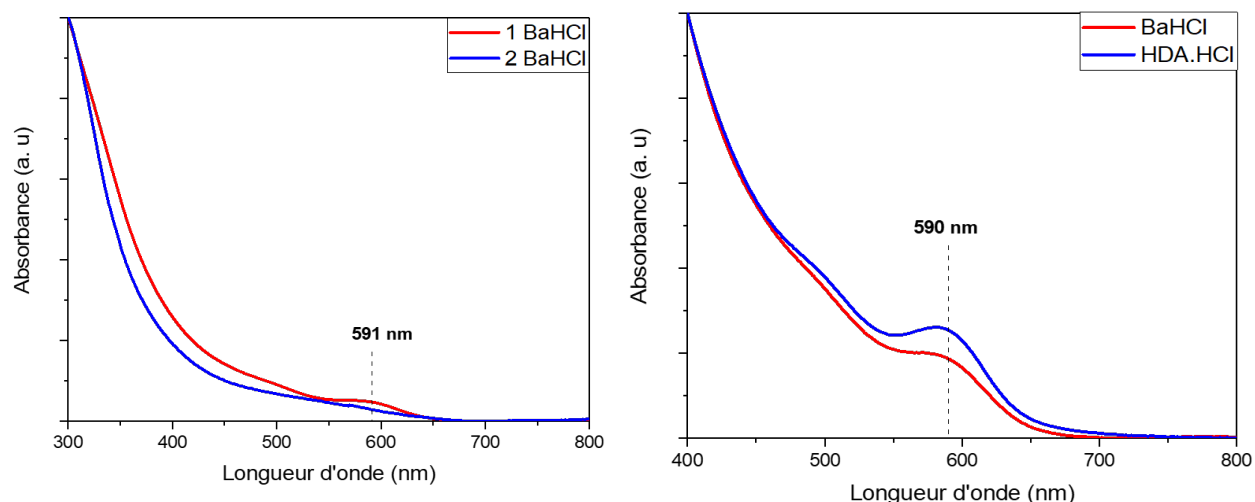


Figure. II. 41. Spectres d'absorption des NPs d'InP en présence de BA.HCl ou de HDA.HCl.

Pour la réaction avec un 1BA.HCl, l'ammonium se solubilise totalement au-delà de 110°C. La réaction du précurseur d'indium avec PTMS est observable à température ambiante avec une solution de couleur jaune qui passe à l'orange à 150°C avec l'apparition de solide noir en suspension. Sur le spectre UV-Vis du brut de fin de réaction (**Fig. II. 41**) il y a un épaulement d'absorption à 590 nm. Quand on augmente le nombre d'équivalents de BA.HCl le produit de la réaction du précurseur d'indium avec PTMS n'est pas soluble et on observe alors une poudre orange en suspension à 150°C qui devient noire après 3 min. L'analyse de l'absorbance de la solution finale ne montre aucun épaulement d'absorption.

La diminution de la longueur de chaîne de l'ammonium entraîne une perte de stabilité colloïdale visible par la formation de poudre en suspension pendant la montée en température.

II.D.1.6 Variation de la température de réaction

L'influence de la température de réaction est étudiée en augmentant celle-ci à 230°C (**Fig. II. 42**).

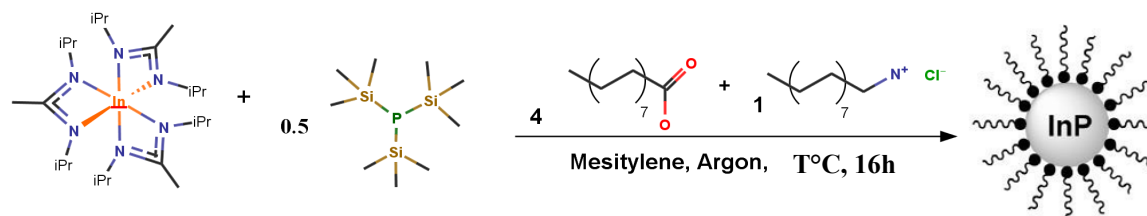


Figure. II. 42. Schéma réactionnelle de la synthèse de NPs d'InP avec HDA.HCl.

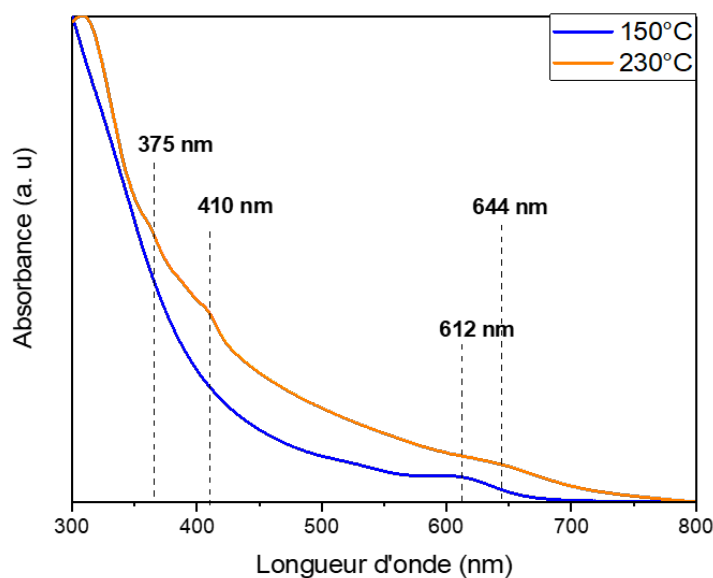


Figure. II. 43. Spectres d'absorption des NPs d'InP synthétisées avec HDA.HCl à 150 ou 230°C.

Sur le spectre d'absorption de la réaction à 230°C (**Fig. II. 43**) on observe deux épaulements à 410 et 644 nm.

L'augmentation de la température réactionnelle entraîne un décalage dans le rouge de l'absorption (644 vs 612 nm) avec un élargissement du pic et la présence de deux autres populations de composé absorbant à plus basse longueur d'onde.

II.D.1.7 Expériences sans acide libre dans le milieu réactionnel

Les ligands acides palmitiques sont retirés ici du protocole de synthèse.

La première réaction sans acide forme un produit non soluble dans le mésitylène. Pour éviter d'ajouter des acides carboxyliques et ainsi reproduire le mécanisme vu précédemment avec la formation d'un carboxylate d'indium, une amine est ajoutée pour assurer la stabilité colloïdale, l'hexadécylamine (HDA). L'utilisation de HDA comme seul ligand dans la synthèse de NPs d'InP avec l'amidinate d'indium a déjà été étudié dans la thèse de Héloïse Virieux et montre une faible reproductibilité des résultats avec principalement la formation de particules amorphes⁷.

Ici, les équivalents d'HDA sont variés en présence d'un équivalent d'HDA.HCl.

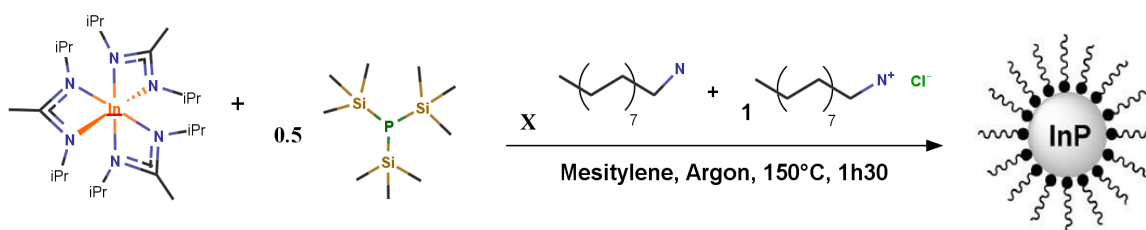


Figure. II. 44. Schéma réactionnel de la synthèse de NPs d'InP en présence de HDA.HCl et HDA.

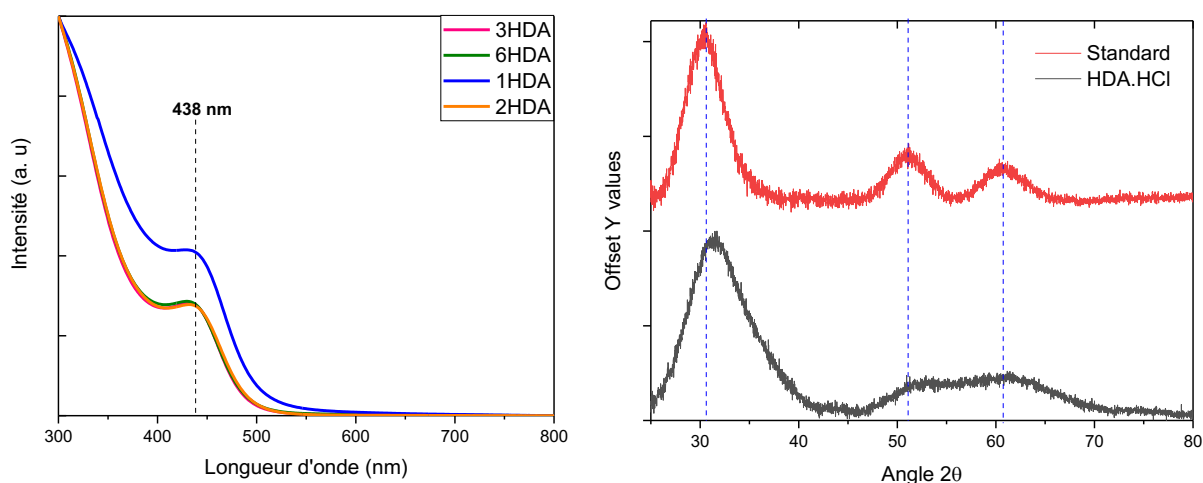


Figure. II. 45. Spectres d'absorption des NPs d'InP synthétisées en présence de HDA.HCl et HDA. Diffractogramme des NPs d'InP synthétisées par la méthode standard avec l'amidinate d'indium (PA et PTMS) ou en présence de HDA.HCl et HDA.

Lors de la montée en température l'augmentation des équivalents d'HDA ralentit la réaction du précurseur d'indium avec PTMS qui forme un produit donnant une solution jaune puis orange. Sur le spectre d'absorption du brut des fins de réaction (**Fig. II. 45**) on observe un épaulement à 438 nm dont la longueur d'onde ne varie pas avec les équivalents d'HDA.

Par TEM, on n'observe pas de NPs, car probablement trop petites.

Sur le diffractogramme on observe trois épaulements larges dont les angles correspondent aux plans de l'InP (111), (220) et (311). Les épaulements à 51° et 60° se chevauchent car leur largeur est importante en raison de la taille des cristallites, 1.3 nm d'après la formule de Scherrer.

On peut supposer que le proton de l'ammonium joue le même rôle que l'amidinium dans la synthèse standard et permet d'augmenter la réactivité du précurseur d'indium pour former des NPs à basse température sans composé oxygéné.

Il s'agit d'un résultat surprenant car une des forces motrices de la réaction dans la synthèse avec l'amidinate d'indium, et plus généralement avec les carboxylates d'indium, est la formation de la liaison Si-O. Cependant il pourrait exister une liaison hydrogène entre l'HDA.HCl et une amidine du précurseur d'indium favorisant ainsi la décomposition de ce précurseur même à basse température (150°C).

Enrobage avec ZnS des nanoparticules d'InP

Les cœurs d'InP formés en présence de 1 HDA.HCl et 1 HDA sont enrobés avec du ZnS comme décrit à la section II.D.1.1. Sur le spectre UV-Vis (**Fig. II. 46**) on observe deux épaulements à 438 et 495 nm. L'analyse de PL (**Fig. II. 46**) montre un pic à 530 nm avec une largeur à mi-hauteur de 65 nm.

La longueur d'onde du premier épaulement d'absorption est la même que celle des cœurs d'InP (438 nm). Le deuxième épaulement d'absorption est décalé dans le rouge (495 nm) ce qui montre une augmentation de la taille du cœur cristallin. Cela pourrait mettre en évidence qu'une fraction de la population des NPs d'InP n'a pas été enrobée. La température élevée d'enrobage (260°C) permettrait aux cœurs non enrobés de continuer de croître.

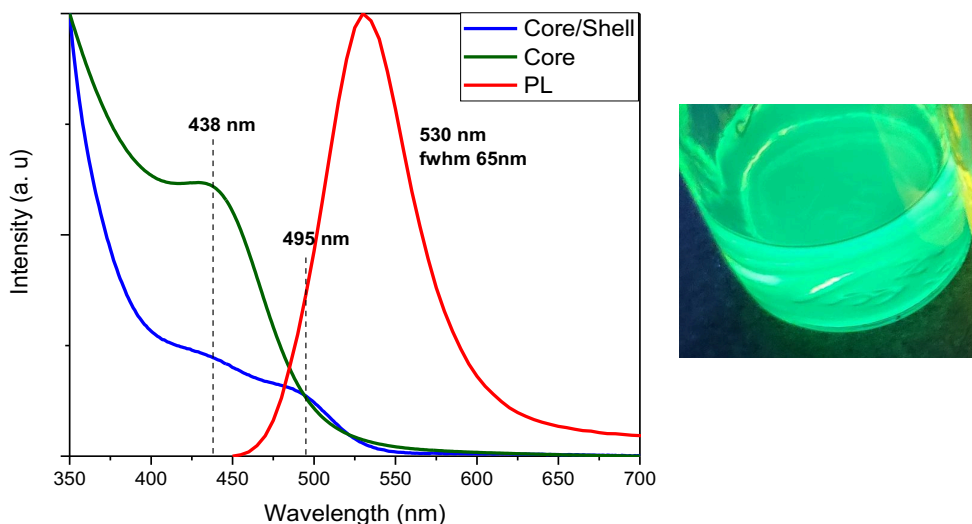


Figure. II. 46. Spectres d'absorption et d'émission des NPs d'InP et InP/ZnS synthétisées à partir de HDA.HCl et HDA. Photographie de la solution post enrobage irradiée par une lumière UV.

II.D.1.8 Conclusion

L'ajout de HDA.HCl dans la synthèse avec l'amidinate d'indium, en présence d'acide palmitique, a entraîné une cinétique de décomposition plus lente du précurseur d'indium ou cluster, traduit par un temps de réaction plus long. Cependant cet ajout a également favorisé la croissance des NPs d'InP dont les plus grandes tailles ont permis d'obtenir un pic d'émission décalé de 70 nm dans le rouge.

De plus il a été possible de synthétiser des nanoparticules d'InP en présence de silylphosphine, sans carboxyles dans le milieu réactionnel, ce qui est une première dans la littérature. Ces NPs d'InP sont cependant de petites tailles avec une émission dans le vert.

Ligands	Absorbance (nm)
1 HDA + 1 HDA.HCl	438
4 PA	530
4 PA + 1 HDA.HCl	591



Tableau. II. 4. Longueur d'onde d'absorption des NPs d'InP en fonction des ligands présent dans leur synthèse.

Figure. II. 47. Photographie de NPs d'InP/ZnS formées à partir de HDA.HCl/HDA (gauche) ; PA (milieu) et PA/HDA.HCl (droite).

Les longueurs d'onde d'émission obtenues à partir des synthèses de NPs d'InP utilisant HDA.HCl correspondent aux standards recherchés pour des applications dans les dispositifs d'affichage¹⁵ (>635 nm pour le rouge et < 530 nm pour le vert). Cependant les largeurs à mi-hauteurs de ces pics ne peuvent pas concurrencer les meilleurs protocoles actuels (**Tab. II. 5**). Toutefois, ces protocoles nécessitent des températures de réaction élevées (>230°C) et une étape de croissance supplémentaire pour les QDs émettant dans le rouge, comparés aux synthèses avec HDA.HCl (150°C) en une seule étape.

Synthèses	Température synthèse InP (°C)	Emission (nm) cœurs/coquille	Fwhm (nm)
$^{16}\text{In}(\text{La})_3 + \text{Zn}(\text{OA})_3$	240	528	35
$\text{In}(\text{Am})_3 + \text{HDA.HCl}$	150	530	65
$^1\text{In}(\text{PA})_3$	260	637	35
$\text{In}(\text{Am})_3 + \text{HDA.HCl}$	150	645	62

Tableau. II. 5. Longueur d'onde d'émission et largeur spectrale de NPs d'InP/ZnS formées en présence de HDA.HCl comparé aux deux meilleurs résultats de la littérature pour les QDs émettant dans le vert et dans le rouge.

L'étude de la variation des paramètres expérimentaux a montré qu'il y avait peu de possibilité d'optimisation du protocole de synthèse d'InP avec HDA.HCl et l'amidinate d'indium.

Avec le même objectif nous avons remplacé l'HDA.HCl par l'hexafluoro-isopropanol (HFIP) qui est un composé donneur de liaison hydrogène¹⁷. Le proton de l'alcool est plus favorable à former des liaisons H à cause des 6 atomes de fluor attirant la densité électronique vers eux et augmentant la polarité de la liaison O-H.

II.D.2 Hexafluoro-isopropanol

Sur le même modèle que les synthèses avec HDA.HCl, HFIP a été ajouté dans la réaction dite standard avec l'amidinate d'indium, l'acide palmitique et PTMS. Par souci de comparaison nous gardons un temps et une température de réaction identique (16h, 150°C).

II.D.2.1 Synthèse avec l'acide palmitique

En boîte à gants, dans un réacteur Fischer Porter double paroi, un équivalent d'amidinate d'indium, 4 d'acide palmitique, 1 HFIP et 0.5 PTMS sont dissouts dans du mésitylène (**Fig. II. 48**). La solution est chauffée à 150°C durant 16h.

Lors du mélange des réactifs à température ambiante la réaction entre le précurseur d'indium et PTMS entraîne l'observation d'une solution jaune limpide et la solubilisation des réactifs est totale. La solution finale est rouge foncé.

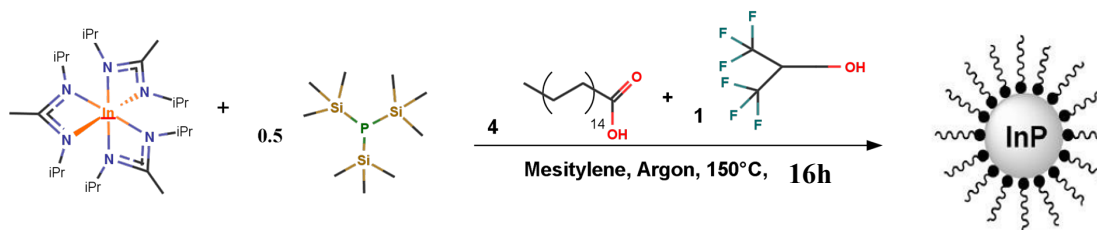


Figure. II. 48. Schéma réactionnel de la synthèse de NPs d'InP avec $\text{In}(\text{Am})_3$ et HFIP.

L'analyse UV-Visible du brut de fin de réaction (**Fig. II. 49**) montre un épaulement d'absorption à 580 nm. En microscopie électronique à transmission on observe des nanoparticules de 3.1 ± 0.6 nm (**Fig. II. 49**).

Le diffractogramme XRD de la solution post réaction lavée (**Fig. II. 49**) montre 5 épaulements correspondant aux angles des plans de InP (111), (200), (220), (311) et (400).

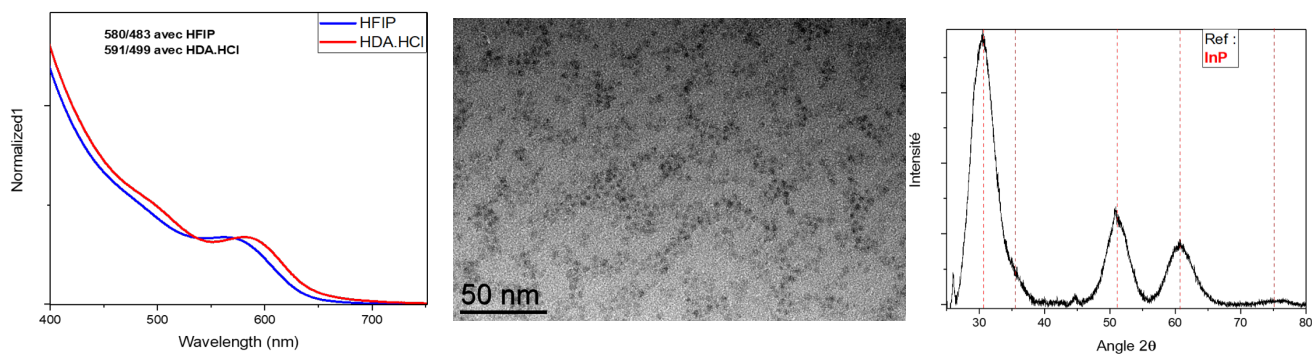


Figure. II. 49. Spectres d'absorption des NPs d'InP synthétisées en présence de HFIP ou HDA.HCl. Image TEM et diffractogramme des NPs d'InP synthétisées en présence de HFIP.

Sur le spectre de RMN MAS ^{31}P (**Fig. II. 50**) on observe un seul pic à 180 ppm caractéristique de l'InP. L'InP n'est donc pas oxydé. Avec l'analyse RMN MAS ^{13}C CP (**Fig. II. 50**) on distingue des signaux attribués au carboxylate ($\text{C}=\text{O}$ à 180 ppm) et à l'amidine/amidinium (carbone Sp^2 à 159 ppm et CH des isopropyle à 47-43 ppm) tous deux coordonnés en surface des QDs.

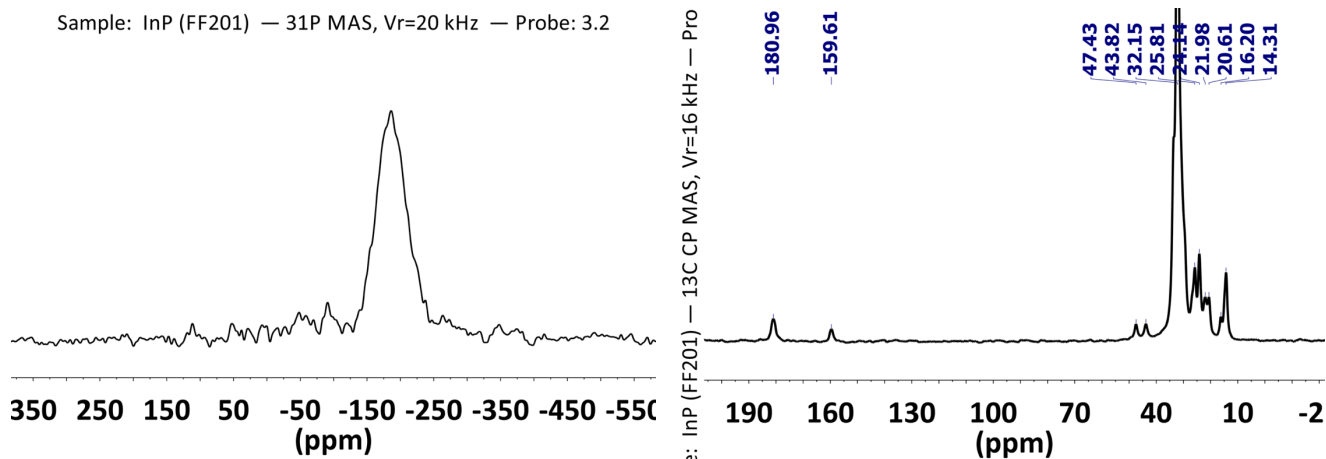


Figure. II. 50. Spectre RMN MAS ^{31}P et ^{13}C CP de la poudre lavée post réaction avec HFIP.

Ligands	Absorbance (nm)	Taille (nm)
4 PA	530	2.7 ± 0.5
4 PA + HFIP	580	3.1 ± 0.6
5PA	577	\emptyset

Tableau. II. 6. Longueur d'onde d'absorbance et taille des NPs d'InP synthétisées avec PA ou PA/HFIP

L'ajout d'un équivalent de HFIP dans la synthèse dite standard ($\text{In}(\text{Am})_3 + 0.5 \text{ PTMS} + 4\text{PA}$) permet de favoriser la croissance des NPs d'InP (**Tab. II. 6**). Cela entraîne un décalage dans le rouge de l'absorption (580 vs 540 nm).

Si l'on substitue HFIP par un équivalent d'acide palmitique supplémentaire dans les mêmes conditions, on observe un épaulement d'absorption avec une longueur d'onde similaire (577 nm). Cette épaulement semble élargit comparé à celui observé dans la synthèse avec HFIP.

L'ajout de HFIP, à la place d'acide palmitique supplémentaire (au-delà de 4PA), est une stratégie pour éviter la favorisation de l'acidolyse de PTMS, entraînant une augmentation de la polydispersité des NPs³.

II.D.2.2 Variation de la température de réaction

La synthèse de NPs d'InP avec HFIP vu précédemment ($\text{In}(\text{Am})_3$, 0.5 PTMS, 4PA, 16h), est reproduite en faisant varier la température de réaction.

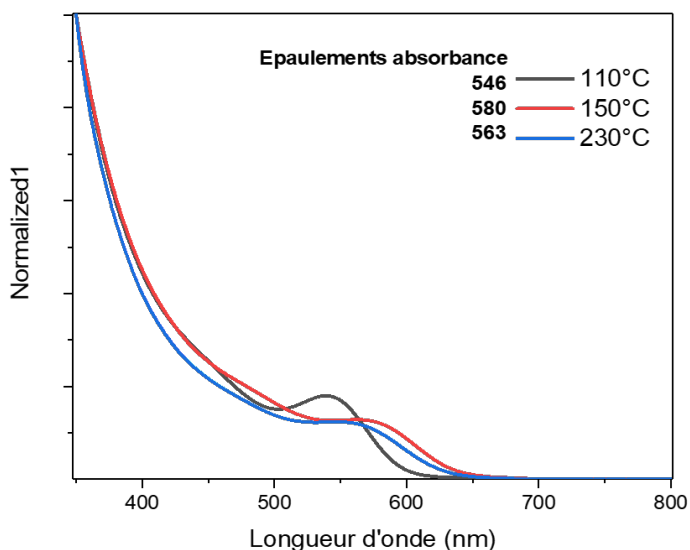


Figure. II. 51. Spectres d'absorption des NPs d'InP synthétisées en présence de HFIP à 110 ; 150 et 230°C.

Les spectres d'analyse UV-Vis du brut des réactions à 110 ; 150 et 230°C (**Fig. II. 51**) montrent des épaulements d'absorption respectivement à 546 ; 580 et 563 nm (**Fig. II. 51**).

L'augmentation de la température de réaction entraîne un décalage dans le rouge de la longueur d'onde d'absorption jusqu'à un maximum de 580 nm à 150°C. Pour la réaction à 230°C l'absorption se décale dans le bleu (563 nm).

Pour la suite de cette étude, la température de réaction sera conservée à 150°C car c'est celle qui permet d'atteindre la plus grande longueur d'onde d'absorption.

II.D.2.3 Variation des équivalents de HFIP

La synthèse avec HFIP est reproduite en augmentant le nombre d'équivalents de ce dernier.

Pour la réaction avec 2 HFIP la réaction entre le précurseur d'indium et PTMS entraîne la formation d'un produit dont la couleur à température ambiante passe du jaune à l'orange alors qu'avec 1 HFIP la solution reste jaune à TA.

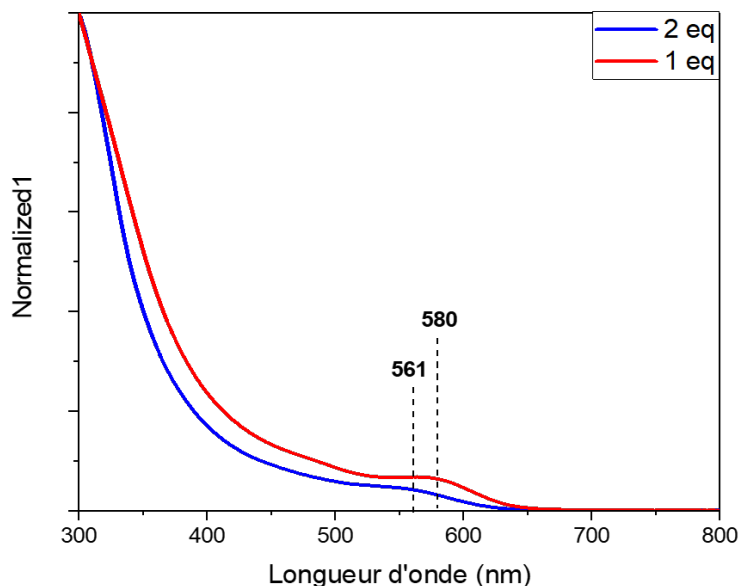


Figure. II. 52. Spectres d'absorption des NPs d'InP synthétisées en présence de 1 ou 2 HFIP

L'analyse UV-Visible de la solution finale (**Fig. II. 52**) montre un épaulement d'absorption large à 561 nm.

Si l'on compare à la réaction avec un équivalent d'HFIP, on observe un décalage dans le bleu (580 vs 561 nm) de l'épaulement d'absorption qui est moins défini.

L'augmentation de la quantité de composé HBD ne favorise pas la croissance des QDs sur un temps de réaction de 16h. La gêne stérique dû à l'augmentation des équivalents de HFIP en interaction sur la surface des QDs pourrait diminuer l'accès des composés impliqués dans la croissance.

Pour conclure, l'utilisation de HFIP dans la synthèse de NPs d'InP avec l'amidinate d'indium, a permis de favoriser la croissance des NPs en restant à basse température (150°C), avec un décalage dans le rouge de la longueur d'onde d'absorption de 50 nm, comparé à la synthèse sans HFIP. Cette augmentation est légèrement plus faible que la réaction avec HDA.HCl. Cependant contrairement à ce dernier, HFIP est un composé commercial et soluble à température ambiante. La variation des paramètres expérimentaux a montré qu'il y avait peu de possibilité d'optimisation du protocole de synthèse d'InP avec HFIP et l'amidinate d'indium.

II.E Synthèse de nanoparticules d'InP en présence de composé donneur de liaison hydrogène (HBD) et de palmitate d'indium

On a vu que l'utilisation de l'amidinate d'indium avec des liaisons indium-azote a permis de diminuer la température de réaction. Cette diminution s'explique par la formation d'un complexe de tetracarboxylate, ces derniers interagissant via des liaisons hydrogène avec un amidinium. Afin d'étendre ce principe aux carboxylates d'indium, nous avons étudié leur réaction avec PTMS en présence de composés donneur de liaison hydrogène utilisés précédemment.

Le carboxylate choisi est le palmitate d'indium afin d'avoir la même longueur de chaîne des carboxylates.

II.E.1 Synthèse des NPs d'InP avec HDA.HCl et In(palm)₃ synthétisé à partir du triméthylindium In(Me)₃

Les travaux de thèse de Léo Angelé ont démontré l'importance dans la synthèse de NPs d'InP de la pureté du carboxylate d'indium synthétisé in-situ pour obtenir des QDs avec une faible polydispersité¹⁸. Sans étape de purification, l'acide résiduel provenant de l'acétate d'indium ou de l'acide libre choisi (palmitique, myristique etc), entraîne la formation d'une multitude d'espèces de phosphine protonées qui ont alors chacune une réactivité propre.

La première méthode de synthèse utilisée pour obtenir le palmitate d'indium est à partir du triméthylindium.

II.E.1.1 Synthèse des NPs d'InP

Préparation In(Palm)₃ avec In(Me)₃

Sous atmosphère inerte 2,98PA et 1 In(Me)₃ sont mélangés dans du pentane et un solide blanc se forme. Le solide est lavé par de l'éther puis séché sous vide.

Protocole de synthèse des NPs

Dans la boîte à gants, 1 In(Palm)₃, 1 HDA.HCl et 0.5 PTMS sont mélangés dans du mésitylène. La solution est chauffée à 150°C (**Fig. II. 53**).

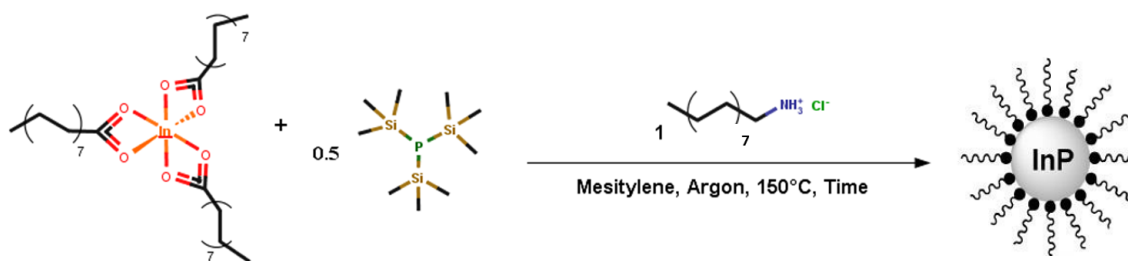


Figure. II. 53. Schéma réactionnel de la synthèse de NPs d'InP à partir de In(PA)₃ et de HDA.HCl.

Lors de la montée en température l'HDA.HCl n'est pas soluble à température ambiante. A 90°C la réaction entre le précurseur d'indium et PTMS entraîne un changement de couleur jaune avec une solubilisation totale des réactifs. La solution devient orange à 130°C puis rouge foncée après 2h et marron foncée après 16h.

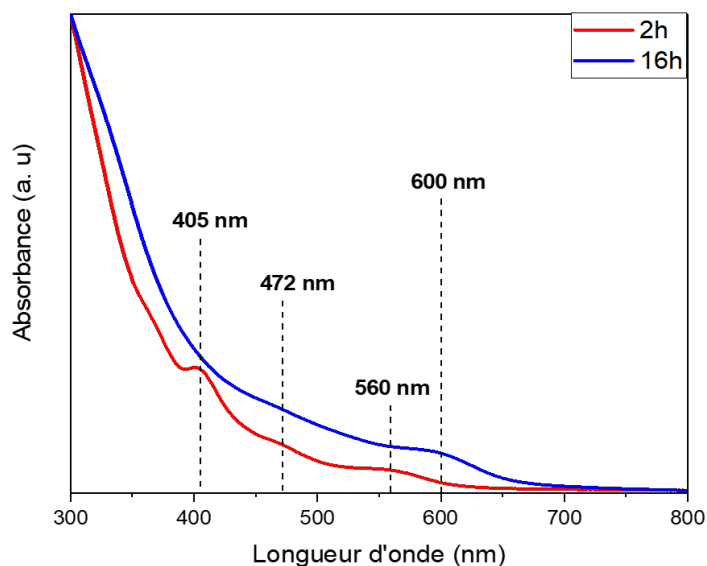


Figure. II. 54. Spectres d'absorption des NPs d'InP synthétisées en présence de In(PA)₃ et HDA.HCl avec un temps de réaction de 2h ou 16h.

L'analyse UV-Visible du brut de la réaction de 2h montre 3 épaulements d'absorption à 405, 472 et 560 nm (**Fig. II. 54**). L'épaulement à 405 nm est bien défini et pourrait être le signe d'une population de clusters. Sur le spectre d'absorption du brut de la réaction de 16h on observe un épaulement à 600 nm (**Fig. II. 37**). L'augmentation du temps de réaction entraîne la disparition de l'épaulement à 405 nm et le décalage dans le rouge de l'absorption (560 vs 600 nm). La croissance finale des particules n'est alors pas finie après 2h de réaction. Pour la suite le temps de réaction sera conservé à 16h.

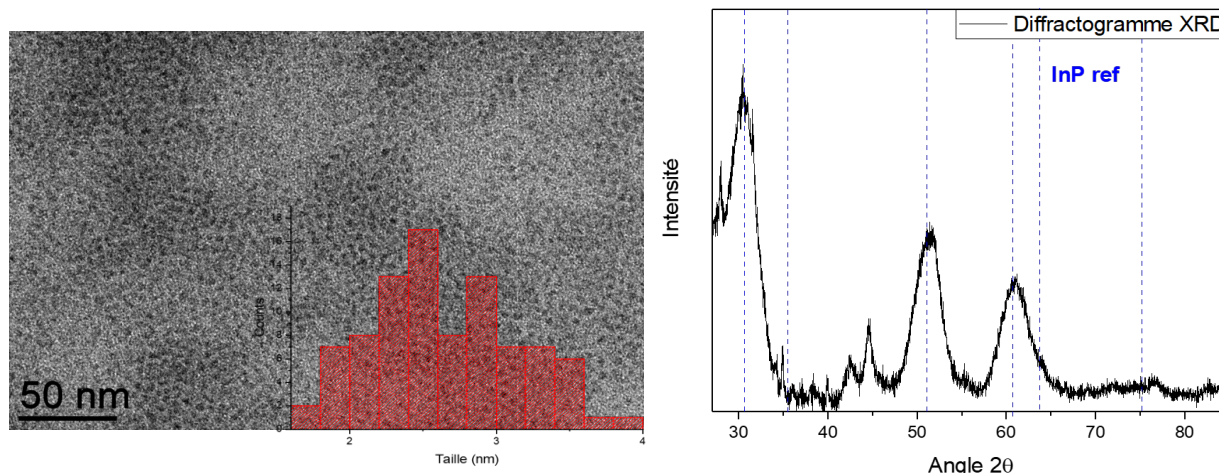


Figure. II. 55. Image TEM et diffractogramme des NPs d'InP synthétisées en présence de $\text{In}(\text{PA})_3$ et HDA.HCl .

Par TEM (**Fig. II. 55**), la solution lavée de la réaction de 16h montre des NPs mesurant 2.6 ± 0.5 nm (**Fig. II. 38**).

Le diffractogramme XRD des NPs lavées de la synthèse de 16h (**Fig. II. 55**) montre 3 pics correspondant aux angles des plans de l'InP (111), (220) et (311). Les pics à 38 et 45° sont attribués à des impuretés organiques.

Enrobage avec ZnS

Les cœurs d'InP formés en présence de palmitate d'indium et HDA.HCl sont enrobés avec du ZnS comme décrit à la section **II.D.1.1**. Le spectre d'absorption (**Fig. II. 56**) montre un épaulement à 618 nm (**Fig. II. 40**). Avec l'analyse de PL (**Fig. II. 56**) on observe un pic à 640 nm avec une largeur à mi-hauteur de 74 nm (**Fig. II. 40**). Le pic sur le spectre de photoluminescent n'est pas symétrique et la courbe ne revient pas à zéro vers la zone entre 700 et 800 nm ce qui signifie que la surface n'est pas complètement passivée.

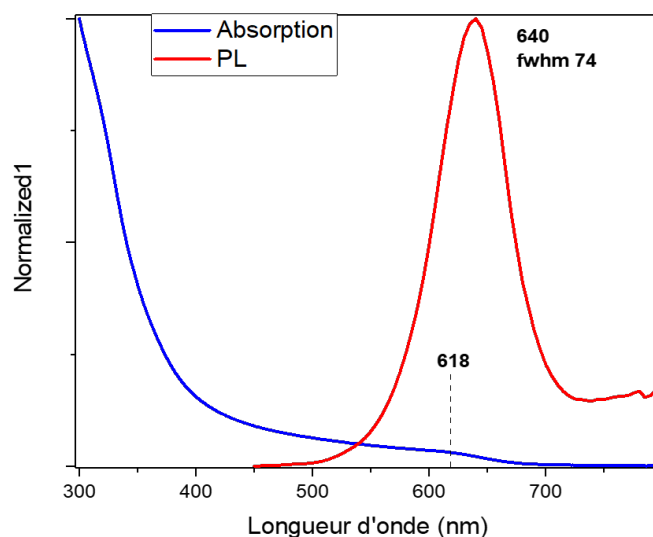


Figure. II. 56. Spectres d'absorption et de PL des NPs d'InP/ZnS dont les cœurs d'InP sont synthétisés à partir de $\text{In}(\text{PA})_3$ et HDA.HCl.

L'ajout de HDA.HCl dans le milieu réactionnel a permis de former des NPs d'InP à basse température (150°C) avec un carboxylate d'indium. L'utilisation comme précurseur du palmitate d'indium, synthétisé à partir de $\text{In}(\text{Me})_3$, pour former des NPs d'InP a été étudiée dans la thèse de Robert Swain avec ou sans la présence d'amidine libre⁹. Le spectre d'absorption de la synthèse à 150°C avec $\text{In}(\text{PA})_3$, 1 PA et 0.5PTMS montre un épaulement à 385 nm. L'ajout d'amidine permet d'obtenir des NPs avec une absorption à 505 nm, soit décalée dans le bleu comparé au seul ajout d'HDA.HCl comme ligand (600 nm). Malgré l'augmentation de la longueur d'absorption des QDs grâce à l'amidine/amidinium, l'HDA.HCl favorise davantage la croissance des NPs d'InP avec le palmitate d'indium (**Tab. II. 7**).

Ligands	Absorbance (nm)
1 HDA.HCl	600
1 amidine + 1PA	505
1 PA	385

Tableau. II. 7. Longueur d'onde d'absorbance en fonction des ligands présent dans la synthèse de NPs d'InP à partir de $\text{In}(\text{PA})_3$ et de HDA.HCl.

II.E.1.2 Variation des équivalents de HDA.HCl

La variation de la quantité de composé donneur de liaison hydrogène est étudiée dans la réaction de synthèse d'InP avec le palmitate d'indium.

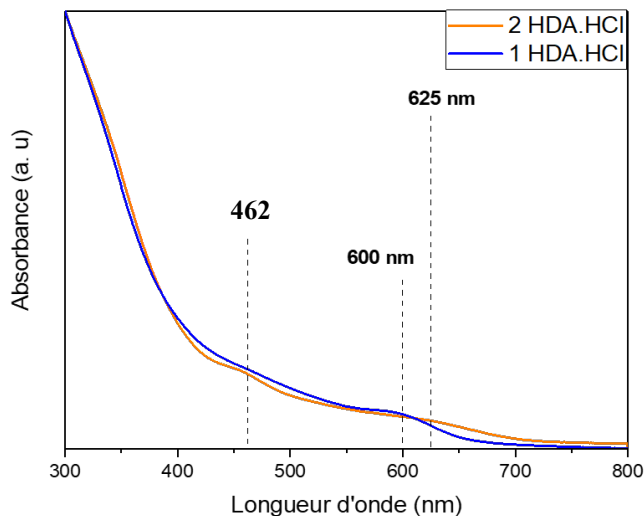


Figure. II. 57. Spectres d'absorption des NPs d'InP synthétisées en présence de $\text{In}(\text{PA})_3$ et 2 ou 1 HDA.HCl.

L'analyse UV-vis du brut de la réaction avec 2 HDA.HCl montre deux épaulements à 462 et 625 nm (**Fig. II. 57**). Comparé au spectre d'absorbance de la réaction avec 1 HDA.HCl on observe un décalage dans le bleu et une disparition de l'épaulement à 462 nm (**Fig. II. 57**). L'augmentation de la quantité de HDA.HCl entraîne la présence d'une deuxième population de composé absorbant à plus basse longueur d'onde et donc de plus petite taille. Cette population pourrait être le signe d'un gêne stérique causé par HDA.HCl plus importante diminuant l'accès à la surface des QDs et ainsi ralentissant leur croissance.

II.E.1.3 Variation de la température de réaction

En reprenant les conditions de synthèse vue précédemment (1 $\text{In}(\text{PA})_3$, 1 HDA.HCl, 0.5 PTMS, 16h), la température réactionnelle a été augmentée à 230°C. L'augmentation de la température est une des méthodes pour favoriser la croissance.

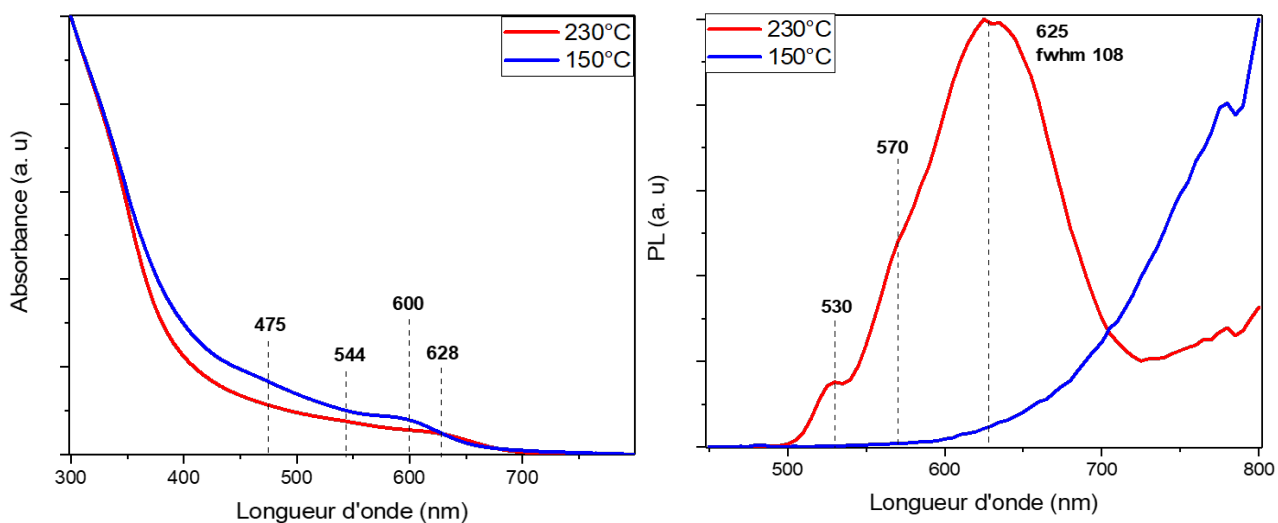


Figure. II. 58. Spectres d'absorption et de PL des NPs d'InP synthétisées en présence de $\text{In}(\text{PA})_3$ et HDA.HCl à 230 et 150°C.

L'analyse du spectre d'absorption du brut de la réaction à 230°C (**Fig. II. 58**) montre deux épaulements, un peu intense à 544 nm et un à 628 nm (Fig. II. 42). Sur le spectre de fluorescence (**Fig. II. 58**) on observe un pic non symétrique à 625 nm avec une largeur à mi-hauteur de 108 nm et plusieurs épaulements. La luminescence de ces particules pourrait provenir de la formation d'une couche d'oxyde due aux réactions secondaires ayant lieu à haute température de réaction⁶.

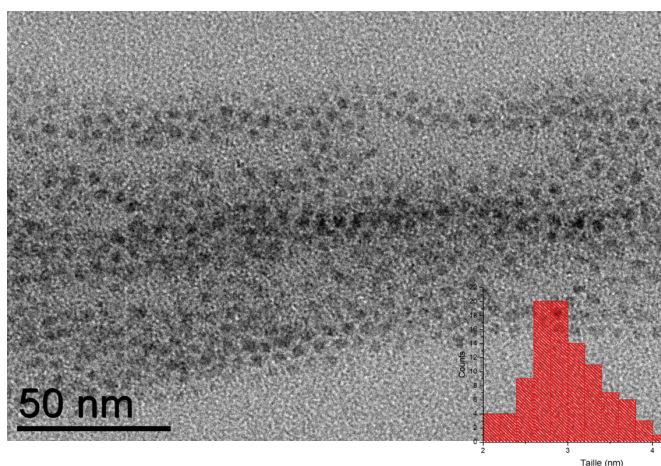


Figure. II. 59. Image TEM des NPs d'InP synthétisées en présence de $\text{In}(\text{PA})_3$ et HDA.HCl à 230°C.

Avec l'analyse par microscopie électronique à transmission des particules formées à 230°C on observe des NPs mesurant 3.0 ± 0.5 nm (**Fig. II. 59**). Les NPs obtenues sont plus grosses que celle formées à 150°C (2.6 ± 0.5 nm).

L'augmentation de la température de réaction a favorisé la croissance des NPs d'InP. Cependant il semblerait que les NPs se soit oxydées ce qui a permis leur luminescence.

II.E.1.4 Conclusion

L'ajout de l'HDA.HCl dans la synthèse avec le carboxylate d'indium a permis de former des NPs d'InP à basse température (150°C) avec le palmitate d'indium. HDA.HCl a démontré une capacité plus forte pour augmenter la croissance des NPs comparé à l'addition d'amidine. L'interaction de HDA.HCl avec un carboxyle par une liaison hydrogène semble être la raison de cette faible température de réaction. Le temps de réaction est cependant plus long (16h) que ceux observés dans la littérature (quelques minutes suffisent). Pour ces dernières, les températures de réaction nécessaires sont plus élevées (>230°C) (**Tab. II. 8**). Comparé à la littérature, l'addition de HDA.HCl avec un carboxylate d'indium entraine un fort décalage dans le rouge de la longueur d'onde d'absorbance. Pour atteindre une telle longueur d'onde avec les synthèses utilisant les carboxylates d'indium, il faut procéder à de multiples étapes de croissance par des injections de précurseurs.

Référence, précurseur indium et ligands	Température (°C)	Temps de réaction	Absorbance (nm)
In(PA) ₃ et 1 HDA.HCl	150	16h	600
¹ In(PA) ₃	260	40 min	500
³ In(PA) ₃ purifié	305	10 min	475
¹⁹ In(PA) ₃	300	30 min	550
²⁰ In(MA) ₃	270	5 min	550

Tableau. II. 8. Longueur d'onde d'absorption en fonction du schéma réactionnel : précurseur d'indium, ligands, température et temps de réaction.

II.E.2 In(Palm)₃ synthétisé in situ

Nous avons étudié, au paragraphe précédent, l'effet des composés HBD sur les réactions de synthèses d'InP avec le palmitate d'indium synthétisé à partir de In(Me)₃. Afin d'être comparable avec les données de la littérature, In(Palm)₃ est maintenant synthétisé in situ à partir d'acétate

d'indium et d'acide palmitique. Les travaux de Angelé et al ont démontré que cette méthode de synthèse entraîne la présence d'acide résiduel. Ces acides vont entraîner une réaction d'acidolyse non contrôlée de PTMS, augmentant la distribution de taille des NPs, et permettre de diminuer la température de nucléation³.

II.E.2.1 Variation du donneur de liaison hydrogène

Précédemment l'ajout de HDA.HCl ou HFIP, qui sont des ligands donneurs de liaison hydrogène, a permis de favoriser la croissance des nanoparticules dans la synthèse de QDs d'InP avec l'amidinate d'indium et In(palm)₃. L'ajout de ces composés HBD est étudié ici dans une synthèse « typique » de la littérature¹, mais sans injection à chaud du précurseur phosphoré (PTMS) et à basse température (150°C). Le HBD est alors additionné au mélange réactionnel avant la montée en température.

Protocole de synthèse des NPs d'InP

Dans la boîte à gants, In(OAc)₃ et 3PA sont mélangés dans du mésitylène. La solution est chauffée à 120°C sous vide pendant 1h. On observe la formation d'un liquide visqueux trouble à chaud qui prend la forme d'un solide blanc à TA. HDA.HCl ou HFIP et 0.5 PTMS sont ajoutés au milieu réactionnel avec du mésitylène à TA (**Fig. II. 60**). La solution est chauffée à 150°C pendant 16h.

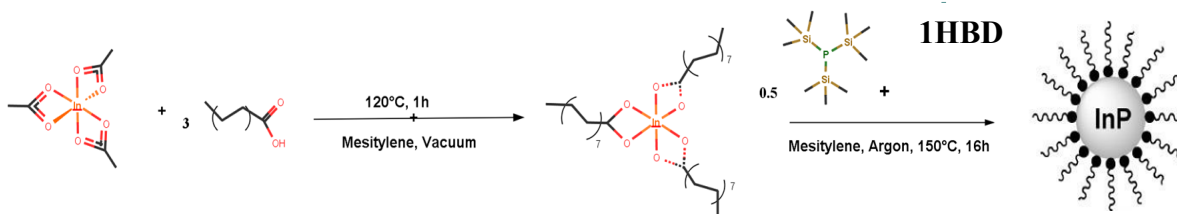


Figure. II. 60. Schéma réactionnel de la synthèse de NPs d'InP à partir de In(PA)₃ formé in-situ et HFIP.

Observations expérimentales lors des synthèses

Après l'ajout de HDA.HCl et de PTMS

Lors du mélange des réactifs à température ambiante, la réaction entre le précurseur d'indium et PTMS forme un produit colorant la solution en jaune. HDA.HCl est solubilisé à 60°C et la croissance du produit formé est alors observable avec une solution orange à cette température. La solution est rouge à 150°C et rouge foncé en fin de réaction.

Après ajout de HFIP et de PTMS

Lors du mélange des réactifs à température ambiante, la réaction du précurseur d'indium avec PTMS entraîne l'observation d'une solution jaune puis la croissance du produit se poursuit à TA avec une solution orange après 5 min. Tous les réactifs sont solubilisés à TA. A 100°C la solution devient rouge et noire rougeâtre à 150°C.

Les observations expérimentales mettent en évidence l'augmentation de la vitesse de décomposition du précurseur d'indium et ainsi de sa réactivité avec l'ajout de HFIP comparé à HDA.HCl. Cette augmentation pourrait être en lien avec la solubilité tardive de HDA.HCl comparé à HFIP (60°C vs TA).

Caractérisations

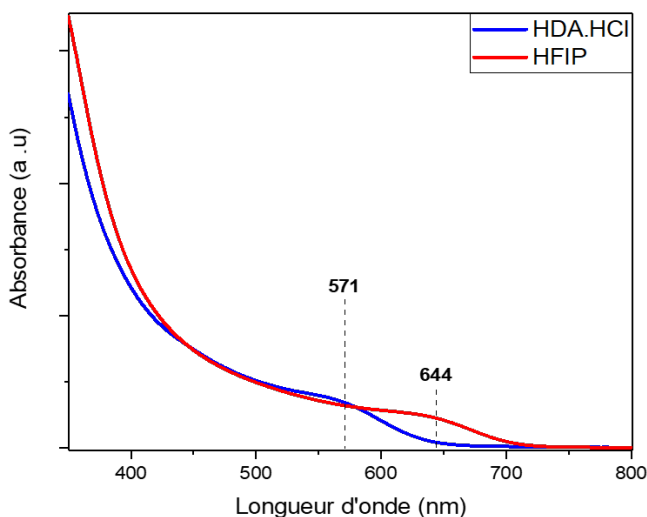


Figure. II. 61. Spectres d'absorption et de PL des NPs d'InP synthétisées en présence de HDA.HCl ou HFIP.

L'analyse UV-vis de la solution en fin de réaction avec l'HDA.HCl montre un épaulement à 571 nm (**Fig. II. 61**).

Pour la réaction avec le HFIP on observe sur le spectre d'absorption un épaulement à 644 nm (**Fig. II. 61**). L'analyse de la photoluminescence montre un pic très bruité à 690 nm qui pourrait être la luminescence des cœurs d'InP.

L'ajout d'un composé HBD permet de diminuer la température de réaction (150°C vs > 250°C) en augmentant les longueurs d'onde d'absorption comparé aux réactions dans la littérature (571 et 644 vs 500-550 nm). L'obtention de telle longueur d'onde n'est alors possible qu'en procédant par

des étapes de croissance (ajout de précurseur de phosphore et d'indium)^{1,21} ou par formation de tétraèdre rendu possible par des synthèses utilisant l'aminophosphine^{22,23} ou plus récemment par l'injection d'ammine avec les carboxylate d'indium²⁴.

Pour la suite de cette étude, HFIP sera conservé comme donneur de liaison hydrogène en raison de la longueur d'onde plus élevée d'absorption de la solution finale obtenue (644 vs 571 nm).

Caractérisations fines de la réaction avec HFIP à 150°C

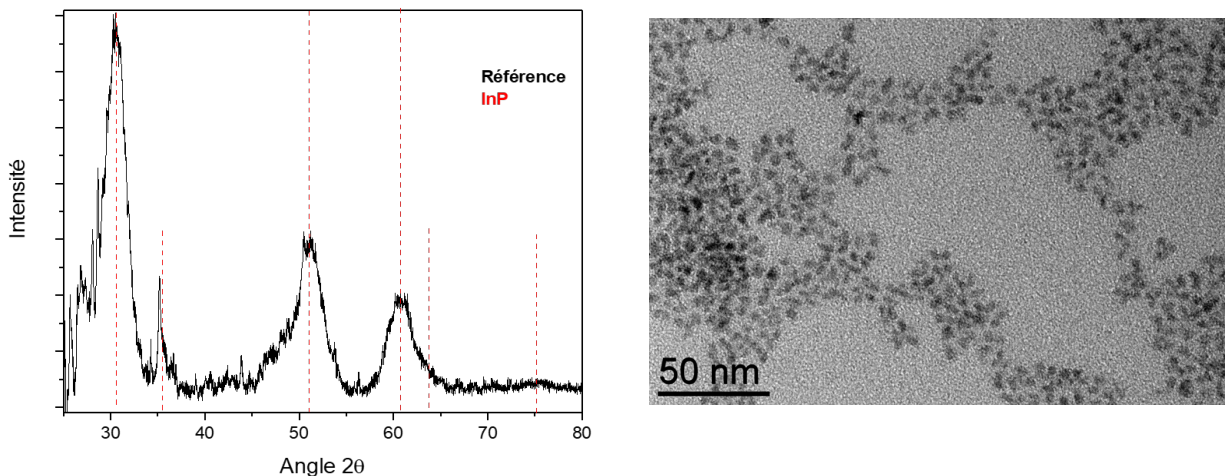


Figure. II. 62. Diffractogramme et image TEM des NPs d'InP synthétisées en présence de HFIP

L'analyse en microscopie électronique à transmission (**Fig. II. 62**) des particules lavées permet de déterminer la taille des NPs d'InP mesurant alors $4,5 \pm 0,5$ nm. Le diffractogramme de la poudre obtenue après lavage de la solution finale de la réaction avec HFIP (**Fig. II. 62**) montre 4 pics aux angles caractéristiques des plans cristallographiques de l'InP (111), (200), (220) et (311). On observe également des pics fins qui sont le signe d'impuretés organiques.

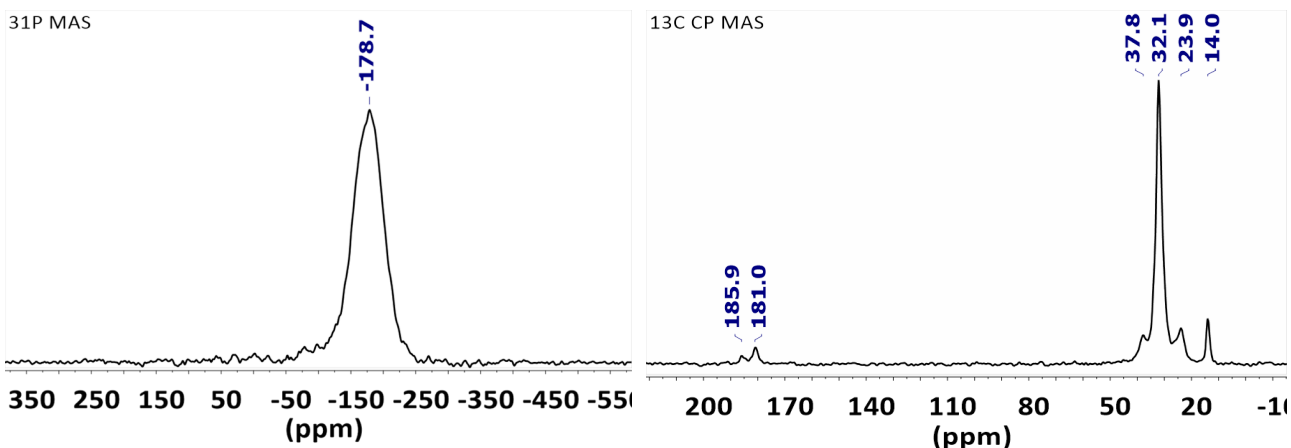


Figure. II. 63. Spectres RMN MAS ^{31}P et ^{13}C CP des NPs d'InP synthétisées avec HFIP

L'analyse par RMN du solide de la poudre obtenue après lavage de la solution, permet de déterminer le pourcentage d'oxydation ainsi que l'environnement chimique de la surface des NPs. Avec l'analyse du spectre RMN ^{31}P on observe un pic à -179 ppm caractéristique de l'InP (**Fig. II. 63**). Les signaux correspondant à des atomes de phosphore oxydés sont situés entre 50 et 0 ppm. L'absence de résonances dans cette zone montre que les particules ne sont pas oxydées. Par RMN ^{13}C CP (**Fig. II. 63**) on observe deux pics attribués à des C=O correspondant à deux types de carboxylates (186 et 181 ppm) palmitate et acétate (180 ppm pour $\text{In}(\text{OAc})_3$ pur). La présence d'acétate encore dans le milieu réactionnel vient souligner le problème d'acide résiduel dans la synthèse avec du palmitate d'indium généré in situ³. Enfin par RMN MAS ^{19}F on n'observe pas de pic. Comparé au mécanisme étudié avec l'amidinate d'indium, PTMS et PA, l'hexafluoroisopropanol ne semble pas rester à la surface des NPs d'InP au contraire de l'amidine/amidinium.

Enrobage avec le ZnS des NPs d'InP obtenues avec le HFIP

Les cœurs d'InP formés en présence de HFIP sont enrobés avec du ZnS (**Fig. II. 64**) comme décrit à la section II.D.1.1.

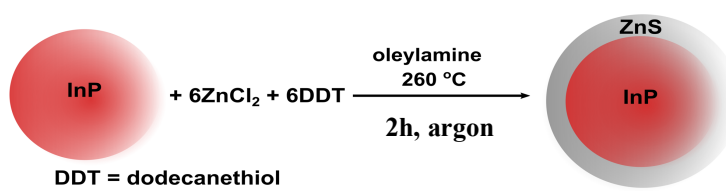


Figure. II. 64. Schéma réactionnel de la synthèse d'enrobage des NPs d'InP par ZnS.

Le spectre d'absorption du brut de fin de réaction montre un épaulement à 663 nm (**Fig. II. 65**). Sur le spectre de PL on observe un pic à 695 nm avec une largeur à mi-hauteur de 74 nm (Fig. II. 47). La solution est luminescente rouge sous une lampe UV (**Fig. II. 65**). Avec le spectre d'excitation on observe un épaulement à 665 nm qui correspond au maximum d'absorption (663 nm) déterminé par l'analyse UV-visible.

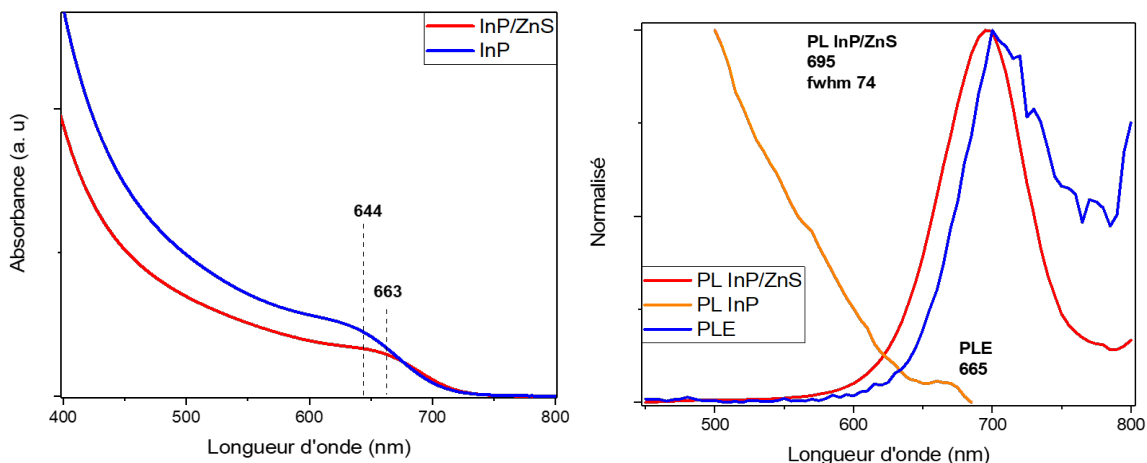


Figure. II. 65. Spectre d'absorption et de PL des NPs d'InP/ZnS dont les cœur d'InP sont formées en présence de HFIP

Les valeurs du maximum d'émission et de largeur à mi-hauteur du pic d'émission obtenus avec les NPs d'InP/ZnS sont parmi les meilleurs résultats observés dans la littérature²³⁻²⁷ et comparables aux particules obtenues après 6 étapes de croissances à partir d'amidinate d'indium. Obtenir ces propriétés optiques avec une réaction en une étape à 150°C est donc un résultat remarquable.

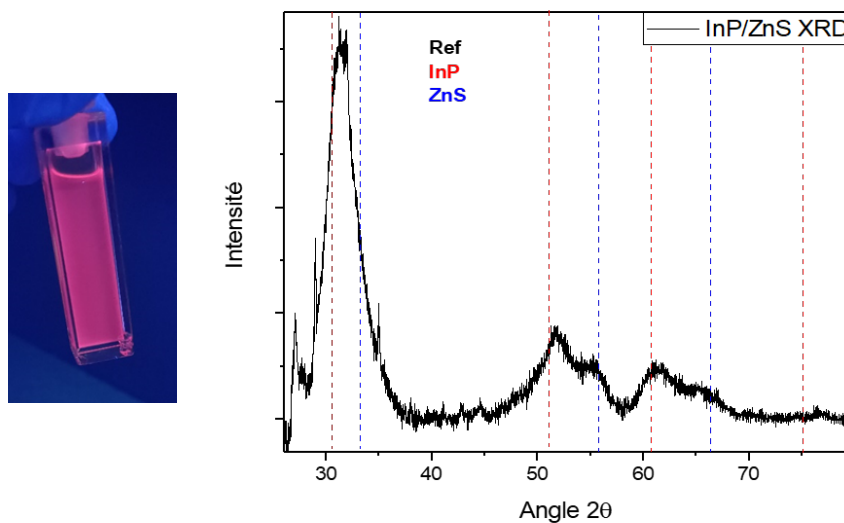


Figure. II. 66. Photographie de la solution irradiée sous lumière UV et diffractogramme des NPs d'InP/ZnS dont les cœurs sont formés en présence de HFIP.

Sur le diffractogramme de l'analyse XRD (**Fig. II. 66**) on observe un pic intense entre les valeurs des angles correspondant aux plans les plus intenses (111) de l'InP et du ZnS. On observe deux pics pour le plan (220) et deux pics pour le plan (311). Ces pics sont décalés par rapport aux références des angles des plans l'InP et du ZnS. Le mésappariement des réseaux d'InP et de ZnS engendre des tensions à l'interface²⁸. Cette tension déforme les réseaux des deux hétérostructures ce qui entraîne la mitigation (moyennement) des angles des pics de diffraction. InP et ZnS apparaissent alors sous la forme d'un seul pic pour chaque plan cristallin. Ici étonnement la mitigation n'engendre pas de pic unique pour les plans (220) et (311). Cela pourrait s'expliquer par la formation de NPs de ZnS en parallèle de la formation d'InP/ZnS. Comme cela n'a jamais été observé dans la littérature, des investigations plus poussées seront nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

II.E.2.2 Variation de la température de réaction

L'effet de la variation de la température de réaction est étudié dans la synthèse de NPs d'InP avec HFIP.

Après la synthèse du palmitate d'indium, PTMS et HFIP sont ajoutés au milieu réactionnel et la solution est portée à 230°C au lieu de 150°C précédemment.

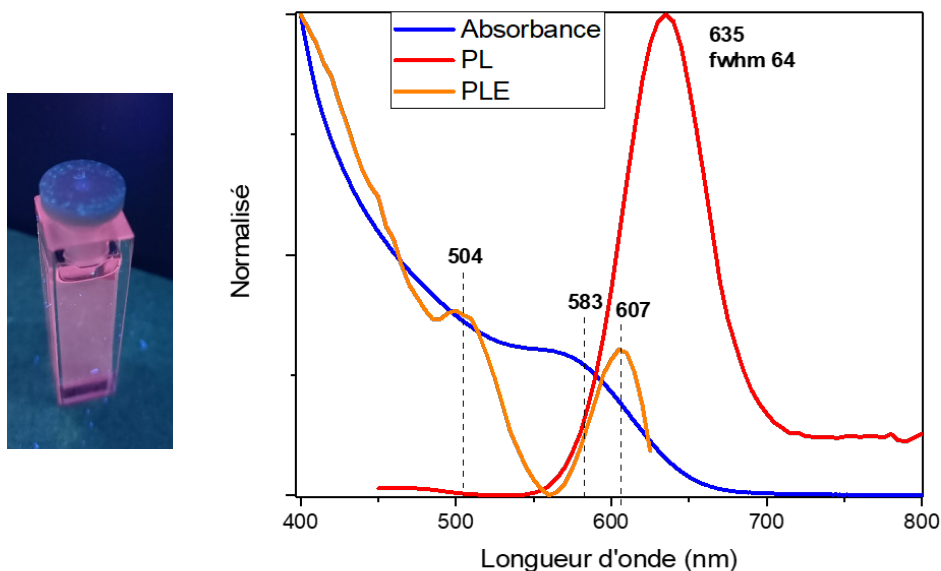


Figure. II. 67. Photographie de la solution irradiée sous lumière UV et spectres d'absorption et d'émission des NPs d'InP/ZnS dont les cœurs sont formés en présence de HFIP à 230°C.

L'analyse UV-Vis du brut de fin de réaction montre un épaulement d'absorption à 583 nm (**Fig. II. 67**). Avec l'analyse de la PL on observe un pic à 635 nm qui a une largeur à mi-hauteur de 64 nm (**Fig. II. 67**). Le pic de PL n'est pas symétrique et un plateau est observé de 700 à 800 nm signe d'une surface pas complètement passivée. La solution est luminescente rose sous une lampe UV.

Dans la littérature l'utilisation de composé fluoré avec les QDs d'InP est étudiée avec l'addition de HF post synthèse des NPs qui permet alors de retirer l'oxyde de surface et de passiver les défauts de surface. Ce traitement permet d'obtenir une émission des cœurs d'InP. Le HF peut être ajouté directement^{1,2} ou générer in-situ par l'addition de fluorure de benzyle²⁹ ou de fluorure de zinc³⁰. La luminescence des NPs d'InP sans enrobage obtenues avec HFIP pourrait alors provenir de la passivation de surface par une couche d'oxyde ou des ligands.

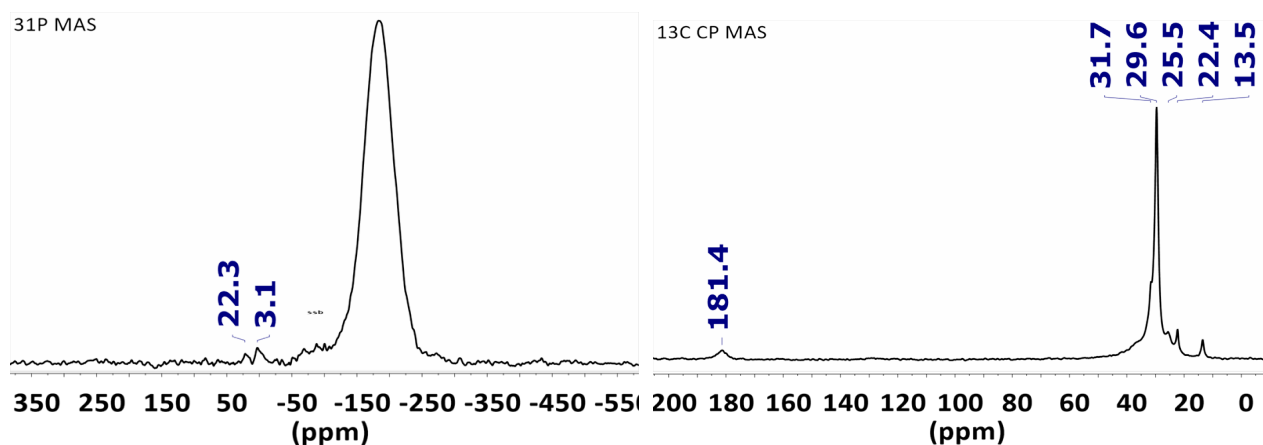


Figure. II. 68. Spectres RMN MAS ^{31}P et ^{13}C CP des NPs d'InP synthétisées avec HFIP à 230°C.

L'analyse par RMN MAS est effectuée sur les NPs d'InP, synthétisées avec HFIP à 230°C, lavées. Par RMN MAS ^{31}P (**Fig. II. 68**) on observe un pic à 184 ppm caractéristique de l'InP et deux pics peu intenses à 22 et 3 ppm qui correspondent respectivement à des groupements InPO^{3-} et InPO^{4-} . La quantification par intégration permet de calculer un taux d'oxydation des particules inférieur à 2%. Sur le spectre RMN MAS ^{13}C CP on observe un pic à 181 ppm attribué aux palmitates coordonnés en surface (**Fig. II. 68**).

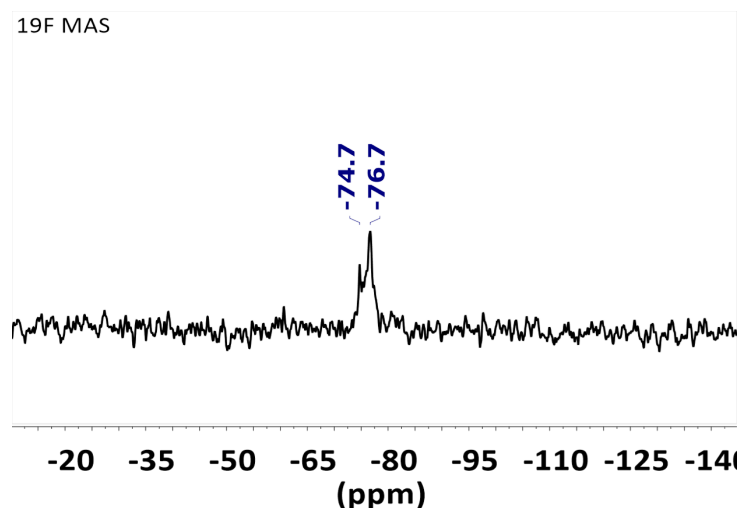
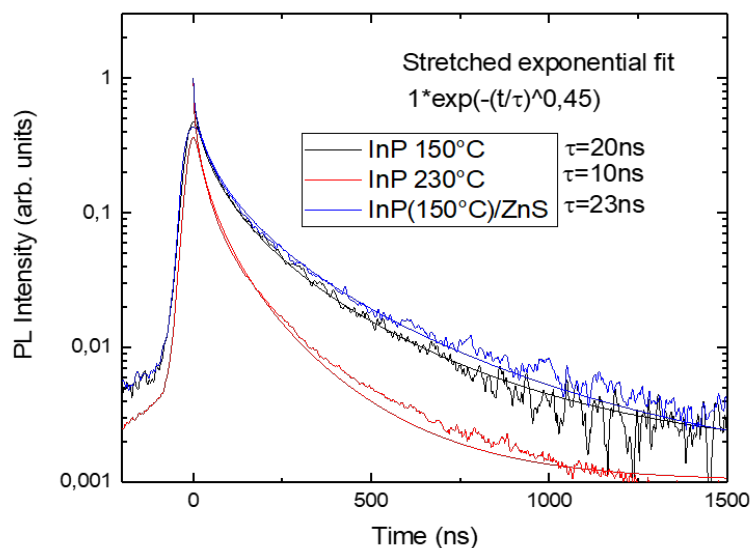


Figure. II. 69. Spectres RMN MAS ^{19}F des NPs d'InP synthétisées avec HFIP à 230°C.

Le spectre RMN MAS ^{19}F montre 2 pics à -74.7 et -75.7 ppm (**Fig. II. 69**). Le HFIP pur résonne à -88ppm³¹. Il est difficile d'attribuer ces deux espèces qui seraient potentiellement coordonnée à



la surface des QDs. Cela expliquerait la passivation de surface par le fluor qui proviendrait de la coordination ou de la décomposition du HFIP (libérant de nouvelles espèces fluorées).

Figure. II. 70. Spectre de TRPL des NPs d'InP synthétisées avec HFIP à 150 et 230°C et InP/ZnS dont les cœurs d'InP sont synthétisées en présence de HFIP à 150°C.

Afin de comprendre l'origine de la luminescence des cœurs d'InP des analyses de TRPL (photoluminescence résolue dans le temps) ont été effectuées (**Fig. II. 70**). Cette analyse permet de mesurer le temps de vie de l'exciton et ainsi de donner des indications sur la dynamique de l'état excité de l'espèce. Des informations sur l'environnement chimique de l'espèce ou le type

d'état électronique responsable de la désexcitation de l'électron (défauts électroniques, bande interdite du semiconducteur etc), peuvent être obtenues.

L'analyse est effectuée sur 3 solutions. Deux de NPs d'InP synthétisées avec HFIP à 150 et 230°C. Et la dernière de NPs d'InP/ZnS obtenues après enrobage de la réaction de synthèse de NPs d'InP avec HFIP à 150°C.

Pour les trois échantillons, les formules extraites des trois courbes obtenues ($1 * \exp(-t/\tau)^{0.45}$) sont des mono-exponentielles. Les excitons formés proviennent alors d'un même environnement / état.

Le temps de désexcitation de l'électron ne varie pas significativement entre les cœurs d'InP formés à 150°C et l'enrobage.

Pour les cœurs d'InP formés à 230°C le temps de désexcitation de l'électron (20 ns) est deux fois plus long ceux formés à 150°C (10 ns).

Selon les mesures de TRPL de la littérature pour les QDs d'InP, il est difficile de conclure avec ces résultats sur l'origine de l'exciton. Néanmoins il semble que les NPs d'InP synthétisées avec HFIP possèdent un seul chemin de recombinaison, qui reste alors à déterminer.

II.E.2.3 Variation du solvant de réaction

Le changement du solvant de réaction est effectué pour s'assurer du maintien de la concentration des réactifs durant la synthèse du palmitate d'indium. Le mésitylène qui a une température d'ébullition de 165°C est substitué par le squalane, un alcane ramifié à longue chaîne avec une température d'ébullition de 421°C. Lors de la synthèse du palmitate d'indium, le squalane ne s'évapore pas sous vide à 120°C. La synthèse des NPs d'InP à 150°C avec la HFIP est alors reproduite.

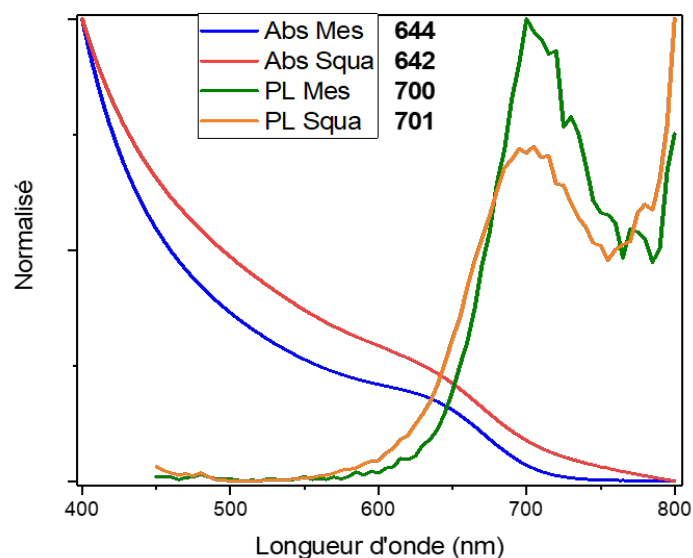


Figure. II. 71. Spectres d'absorption et d'émission des NPs d'InP/ZnS dont les cœurs sont formés en présence de HFIP dans le mésitylène ou la squalane.

L'analyse des propriétés optiques de la réaction avec le squalane montre un épaulement en absorption à 642 nm et en PL un pic bruité à 701 nm (**Fig. II. 71**). Si l'on compare ces propriétés avec la réaction dans le mésitylène (**Fig. II. 71**) il n'y a pas de différence significative pour les longueurs d'absorption (644 vs 642 nm) et de photoluminescence (700 vs 701 nm).

La variation du solvant, afin d'améliorer la reproductibilité de synthèse du palmitate d'indium n'a pas entraîné une variation des propriétés optiques obtenues.

II.E.2.4 Conclusion

L'utilisation de HFIP dans la synthèse de NPs d'InP avec du palmitate d'indium formé à partir de l'acétate d'indium a permis une augmentation de la taille des particules malgré la faible température de réaction utilisée (150°C vs >230°C dans la littérature). On approche par cette méthode la zone de l'infrarouge en photoluminescence.

Le deuxième résultat remarquable de l'utilisation du HFIP dans la synthèse de NPs d'InP est l'observation de propriété de luminescence des cœurs d'InP pour la réaction à 230°C. On obtient alors un pic de luminescence qui montre très peu de défaut de surface. De plus il y a un taux d'oxydation inférieur à 2% malgré une température de réaction de 230°C.

Il est difficile, que ce soit dans la littérature³ ou dans nos réactions de contrôler la pureté de la synthèse du palmitate. Cela laisse de nombreuses questions sur les effets des différents réactifs

dans la synthèse de NCs d'InP. Cependant la reproductibilité de ces résultats nous montre que ce ne sont pas des artefacts et qu'une étude plus approfondie de ces synthèses avec HFIP serait à mener afin de comprendre d'où peut provenir ces propriétés optiques.

Conclusion

La synthèse de NPs d'InP à partir de carboxylate d'indium est une des deux voies de synthèse les plus utilisées dans la littérature. Cette famille de précurseurs d'indium pose de nombreux challenges à résoudre. Tout d'abord, sa réactivité faible oblige de travailler à haute température (>230°C). De plus, cette réactivité est très différente de celle du précurseur de phosphore associé (PTMS). Il est alors difficile de contrôler les tailles des NPs d'InP et en particulier de favoriser leur croissance. De plus, en raison des températures de réaction élevées, les NPs peuvent être oxydées en raison de réactions secondaires, ce qui inhibe leur croissance.

Pour faire face à ces défis, nous avons substitué les carboxylates d'indium par l'amidinate d'indium. A partir de ce précurseur, les synthèses de NPs d'InP ont pu être réalisées en conditions douces (150°C) et de ce fait, l'oxydation de surface systématiquement observée pour les températures de réaction supérieures à 230 °C a pu être évitée. Il est important de souligner que cette modification se fait sans nuire aux propriétés optiques obtenues.

L'étude du mécanisme réactionnel a permis d'isoler, à température ambiante, un complexe anionique de tétracarboxylate d'indium en interaction par une liaison hydrogène à un cation amidinium. Cette liaison hydrogène affaiblit les liaisons In-O du complexe favorisant ainsi la décomposition de ce dernier à basse température. Des études RMN ont démontré que cette interaction perdurait pendant la synthèse des QDs qui, eux aussi, conservaient des ions amidinium à leur surface.

Afin de renforcer et d'étudier l'impact de cet effet, deux composés donneurs de liaison hydrogène ont été sélectionnés pour être ajoutés à la réaction avec l'amidinate d'indium. L'ajout de HDA.HCl ou HFIP a ainsi permis d'augmenter les tailles des NPs tout en utilisant une température de réaction beaucoup plus basse (150°C vs. 250°C classiquement) et d'obtenir des QDs présentant des longueurs d'onde d'absorption et d'émission significativement plus élevées que dans la littérature (590 nm vs 500 nm avec les carboxylates) moyennant des temps de réaction plus élevés (16h). Cette stratégie n'est pas limitée à l'utilisation du mélange d'amidinate d'indium et d'acide palmitique (conduisant à un tétracarboxylate d'indium) puisqu'elle s'est également révélée pertinente et versatile avec la possibilité d'utiliser des précurseurs commerciaux comme

l'amidinate d'indium (en présence d'amine) ou les carboxylates d'indium (palmitate d'indium). Ainsi, des QDs émettant dans le vert (530 nm), et dans le rouge (635nm) ont pu être obtenus à partir de réactions en présence HDA.HCl. Si ces longueurs d'onde d'émission sont intéressantes pour les dispositifs d'affichage, les largeurs spectrales ainsi que l'enrobage demeurent toutefois à optimiser.

L'ajout dans le milieu réactionnel de composés capable de former des liaisons hydrogène avec les carboxylates d'indium, sous forme de réactifs ou formé in-situ à TA, a permis de favoriser la croissance. Ainsi des NPs dont les tailles permettent d'atteindre des longueurs d'onde d'absorption et d'émission élevées (640 et 695 nm d'émission) ont été formées. Contrairement à la littérature ces longueurs d'onde sont obtenues sans protocoles de synthèse complexe (multiple injection, purification de précurseur), ni température de réaction élevé.

Références

- (1) Won, Y.-H.; Cho, O.; Kim, T.; Chung, D.-Y.; Kim, T.; Chung, H.; Jang, H.; Lee, J.; Kim, D.; Jang, E. Highly Efficient and Stable InP/ZnSe/ZnS Quantum Dot Light-Emitting Diodes. *Nature* **2019**, *575* (7784), 634–638. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1771-5>.
- (2) Gary, D. C.; Cossairt, B. M. Role of Acid in Precursor Conversion During InP Quantum Dot Synthesis. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (12), 2463–2469. <https://doi.org/10.1021/cm401289j>.
- (3) Angelé, L.; Dreyfuss, S.; Dubertret, B.; Mézailles, N. Synthesis of Monodisperse InP Quantum Dots: Use of an Acid-Free Indium Carboxylate Precursor. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (4), 2271–2278. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03117>.
- (4) Cossairt, B. M. Shining Light on Indium Phosphide Quantum Dots: Understanding the Interplay among Precursor Conversion, Nucleation, and Growth. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (20), 7181–7189. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03408>.
- (5) Cros-Gagneux, A.; Delpech, F.; Nayral, C.; Cornejo, A.; Coppel, Y.; Chaudret, B. Surface Chemistry of InP Quantum Dots: A Comprehensive Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (51), 18147–18157. <https://doi.org/10.1021/ja104673y>.
- (6) Baquero, E. A.; Virieux, H.; Swain, R. A.; Gillet, A.; Cros-Gagneux, A.; Coppel, Y.; Chaudret, B.; Nayral, C.; Delpech, F. Synthesis of Oxide-Free InP Quantum Dots: Surface Control and H₂-Assisted Growth. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (22), 9623–9627. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04069>.
- (7) Virieux, H. Nanocristaux Luminescents de Phosphures d'indium et de Zinc : Synthèse, Enrobage et Caractérisation. These de doctorat, Toulouse, INSA, 2013. <https://www.theses.fr/2013ISAT0030> (accessed 2023-01-09).
- (8) Alivisatos, A. P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Science* **1996**, *271* (5251), 933–937. <https://doi.org/10.1126/science.271.5251.933>.
- (9) Robert A. Indium Phosphide and Zinc Phosphide Nanocrystals: A Comprehensive Study of Synthesis, Surface Chemistry, and Optical Properties, 2019. <https://doctorat.univ-toulouse.fr/script/detailSout.pl?mat=81437> (accessed 2022-11-14).
- (10) Gary, D. C.; Flowers, S. E.; Kaminsky, W.; Petrone, A.; Li, X.; Cossairt, B. M. Single-Crystal and Electronic Structure of a 1.3 Nm Indium Phosphide Nanocluster. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (5), 1510–1513. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13214>.
- (11) Zhao, Q.; Kulik, H. J. Electronic Structure Origins of Surface-Dependent Growth in III–V Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (20), 7154–7165. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03125>.
- (12) 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>.
- (13) Ritchhart, A.; Cossairt, B. M. Templated Growth of InP Nanocrystals with a Polytwistane Structure. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (7), 1908–1912. <https://doi.org/10.1002/anie.201711539>.
- (14) *Two-Step Nucleation and Growth of InP Quantum Dots via Magic-Sized Cluster Intermediates | Chemistry of Materials*. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.5b00286> (accessed 2022-11-07).
- (15) Jang, E.; Kim, Y.; Won, Y.-H.; Jang, H.; Choi, S.-M. Environmentally Friendly InP-Based Quantum Dots for Efficient Wide Color Gamut Displays. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (4), 1316–1327. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.9b02851>.
- (16) *Bright and Uniform Green Light Emitting InP/ZnSe/ZnS Quantum Dots for Wide Color Gamut Displays | ACS Applied Nano Materials*. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsanm.8b02063> (accessed 2023-01-01).

- (17) Colomer, I.; Chamberlain, A. E. R.; Haughey, M. B.; Donohoe, T. J. Hexafluoroisopropanol as a Highly Versatile Solvent. *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1* (11), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41570-017-0088>.
- (18) Angele-pautric, L. Synthèse de Nanocristaux Luminescents de Phosphure d'indium. These en préparation, Toulouse 3, 2017. <https://www.theses.fr/s294179> (accessed 2022-11-14).
- (19) Battaglia, D.; Peng, X. Formation of High Quality InP and InAs Nanocrystals in a Noncoordinating Solvent. *Nano Lett.* **2002**, *2* (9), 1027–1030. <https://doi.org/10.1021/nl025687v>.
- (20) Li, Y.; Hou, X.; Dai, X.; Yao, Z.; Lv, L.; Jin, Y.; Peng, X. Stoichiometry-Controlled InP-Based Quantum Dots: Synthesis, Photoluminescence, and Electroluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (16), 6448–6452. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b12908>.
- (21) Li, Y.; Hou, X.; Shen, Y.; Dai, N.; Peng, X. Tuning the Reactivity of Indium Alkanoates by Tertiary Organophosphines for the Synthesis of Indium-Based Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2021**, *33* (23), 9348–9356. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03219>.
- (22) Kim, K.; Yoo, D.; Choi, H.; Tamang, S.; Ko, J.-H.; Kim, S.; Kim, Y.-H.; Jeong, S. Halide–Amine Co-Passivated Indium Phosphide Colloidal Quantum Dots in Tetrahedral Shape. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (11), 3714–3718. <https://doi.org/10.1002/anie.201600289>.
- (23) Kim, Y.; Choi, H.; Lee, Y.; Koh, W.; Cho, E.; Kim, T.; Kim, H.; Kim, Y.-H.; Jeong, H. Y.; Jeong, S. Tailored Growth of Single-Crystalline InP Tetrapods. *Nat. Commun.* **2021**, *12* (1), 4454. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24765-7>.
- (24) Zhao, T.; Zhao, Q.; Lee, J.; Yang, S.; Wang, H.; Chuang, M.-Y.; He, Y.; Thompson, S. M.; Liu, G.; Oh, N.; Murray, C. B.; Kagan, C. R. Engineering the Surface Chemistry of Colloidal InP Quantum Dots for Charge Transport. *Chem. Mater.* **2022**, *34* (18), 8306–8315. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c01840>.
- (25) Yang, X.; Zhao, D.; Leck, K. S.; Tan, S. T.; Tang, Y. X.; Zhao, J.; Demir, H. V.; Sun, X. W. Full Visible Range Covering InP/ZnS Nanocrystals with High Photometric Performance and Their Application to White Quantum Dot Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (30), 4180–4185. <https://doi.org/10.1002/adma.201104990>.
- (26) Tamang, S.; Beaune, G.; Texier, I.; Reiss, P. Aqueous Phase Transfer of InP/ZnS Nanocrystals Conserving Fluorescence and High Colloidal Stability. *ACS Nano* **2011**, *5* (12), 9392–9402. <https://doi.org/10.1021/nn203598c>.
- (27) Baek, J.; Shen, Y.; Lignos, I.; Bawendi, M. G.; Jensen, K. F. Multistage Microfluidic Platform for the Continuous Synthesis of III–V Core/Shell Quantum Dots. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (34), 10915–10918. <https://doi.org/10.1002/anie.201805264>.
- (28) Rafipoor, M.; Dupont, D.; Tornatzky, H.; Tessier, M. D.; Maultzsch, J.; Hens, Z.; Lange, H. Strain Engineering in InP/(Zn,Cd)Se Core/Shell Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (13), 4393–4400. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01789>.
- (29) Ubbink, R. F.; Almeida, G.; Iziyi, H.; du Fossé, I.; Verkleij, R.; Ganapathy, S.; van Eck, E. R. H.; Houtepen, A. J. A Water-Free In Situ HF Treatment for Ultrabright InP Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2022**. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c02800>.
- (30) Li, H.; Zhang, W.; Bian, Y.; Ahn, T. K.; Shen, H.; Ji, B. ZnF₂-Assisted Synthesis of Highly Luminescent InP/ZnSe/ZnS Quantum Dots for Efficient and Stable Electroluminescence. *Nano Lett.* **2022**, *22* (10), 4067–4073. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c00763>.
- (31) *Structure Determination of Organic Compounds*; Springer: Berlin, Heidelberg, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-93810-1>.
- (32) Ramasamy, P.; Kim, N.; Kang, Y.-S.; Ramirez, O.; Lee, J.-S. Tunable, Bright, and Narrow-Band Luminescence from Colloidal Indium Phosphide Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (16), 6893–6899. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02204>.
- (33) Hussain, S.; Won, N.; Nam, J.; Bang, J.; Chung, H.; Kim, S. One-Pot Fabrication of High-Quality InP/ZnS (Core/Shell) Quantum Dots and Their Application to Cellular Imaging. *ChemPhysChem* **2009**, *10* (9–10), 1466–1470. <https://doi.org/10.1002/cphc.200900159>.

- (34) Reiss, P.; Protière, M.; Li, L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. *Small* **2009**, *5* (2), 154–168. <https://doi.org/10.1002/sml.200800841>.
- (35) Baek, J.; Allen, P. M.; Bawendi, M. G.; Jensen, K. F. Investigation of Indium Phosphide Nanocrystal Synthesis Using a High-Temperature and High-Pressure Continuous Flow Microreactor. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (3), 627–630. <https://doi.org/10.1002/anie.201006412>.
- (36) Toufanian, R.; Piryatinski, A.; Mahler, A. H.; Iyer, R.; Hollingsworth, J. A.; Dennis, A. M. Bandgap Engineering of Indium Phosphide-Based Core/Shell Heterostructures Through Shell Composition and Thickness. *Front. Chem.* **2018**, *6*.

Chapitre III

Étude de la synthèse de nanoparticules de phosphore d'indium à partir d'acétate d'indium commercial

Sommaire

<i>III.A</i>	<i>Introduction</i>	- 118 -
<i>III.B</i>	<i>Synthèse de nanoparticules d'InP avec l'acétate d'indium (In(OAc)₃ comme précurseur</i>	- 118 -
III.B.1	Expérience préliminaire	- 118 -
III.B.2	Synthèse de NPs d'InP avec un donneur de liaison hydrogène (HBD), le chlorure d'hexadécylammonium (HDA.HCl)	- 120 -
III.B.1.1	Variation de la température de réaction	- 120 -
III.B.1.2	Variation du temps de réaction	- 122 -
III.B.3	Synthèse de NPs d'InP avec l'acide palmitique (PA) comme ligand	- 123 -
III.B.3.1	Variation du temps de réaction	- 123 -
III.B.3.2	Variation de la température de réaction	- 127 -
III.B.3.3	Variation des équivalents d'acide palmitique	- 128 -
III.B.4	Variation de la longueur de chaîne de l'acide libre.....	- 133 -
III.B.5	Synthèse de NPs d'InP avec l'acide valérique	- 135 -
III.B.5.1	Variation des équivalents d'acide valérique.....	- 135 -
III.B.6	Ajout de zinc dans la synthèse de NPs d'InP avec l'acide valérique	- 143 -
III.B.6.1	Variation du précurseur de zinc	- 143 -
III.B.6.2	Variation des équivalents d'acide valérique avec le Zn(Stéarate) ₂	- 146 -
III.B.6.4	Variation de la température de réaction avec le Zn(Stéarate) ₂	- 148 -
III.B.6.5	Enrobage des cœurs formés à 230°C avec le Zn(Stéarate) ₂	- 150 -
<i>III.C</i>	<i>Conclusion</i>	- 153 -
	<i>Références</i>	- 155 -

III.A Introduction

La synthèse de nanoparticules d'InP à base de carboxylate d'indium est une méthode de synthèse utilisée depuis aujourd'hui 20 ans¹. Cependant les carboxylates d'indium utilisés dans ces synthèses ne sont pas commerciaux mais synthétisés in situ¹ ou au préalable² avec souvent un mélange de précurseurs.

Faisant suite aux conclusions du chapitre précédent, nous avons choisi d'étudier la réactivité (en présence ou absence de donneur de liaison hydrogène) de l'acétate d'indium qui est un précurseur commercial de faible coût.

III.B Synthèse de nanoparticules d'InP avec l'acétate d'indium (In(OAc)₃) comme précurseur

III.B.1 Expérience préliminaire

Dans un premier temps la réaction entre l'acétate d'indium et PTMS sans ligand a été étudiée (Fig. III. 1).

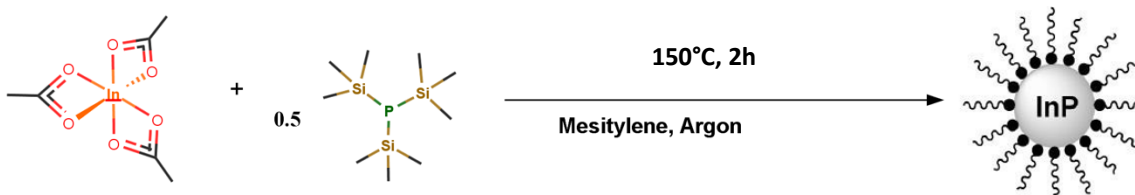


Figure. III. 1. Schéma réactionnel de la synthèse de NPs d'InP en présence d'acétate d'indium.

Lors de la montée en température on observe une suspension blanche correspondant à l'acétate d'indium qui n'est que partiellement solubilisé. La réaction du précurseur avec PTMS est visible à 135°C avec une solution marron trouble car le produit est peu soluble. Post réaction, le solide marron précipite à cause de sa non-stabilisation colloïdale.

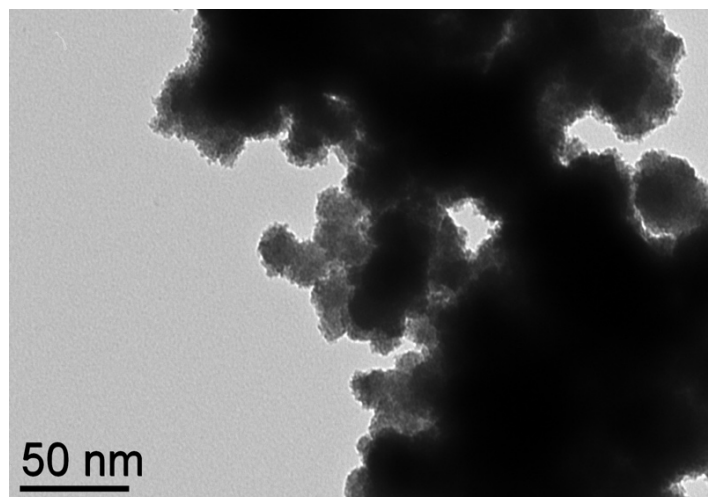


Figure. III. 2. Images TEM du produit de la réaction entre $\text{In}(\text{OAc})_3$ et PTMS.

Sur les images de TEM (**Fig. III. 2**) de la poudre marron lavée, on observe des objets de plusieurs dizaines à centaines de nanomètres.

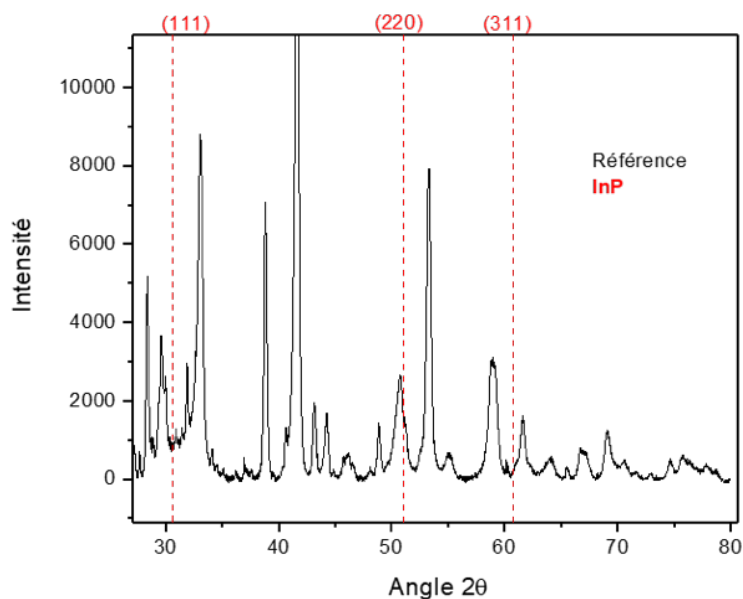


Figure. III. 3. Diffractogramme du produit de la réaction entre $\text{In}(\text{OAc})_3$ et PTMS.

Sur l'analyse par DRX (**Fig. III.3**) on observe une multitude de pics fins qui ne correspondent pas aux références des angles des plans de l'InP ou d'indium métallique.

Nous pouvons conclure que ces conditions de réaction ne permettent ni la stabilisation des NPs ni la formation d'InP cristallin.

III.B.2 Synthèse de NPs d'InP avec un donneur de liaison hydrogène (HBD), le chlorure d'hexadécylammonium (HDA.HCl)

Dans le chapitre II, nous avons montré qu'en utilisant l'amidinate d'indium un nouvel intermédiaire réactionnel était observé : le tétracarboxylate d'indium lié avec un amidinium par une liaison hydrogène. C'est avec ce résultat que l'utilité d'ajouter un composé donneur de liaison hydrogène (HBD) a été démontrée pour favoriser la croissance tout en maintenant une température de réaction basse (150°C). L'ajout de composé HBD avec les carboxylates d'indium comme expliqué précédemment a démontré la possibilité de travailler également à 150°C tout en formant des NPs d'InP. L'HDA.HCl a donc été ajouté ici avec l'acétate d'indium et PTMS. La synthèse est alors en une seule étape.

III.B.1.1 Variation de la température de réaction

La méthode de synthèse de l'HDA.HCl a été détaillée dans la section II. D. 1.1.

Pour la synthèse de NPs d'InP, l'acétate d'indium, l'HDA.HCl et la PTMS sont solubilisés dans du mésitylène. La solution est chauffée à 150°C ou 230°C pendant 2h (Fig. III.4).

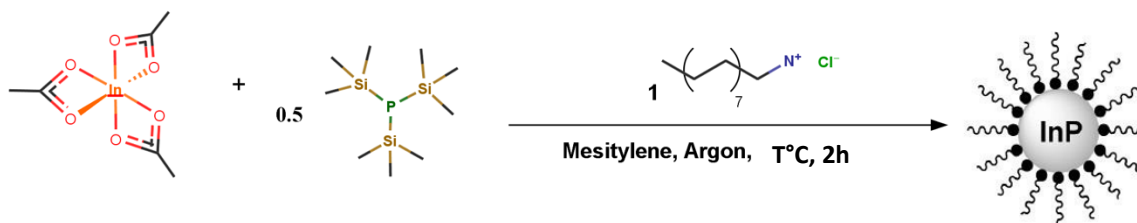


Figure. III. 4. Schéma réactionnel de la réaction entre In(OAc)₃, HDA.HCl et PTMS.

Lors de la montée en température l'acétate d'indium n'est pas soluble et on observe une suspension blanchâtre à RT. Le précurseur d'indium réagit avec PTMS et la solution devient orange à 90°C avec des morceaux solides orange en suspension. La solution finale pour la réaction à 150°C est limpide (tout a été solubilisé) et rouge foncé. Pour la solution à 230°C la solution finale est noire mais le produit n'est pas totalement soluble et le milieu est alors trouble.

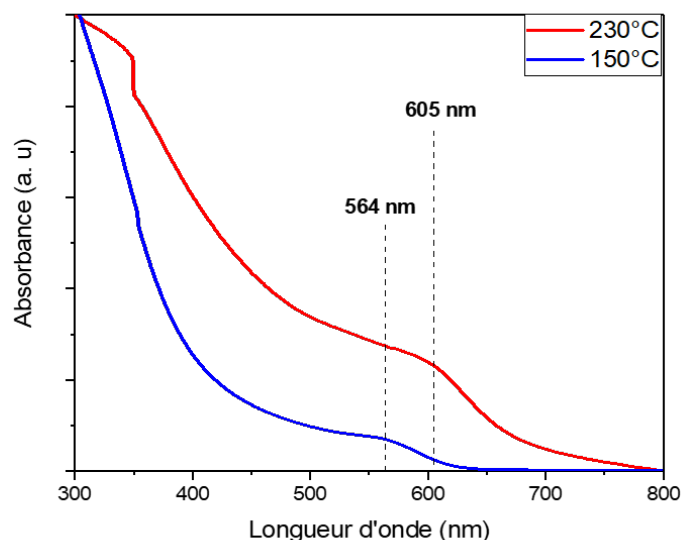


Figure. III. 5. Spectres UV-Visible des NPs d’InP synthétisées en présence de HDA.HCl à 150 et 230°C.

L’analyse UV-Visible (**Fig. III. 5**) des solutions finales montre un épaulement d’absorption à 564 nm pour la réaction à 150°C et 605 nm pour la réaction à 230°C.

Dans la suite on se concentrera sur la réaction à 150°C qui permet d’obtenir une solution homogène.

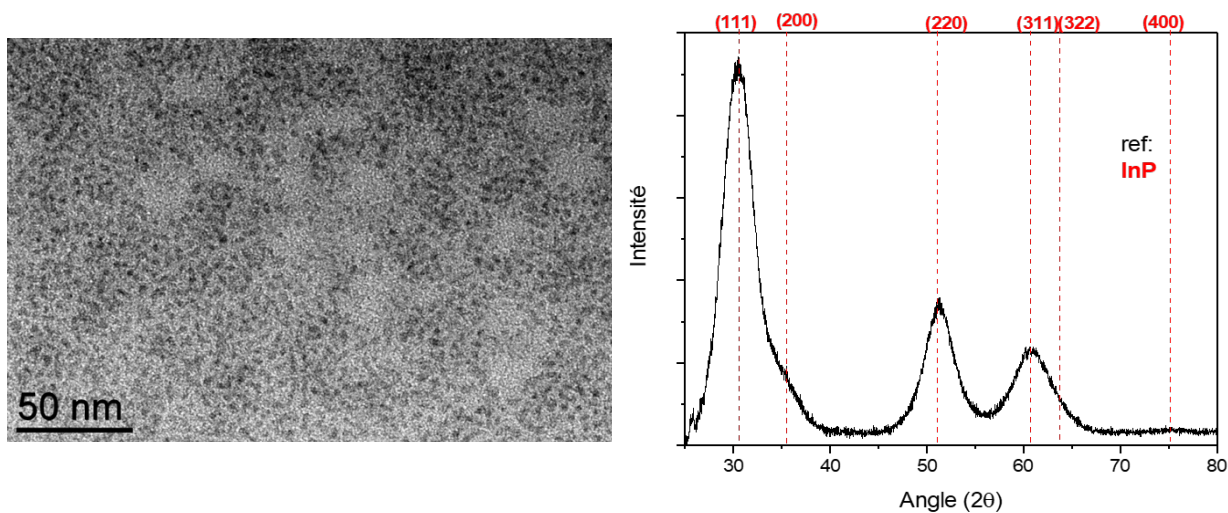


Figure. III. 6. Image TEM et diffractogramme des NPs synthétisées en présence de HDA.HCl à 150°C.

Avec l’analyse par TEM (**Fig. III. 6**) de la poudre obtenue après lavage de la solution finale de la réaction à 150°C, on observe des nanoparticules de 2.6 ± 0.5 nm. Sur le diffractogramme de la poudre lavée de la réaction à 150°C (**Fig. III. 6**) on distingue 3 pics. Ces pics correspondent aux plans (111), (220) et (311) de l’InP. On observe également un épaulement à 35° assigné au plan

(200). D'après la formule de Scherrer utilisant la largeur à mi-hauteur d'un pic pour calculer la taille des cristallites, on détermine une taille d'objet de 2,5 nm.

On forme donc des NPs d'InP à 150°C directement à partir d'acétate d'indium commercial.

III.B.1.2 Variation du temps de réaction

L'influence du temps de réaction à 150°C a été étudiés.

La solution finale après 16h de réaction est rouge foncé. Après un jour de stockage en boîte à gants on observe un précipité rouge foncé.

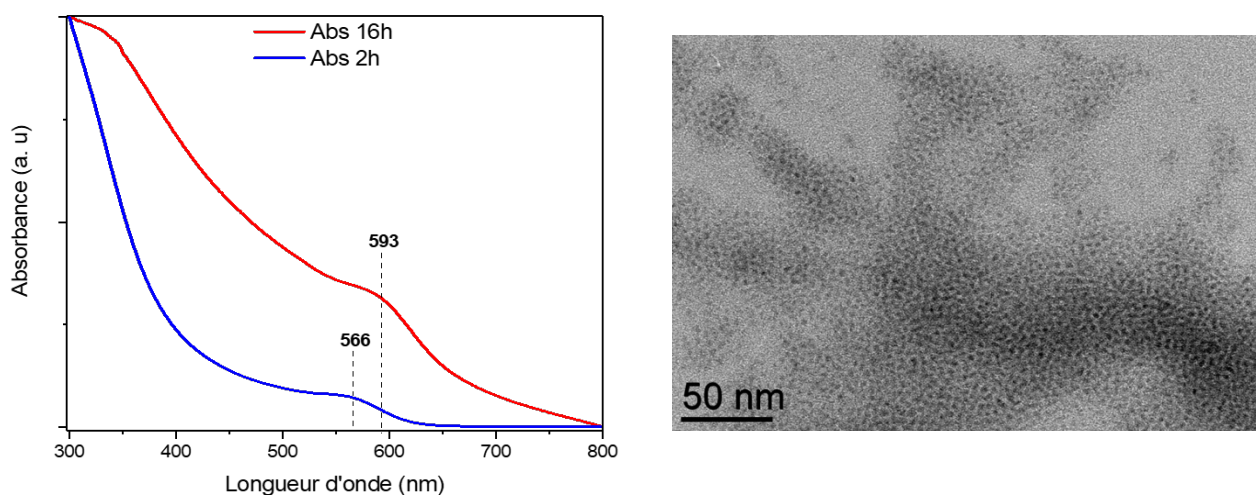


Figure. III.7. Spectre UV-visible des NPs synthétisées en présence de HDA.HCl. Image TEM des NPs d'InP synthétisées en présence de HDA.HCl avec un temps de réaction de 16h.

Avec le spectre d'absorbance (**Fig. III. 7**) on observe un épaulement à 593 nm. Il y a un décalage dans le rouge de l'absorption de la réaction de 16h comparé à la réaction de 2h (593 vs 566 nm). Sur les images de TEM (**Fig. III. 7**) on peut mesurer des particules de 2.8 ± 0.6 nm.

Avec ces premiers résultats on a démontré qu'il était possible de synthétiser et stabiliser des nanoparticules d'InP à partir d'acétate d'indium à basse température (150°C) grâce à l'HDA.HCl. L'augmentation de la température ou du temps de réaction entraîne la croissance de ces particules. Cette augmentation de taille conduit à une diminution de la stabilité colloïdale.

III.B.3 Synthèse de NPs d'InP avec l'acide palmitique (PA) comme ligand

Dans la suite de cette étude la nécessité de l'utilisation de composé HDB est discutée. L'acide palmitique remplace alors l'HDA.HCl pour garder un ligand à chaîne longue en restant avec une synthèse à une seule étape.

III.B.3.1 Variation du temps de réaction

La variation du temps de réaction est étudiée ici pour deux réactions de 2 et 16h. Les réactifs sont mélangés dans le mésitylène et la solution est chauffée à 150°C durant 2h ou 16h (**Fig. III.8**). Contrairement à la littérature (synthèses pour lesquelles l'acétate d'indium est converti en palmitate d'indium préalablement à l'injection de PTMS), l'acide palmitique est ici en défaut (1 équivalent) par rapport au ligand acétate (3 équivalents)¹.

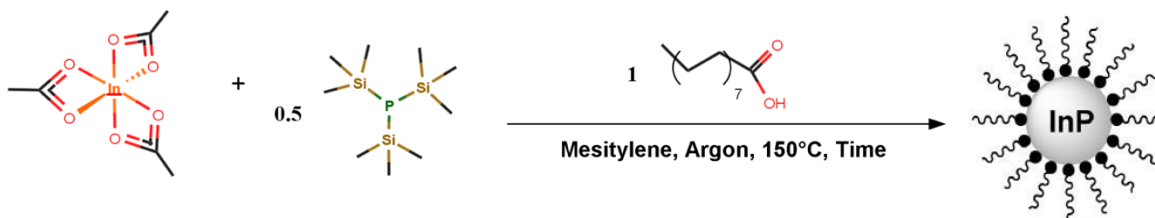


Figure. III.8. Schéma réactionnel de la réaction entre $\text{In}(\text{OAc})_3$, PTMS et PA à 150°C.

Lors du mélange des réactifs à température ambiante, l'acétate d'indium n'est pas soluble et on observe une suspension blanche. Le précurseur d'indium réagit avec PTMS colorant la solution en jaune puis orange et marron de 80 à 120°C. Les échanges avec le ligand acide palmitique permettent une solubilisation totale après 30 min à 150°C. La couleur de la solution finale est marron.

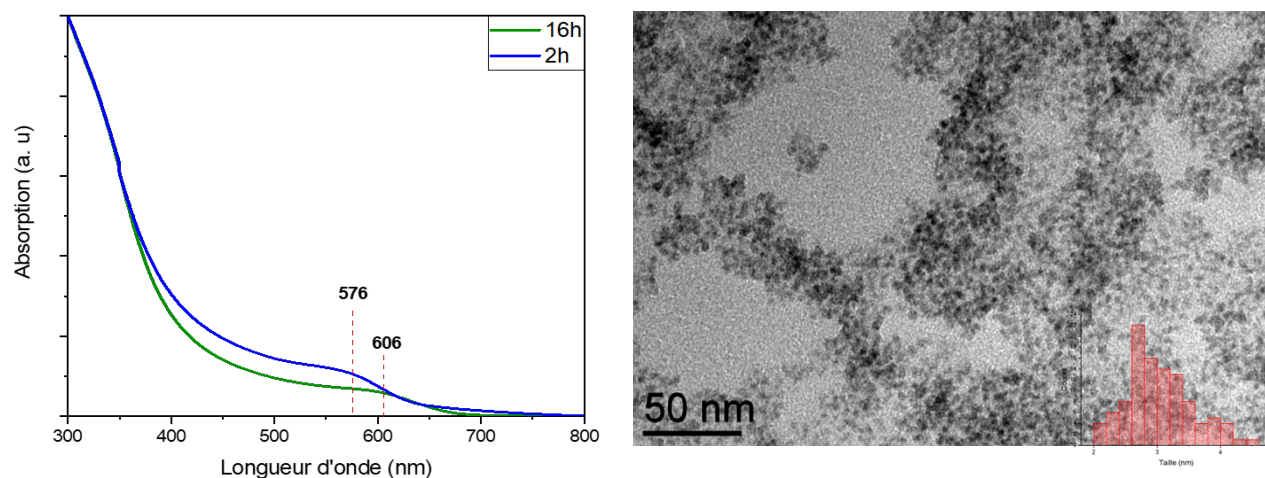


Figure. III.9. Spectres d'absorption des NPs d'InP synthétisées en présence de PA pendant de 2 et 16h de réaction. Image TEM des NPs d'InP après 16h de réaction.

Sur l'analyse UV-Vis (**Fig. III. 9**) de la réaction de 2h, on observe un épaulement dont le maximum est à 576 nm. Avec le spectre d'absorption de la réaction de 16h on distingue un épaulement à 606 nm. La croissance des particules n'est donc pas finie après 2h de réaction.

Les images obtenues par microscopie électronique à transmission de la solution lavée de la réaction de 16h (**Fig. III.9**) nous permettent d'observer des NPs de $3,0 \pm 0,5$ nm de forme sphérique.

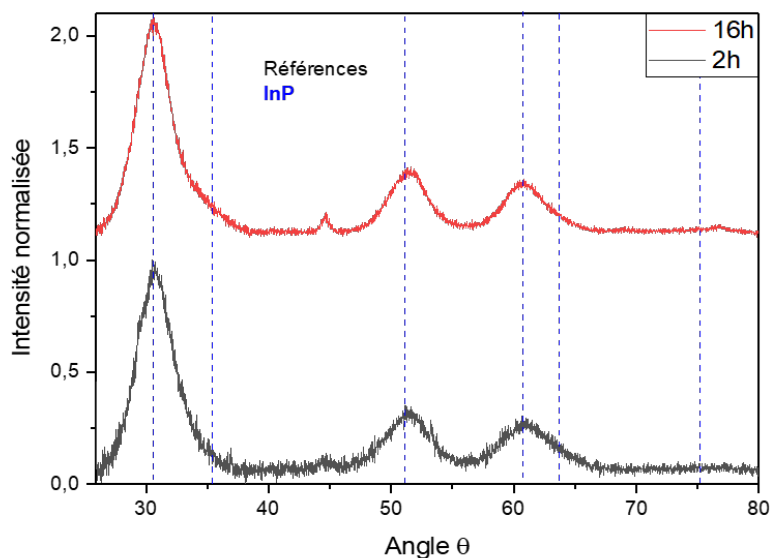


Figure. III.10. Diffractogramme des NPs d'InP synthétisées en présence de PA pendant 2 et 16h de réaction.

L'analyse XRD de la poudre obtenue après lavage de la réaction de 2h (**Fig. III. 10**) montre 3 pics intenses aux angles correspondant aux plans (111), (220) et (311) de l'InP. Pour la réaction de 16h (**Fig. III. 10**) on observe 3 pics aux mêmes angles et un épaulement à un angle caractéristique du plan (220). D'après la formule de Scherrer utilisant la largeur à mi-hauteur d'un pic pour calculer la taille des cristallites, on détermine une taille d'objet de 2,8 nm pour 2h de réaction et 3,0 nm pour 16h de réaction. Ces valeurs sont en parfait accord avec les images TEM.

On a démontré que l'on peut obtenir des NPs d'InP à basse température (150°C) à partir d'acétate d'indium et de PTMS, en ajoutant uniquement un équivalent d'acide libre. La cinétique de croissance est alors lente car la taille finale des NPs n'est pas atteinte après 2h de chauffe.

Comparé aux réactions de synthèse d'InP en présence d'acétate d'indium et HDA.HCl on obtient une longueur d'onde d'absorption similaire (606 vs 593 nm) mais l'acide apporte une stabilité colloïdale clairement supérieure à celle de HDA.HCl.

Il s'agit d'un résultat inattendu car dans les mêmes conditions (**Tab. III. 1**), à 150°C, en substituant l'acétate d'indium par du palmitate d'indium (In(Pa)₃), on observe un pic fin d'absorption à 383 nm attribué à des NPs d'InP ou des clusters^{3(p118)}. Si on compare à une synthèse de NPs d'InP par montée en température avec du palmitate d'indium purifié et un acide libre (acide oléique - OA), on observe un épaulement d'absorption à 400 nm². L'utilisation de l'acétate d'indium permet de décaler dans le rouge la longueur d'onde d'absorption en restant à basse température (150°C). Une hypothèse d'explication pourrait être l'effet de la solubilisation lente de In(OAc)₃ qui réagit alors de manière prolongé avec PTMS.

Précurseur d'indium	Température (°C)	Absorbance (nm)
In(OAc) ₃	150	∅
In(OAc) ₃ + 1PA	150	606
In(Pa) ₃ pur ²	150	∅
In(Pa) ₃ pur ²	210	440
In(Pa) ₃ + 1PA	150	383
In(Pa) ₃ pur ² + 1 OA	150	400

Tableau. III. 1. Longueur d'onde de l'épaulement d'absorption des NPs d'InP, synthétisées par montée en température du mélange réactionnel, en fonction du précurseur d'indium et des ligands utilisés.

Enrobage des cœurs avec ZnS

Les cœurs d'InP formés après 16h de réaction avec un équivalent d'acide palmitique sont enrobés par ZnS (**Fig. III. 11**).

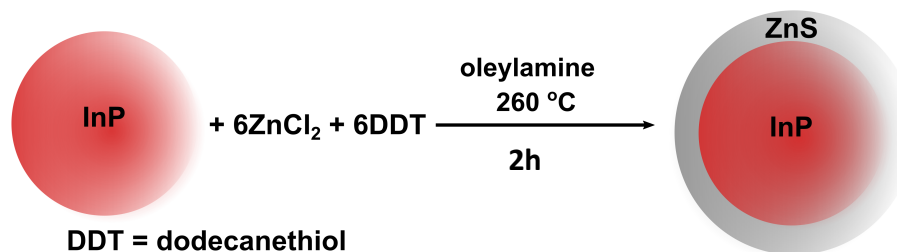


Figure. III. 11. Schéma réactionnel de la réaction d'enrobage des NPs d'InP par ZnS.

Après la synthèse des cœurs d'InP, on rajoute de l'oleylamine. La solution est chauffée à 180°C puis une solution de chlorure de zinc dissoute dans de l'oleylamine est injectée. L'injection de ZnCl_2 est suivie de l'injection de dodécane-thiol. Le mésitylène est retiré du milieu réactionnel et la solution est chauffée à 260°C pendant 2h (**Fig. III. 11**).

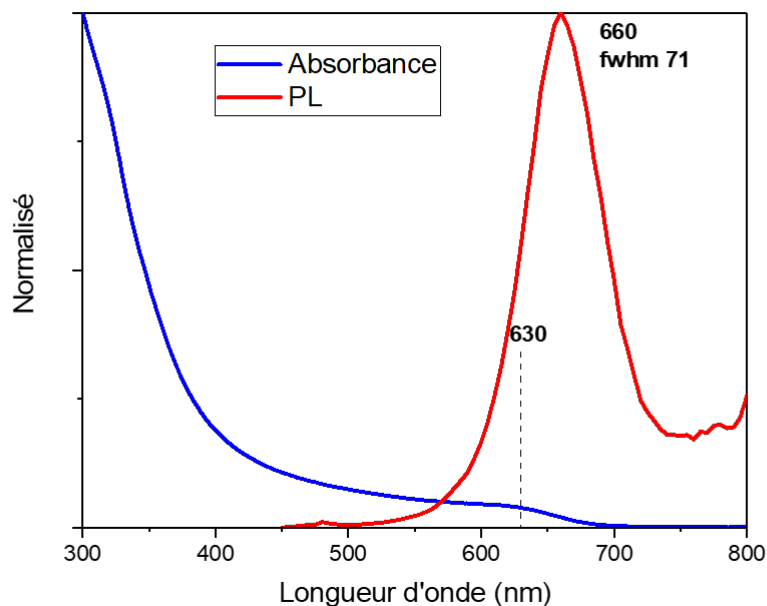


Figure. III. 12. Spectres UV-Visible et de PL et photographie de la solution sous irradiation UV, des NPs d'InP/ZnS synthétisées à partir de $\text{In}(\text{OAc})_3$, PA et PTMS.

La solution post réaction a une luminescence rouge clair sous une lampe UV (**Fig. III. 12**).

Sur le spectre d'absorption du brut de la réaction d'enrobage on observe un épaulement à 630 nm.

L'analyse de la luminescence montre un pic à 660 nm avec une largeur à mi-hauteur du pic d'émission de 71 nm (**Fig. III. 12**). A partir de 720 nm la présence d'une luminescence résiduelle montre que les cœurs ne sont pas complètement passivés.

III.B.3.2 Variation de la température de réaction

La variation de la température de réaction a été étudiée dans la synthèse des NPs d'InP avec l'acétate d'indium et un équivalent d'acide palmitique. La méthode de synthèse est la même que celle décrite à la section précédente avec une durée de réaction de 16h.

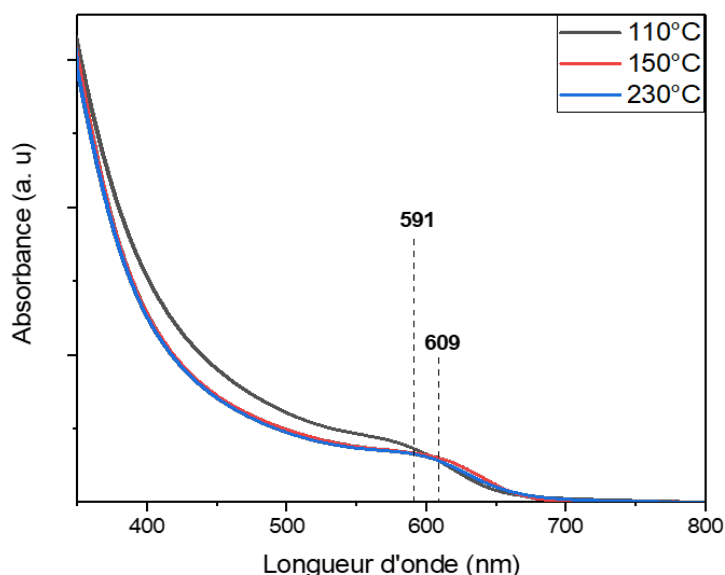


Figure. III.13. Spectres d'absorption des NPs d'InP synthétisées à partir de $\text{In}(\text{OAc})_3$, PA et PTMS à 110, 150 et 230°C.

Avec le spectre d'absorption du brut de la réaction à 110°C on observe un épaulement à 591 nm. Pour la réaction à 230°C, l'analyse UV-vis montre un épaulement à 606 nm (**Fig. III.13**).

La tendance observable est que la diminution de la température de réaction entraîne un décalage dans le bleu de l'absorption (613 vs 591 nm). La différence entre la réaction à 150 et 230°C n'est pas significative.

Dans la littérature (**Tab. III. 2**) la réaction entre le myristate d'indium et PTMS à 110°C montre un épaulement fin d'absorption à 386 nm attribué à la formation de cluster⁴. Cependant comme vu précédemment l'utilisation de palmitate d'indium pur, avec ou sans 1 équivalent d'acide libre, ne permet pas l'observation d'épaulement en absorption à 110°C².

Précurseur d'indium	Absorbance (nm)
In(OAc) ₃ + 1PA	591
In(Pa) ₃ pur ² + 1 OA	∅
In(Pa) ₃ pur ²	∅
In(Ma) ₃	386

Tableau. III. 2. Longueur d'onde de l'épaulement d'absorption des NPs d'InP synthétisées à 110°C.

L'acétate d'indium semble plus réactif que des carboxylates d'indium à chaîne longue.

III.B.3.3 Variation des équivalents d'acide palmitique

L'étude de la variation de la quantité d'acide (0.5 à 5 PA) sur la réaction de synthèse des NPs d'InP avec l'acétate d'indium, a été effectuée avec les paramètres optimisés précédemment, soit 150°C pendant 16h (**Fig. III.14**).

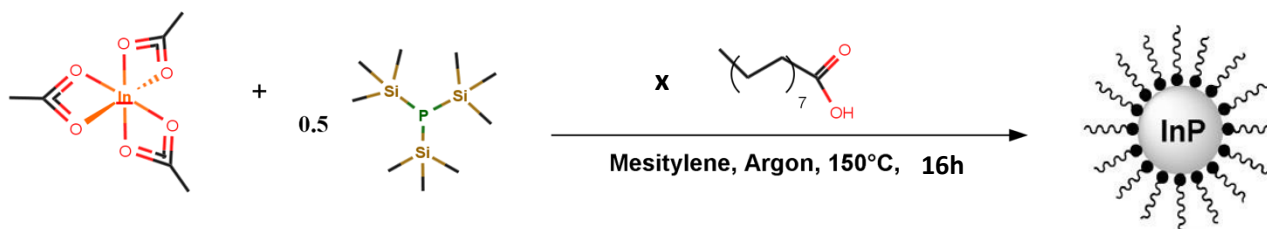


Figure. III.14. Schéma réactionnel de la réaction entre In(OAc)₃, PTMS et PA à 150°C.

Les observations visuelles de ces synthèses mettent en évidence une tendance, l'augmentation de la quantité d'acide augmente la vitesse de solubilisation de l'acétate d'indium et ralentit les changements de couleurs de la solution.

Les solutions finales des réactions avec 4 et 5PA ont une faible intensité de couleur. Cela pourrait venir d'une quantité faible de NPs d'InP formées.

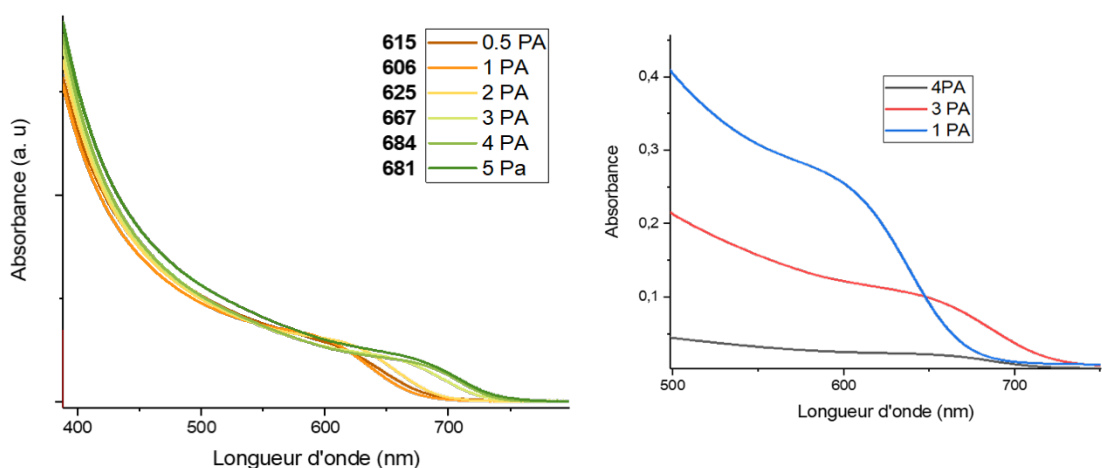


Figure. III.15. Spectre d'absorption normalisés des NPs d'InP synthétisées en présence de $\text{In}(\text{OAc})_3$, xPA et PTMS. Spectre d'absorption aux mêmes concentrations des NPs d'InP synthétisées en présence de $\text{In}(\text{OAc})_3$, PTMS et 1 ; 3 ; et 4 PA.

Les analyses UV-Vis (**Fig. III.15**) montrent une variation des maxima des épaulements d'absorption en fonction des équivalents d'acide. Pour 0.5 ; 1 ; 2 ; 3 ; 4 et 5 on passe alors respectivement de 615 ; 606 ; 625 ; 659 ; 673 et 681 nm. L'épaulement pour 0.5 équivalent est plus large que les autres épaulements des autres spectres. En fonction des lots de PTMS on observe une variabilité des résultats pour les réactions avec 3 PA (652-666 nm) et 4 PA (661-684 nm). Sur les spectres d'absorption des bruts des réactions avec 1 ; 3 et 4 PA concernant l'intensité d'absorption (**Fig. III.15**) on observe une diminution de l'intensité d'absorption à 310 nm lorsque la quantité d'acide augmente. L'intensité d'absorption mesurée à 310 nm est proportionnelle à la quantité d'InP produit car le coefficient d'extinction de l'InP n'y est pas dépendant de la taille ⁵.

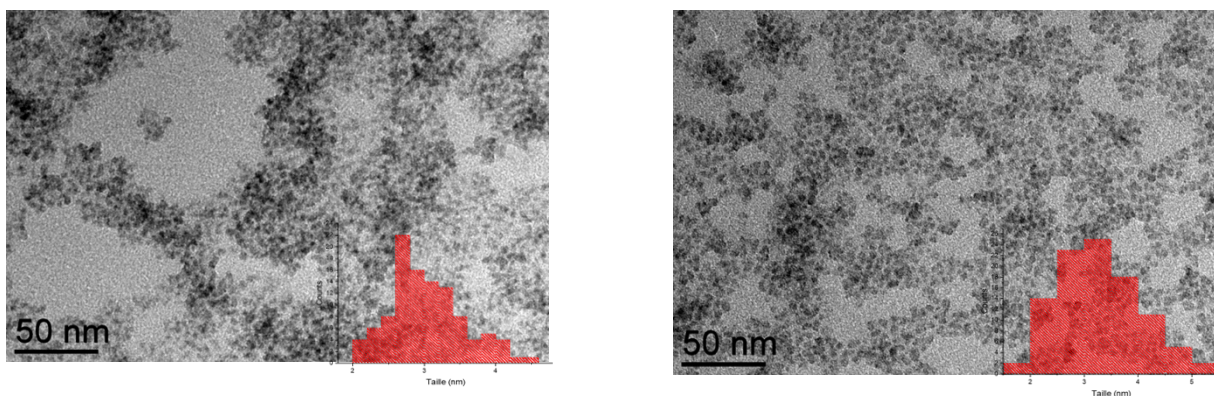


Figure. III. 16. Image TEM des NPs d'InP synthétisées avec $\text{In}(\text{OAc})_3$, PTMS et 0.5 ; 1 PA.

Les analyses TEM ont été réalisées pour 0.5 et 1 PA (**Fig III.16**) et on observe alors des tailles respectives de $3,3 \pm 0,8$ nm et $3,0 \pm 0,5$ nm. Aux vues de l'intensité (diminution modérée) et du décalage de la longueur d'onde d'absorption, les caractérisations de la synthèse avec 3PA ont été approfondies. En, revanche, le rendement des synthèses avec 4 et 5 PA apparaît trop faible pour pousser l'étude plus loin.

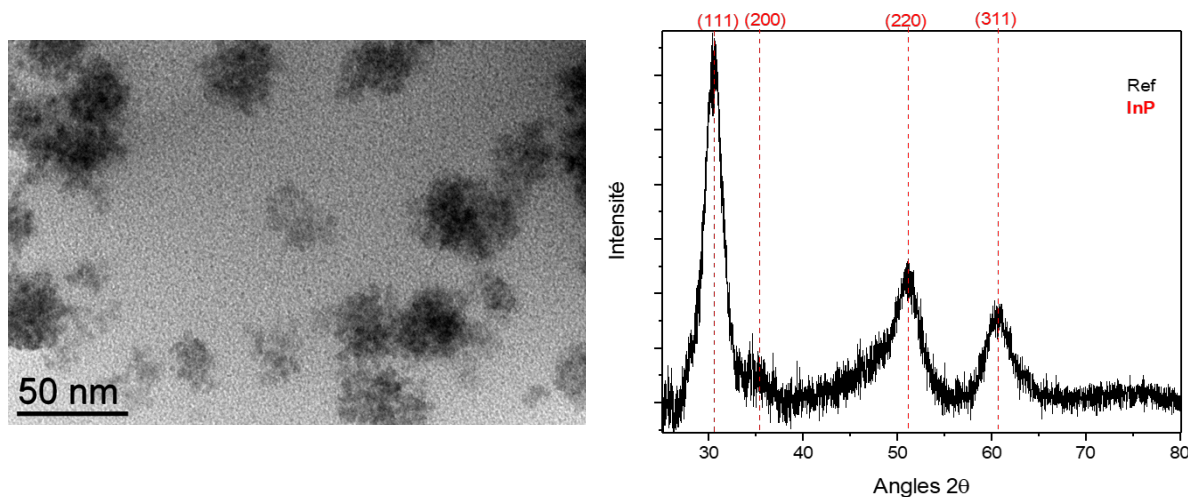


Figure III.17. Image TEM et diffractogramme des NPs d'InP synthétisées avec 3PA.

Les images TEM (**Fig III.17**) montrent des nanoparticules de $4,0 \pm 1,0$ nm.

L'analyse DRX a été effectuée pour la réaction avec 3PA (**Fig III.17**). Sur le diffractogramme on distingue 3 pics intenses correspondant aux angles des plans de l'InP (111), (220) et (311). Un épaulement est visible à $35,5^\circ$ qui est attribué au plan (200) de l'InP. D'après la formule de Scherrer on détermine une taille d'objet de 4,4 nm. Comparé à la réaction avec 1PA la taille des cristallites déterminée par analyse XRD diminue (3,0 nm).

L'augmentation de la taille des NPs déterminée par TEM ou XRD est cohérente avec les variations des longueurs d'onde d'absorption observées.

Équivalents de PA	Absorbance (nm)	TEM Taille (nm)	XRD Taille (nm)
0.5	615	$3,3 \pm 0,8$	∅
1	606	$3,0 \pm 0,5$	3,0
2	625	∅	∅
3	659	$4,0 \pm 1,0$	4,4
4	673	∅	∅
5	681	∅	∅

Tableau. III. 3. Longueur d'onde d'absorption et tailles déterminées par TEM et XRD des NPs d'InP synthétisées par $\text{In}(\text{OAc})_3$, PA et PTMS.

Dans la synthèse classique de la littérature des NPs d'InP avec les carboxylates d'indium il y a une étape au préalable de barbotage sous vide qui consiste à faire réagir un acide à longue chaîne avec l'acétate d'indium. La faible pression permet d'éliminer l'acide acétique libéré lors de la réaction. Dans les travaux de Li et al, l'influence de la quantité d'acide acétique (AA) résiduel est étudiée⁶. L'augmentation de AA dans le milieu réactionnel (**Fig. III. 18**) entraîne un fort décalage dans le rouge de l'absorption (640 nm vs 540 nm sans acide résiduel) pour une réaction à 270°C (**Tab. III. 4**).

De plus, à partir d'un carboxylate d'indium pur, Leo et al ont démontré que l'augmentation de la quantité d'acide libre (acide oléique – OA) favorise la croissance des particules à plus basse température².

Précurseur et acide	Température de réaction (°C)	Aborbance (nm)
In(OAc) ₃ + 3PA	150	659
In(Ma) ₃ + (x-0.9x) AA	270	540
In(Ma) ₃ + xAA	270	640
In(Pa) ₃ pur	210	∅
In(PA) ₃ pur + 1 OA	210	440

Tableau. III. 4. Longueur d'onde d'absorption des NPs d'InP en fonction de la température de réaction et du précurseur d'indium et ligand.

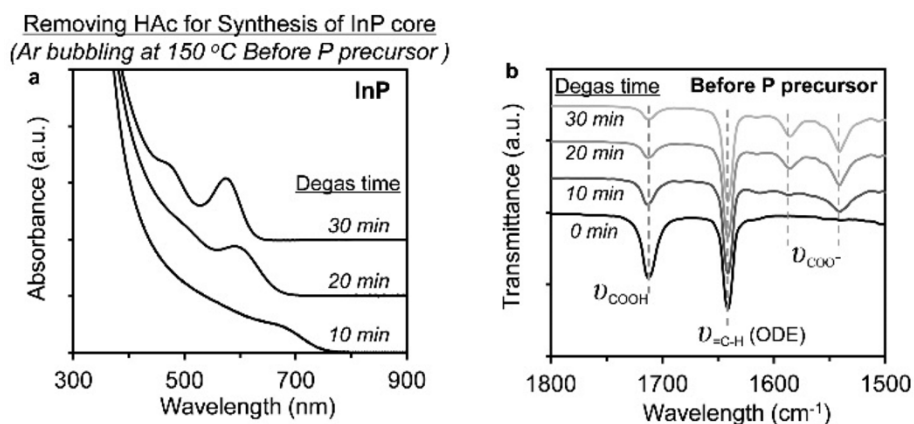


Figure. III. 18. Spectres d'absorption des NPs d'InP synthétisées à partir de In(MA)₃ avec une variation du temps de barbotage pour la synthèse du myristate d'indium⁶. Spectres infra-rouge du précurseur In(MA)₃ synthétisé à partir de In(OAc)₃ et MA⁶.

Pour conclure l'augmentation de la quantité d'acide semble favoriser l'échange des PA avec l'acétate et ainsi la solubilisation du précurseur d'indium. Cependant l'augmentation de la pression stérique autour du centre métallique pourrait diminuer son accès et ralentir la réaction avec PTMS. Globalement on observe donc une augmentation de la longueur d'onde d'absorption et une diminution de la concentration de NPs d'InP, avec la quantité d'acide introduite.

En variant la quantité d'acide libre dans la synthèse avec l'acétate d'indium comme précurseur, il a été possible de décaler la longueur d'onde d'absorption dans le rouge (659 nm pour 3PA) des NPs d'InP à une température de réaction qui reste relativement basse (150°C).

Enrobage avec ZnS des cœurs formés avec 3PA

Les cœurs d'InP formés après 16h de réaction avec trois équivalents d'acide palmitique sont enrobés avec du ZnS comme décrit à la section III.B.3.1 (Fig. III. 19).

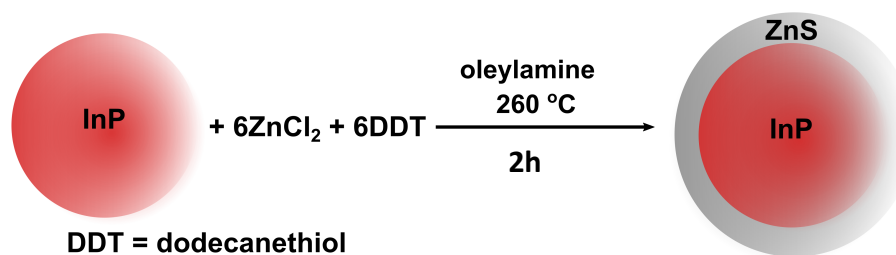


Figure. III. 19. Schéma réactionnel de la synthèse d'enrobage des NPs d'InP avec ZnS

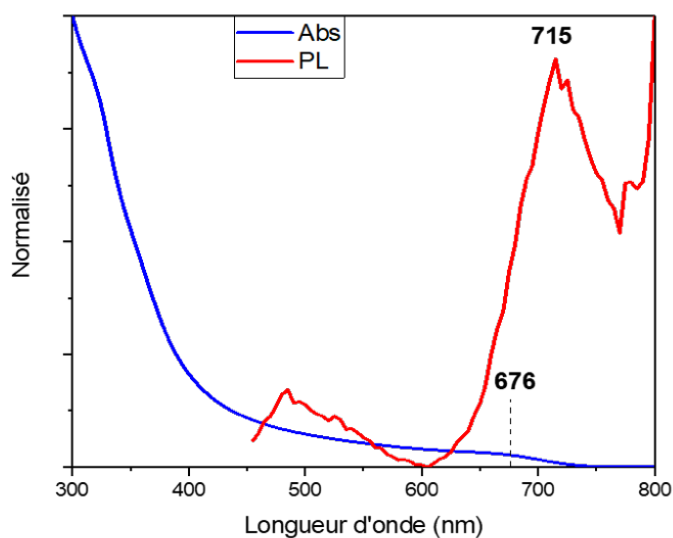


Figure. III. 20. Spectres d'absorption et de PL des NPs d'InP/ZnS synthétisées à partir de In(OAc)₃ et PA.

L'analyse de l'absorption de la solution obtenue post enrobage montre un épaulement dont le maximum se situe à 676 nm (**Fig III. 20**). Avec l'analyse de photoluminescence on observe un pic très bruité et peu intense à 715 nm (**Fig III. 20**). Ce signal de PL démontre que les cœurs d'InP n'ont pas été correctement passivés pour combler leur défaut de surface.

La différence de qualité d'enrobage entre les cœurs formés avec 1PA et les cœurs formés avec 3PA démontre que la quantité d'acide dans la synthèse des cœurs influence la passivation de l'InP par le ZnS. La gêne stérique provoquée par une quantité d'acide supérieure dans la synthèse des cœurs pourrait diminuer l'accès à la surface des NPs InP et empêcher une passivation optimale par le ZnS.

III.B.4 Variation de la longueur de chaîne de l'acide libre

L'étude sur la longueur de la chaîne carbonée du ligand acide (C = nombre de carbone) a été effectuée avec 3 acides carboxyliques linéaires : l'acide butyrique BA (4C), l'acide valérique VA (5C) et l'acide palmitique PA (16C). Les conditions de réaction sont résumées ci-dessous (**Fig. III. 21**).



Figure. III.21. Schéma réactionnel de synthèse de NPs d'InP à partir de $\text{In}(\text{OAc})_3$, PTMS et VA.

Lors de la montée en température on observe que plus la chaîne est courte plus la solubilisation de $\text{In}(\text{OAc})_3$ est rapide. L'augmentation de la longueur de chaîne entraîne une diminution de la vitesse des changements de couleurs. La coloration de la solution est attribuée à la formation du produit de la réaction entre l'acétate d'indium et PTMS suivi de la croissance des objets formés. La réaction entre les précurseurs d'indium et de phosphore semble alors ralentie.

Ces observations pourraient être liées à la gêne stérique plus importante avec l'acide palmitique diminuant leur accès au centre métallique et ralentissant l'accès du phosphore à l'indium.

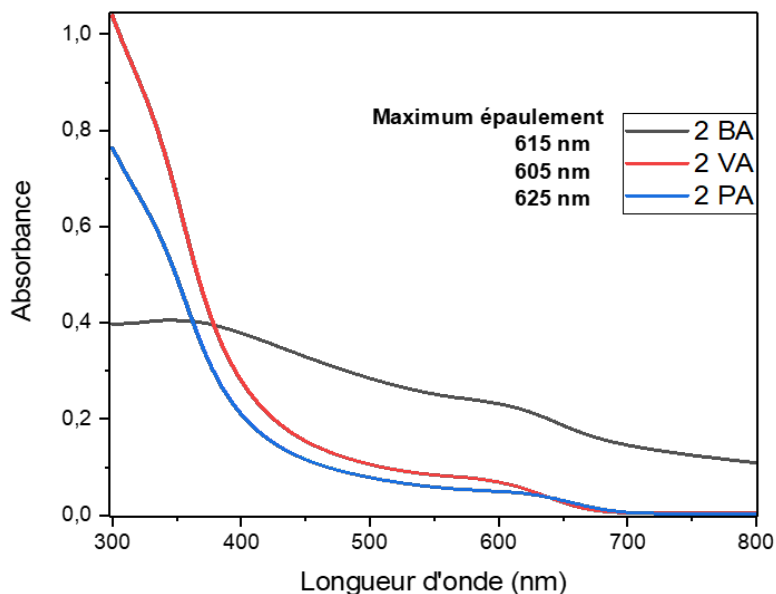


Figure. III. 22. Spectres d'absorption des NPs d'InP synthétisées en présence de $\text{In}(\text{OAc})_3$ et 2BA ou 2VA ou 2PA.

L'analyse UV-Vis ne permet pas d'observer de variation significative du maximum d'épaulement en fonction de l'acide libre (PA 625 ; vs VA 605 ; vs BA 615 nm). Sur le spectre d'absorption (Fig. III. 22) du brut en fin de réaction avec 2 BA on observe un fond continu provenant vraisemblablement d'une solubilité partielle des NPs.

Pour résumer, comme étudié dans la section III.B.3.3 les synthèses de NPs d'InP avec l'acide palmitique ne permettent pas d'obtenir une luminescence lors de l'enrobage des cœurs d'InP avec 3PA. La gêne stérique en surface des cœurs pourrait empêcher la formation du ZnS. Pour éviter la gêne stérique, la longueur de chaîne du ligand a été diminuée. Toutefois avec l'acide butyrique on observe une perte de stabilité colloïdale post synthèse. La différence de stabilisation entre BA et VA a déjà été observée dans les travaux Robert Swain avec l'amidinate d'indium^{3(p80)}. L'acide valérique semble donc être un candidat intéressant qui pourrait éviter les problèmes de gêne stérique tout en assurant une bonne stabilité colloïdale.

III.B.5 Synthèse de NPs d'InP avec l'acide valérique

III.B.5.1 Variation des équivalents d'acide valérique

Synthèse des cœurs d'InP

En maintenant les conditions expérimentales optimisés avec l'acide palmitique, la variation des équivalents d'acide valérique a été étudiée (**Fig. III. 23**).

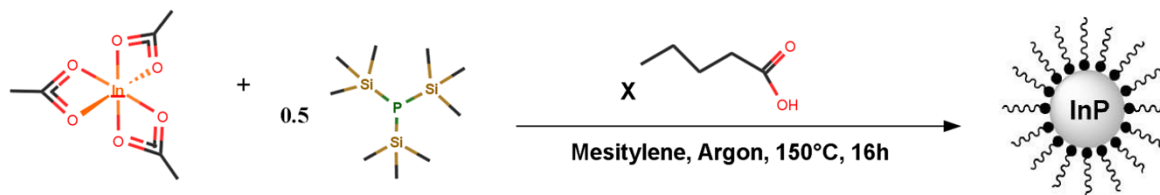


Figure. III. 23. Schéma réactionnelle de la synthèse d'InP avec $\text{In}(\text{OAc})_3$ et VA.

Lors de la montée en température les changements de couleur (jaune, orange, rouge, marron) de la solution sont plus rapides quand la quantité de VA libre diminue. La vitesse de solubilisation de l'acétate d'indium, évaluée à l'œil, ne varie pas de manière significative en fonction des équivalents de VA. En fin de réaction les solutions sont marrons avec une faible intensité de couleur pour la réaction avec 4VA.

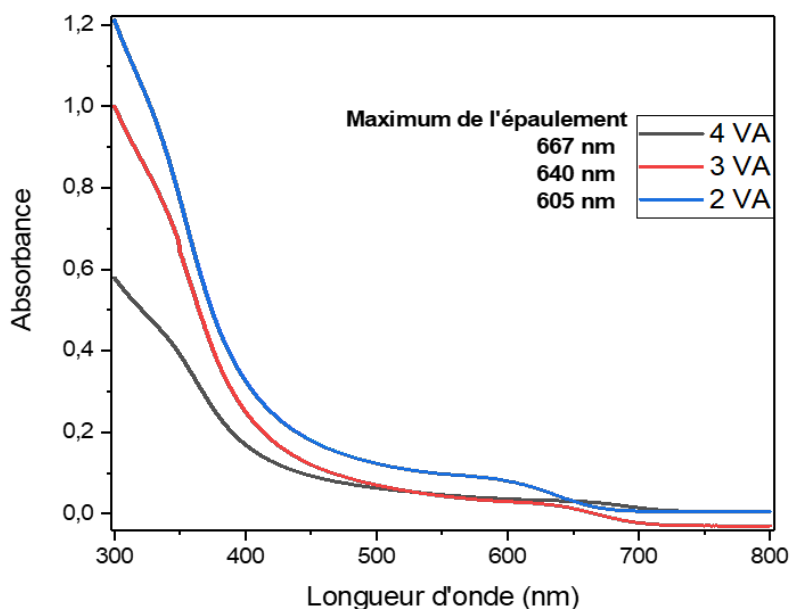


Figure. III. 24. Spectre d'absorption des NPs d'InP synthétisées en présence de VA.

L'analyse des spectres UV-Visibles des bruts réactionnels des réactions en présence de 2VA ; 3VA et 4VA (**Fig. III. 24**) montre des épaulements respectivement à 605 ; 640 et 667 nm. L'augmentation de la quantité de VA se traduit donc par un décalage vers le rouge des propriétés d'absorption. Les intensités d'absorption mesurées à 310 nm montrent une diminution de la concentration en InP d'un facteur 2 lorsqu'on passe de 2VA à 4VA.

On constate alors la diminution du rendement chimique lorsque les équivalents de VA augmentent. Cela explique la faible intensité de couleur pour la solution de réaction avec 4VA.

Les NPs d'InP de la réaction avec 3VA sont les candidates idéales pour être enrobées au vu de leur longueur d'onde et intensité d'absorbance.

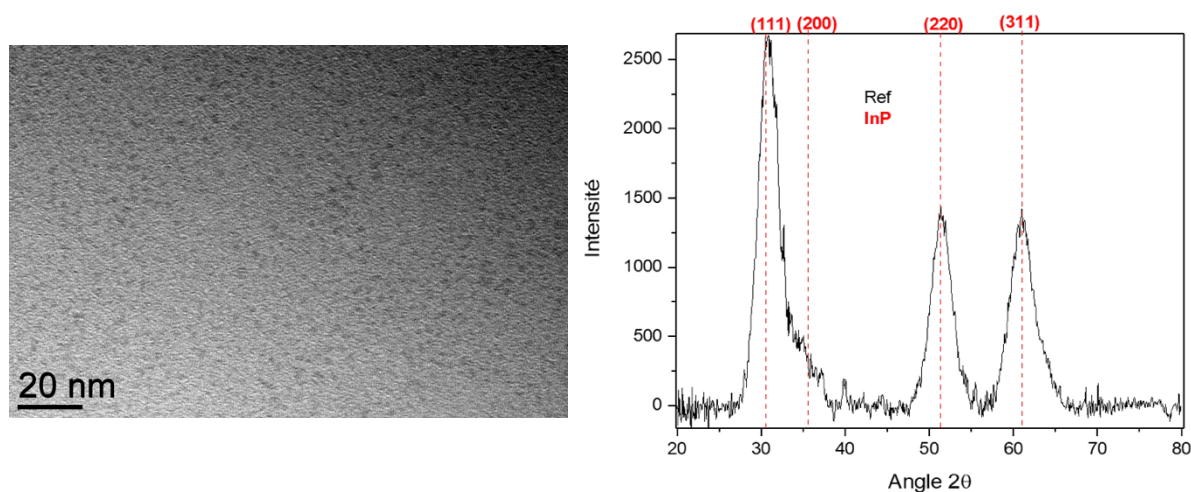


Figure. III. 25. Image TEM et diffractogramme des NPs d'InP synthétisées en présence In(OAc)₃ et 3VA.

La réaction avec 3VA est caractérisée par TEM et DRX. Les images de TEM (**Fig III. 25**) montrent des nanoparticules de $3,1 \pm 0,7$ nm.

Sur le diffractogramme (**Fig III. 25**) on distingue 4 pics correspondant aux angles des plans de l'InP (111), (200), (220) et (311). Avec la formule de Scherrer on détermine une taille de cristallite de 3.7 nm.

On poursuit la suite de l'étude (test d'enrobage) avec les synthèses utilisant 3VA et 2VA.

Enrobage par le ZnS des cœurs formés avec 3VA

Deux enrobages des cœurs d'InP formés avec 3VA ont été effectués en faisant varier la température. Le premier enrobage à 260°C et le second enrobage à 300°C.

i) Enrobage à 260°C

Ce premier enrobage reprend la méthode utilisée précédemment et détaillée à la section III.B.3.1 (Fig. III. 26).

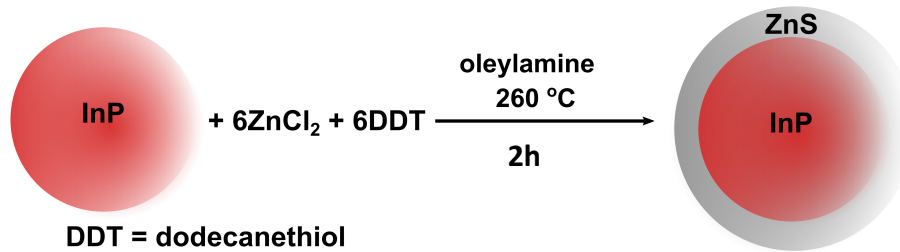


Figure. III. 26. Schéma réactionnel de la synthèse d'enrobage des NPs d'InP avec le ZnS.

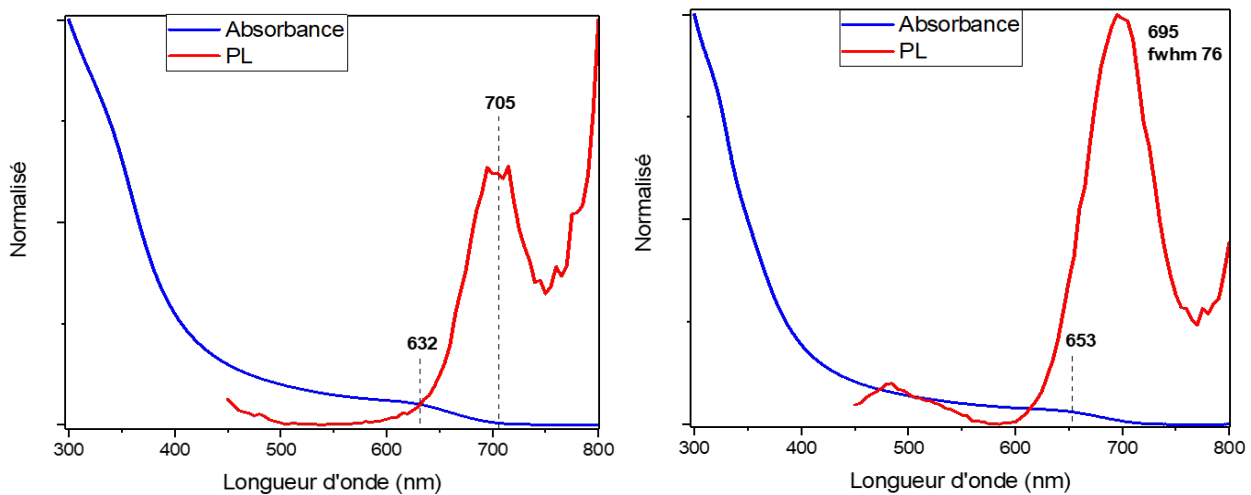


Figure. III. 27. Spectres d'absorption et de PL des NPs d'InP et des NPs d'InP/ZnS dont les cœurs ont été formés en présence de 3VA.

Sur le spectre d'absorption du brut de la réaction d'enrobage, on observe un épaulement à 653 nm (Fig. III. 27). L'analyse de PL (Fig. III. 27) montre un pic à 695 nm pour une largeur à mi-hauteur de 76 nm avec toutefois une passivation incomplète.

En comparant avec les propriétés optiques de la solution d'InP (Fig. III. 27) on constate une augmentation de l'intensité du pic d'émission et un décalage dans le rouge de l'épaulement d'absorption (653 vs 632 nm).

Si on compare avec la réaction d'enrobage des cœurs formés avec 3PA (Fig. III. 20), on observe une augmentation de la luminescence avec l'enrobage des cœurs formés par 3VA.

La diminution de la longueur de la chaîne carbonée du ligand des NPs d'InP a donc permis d'augmenter la passivation de surface par ZnS.

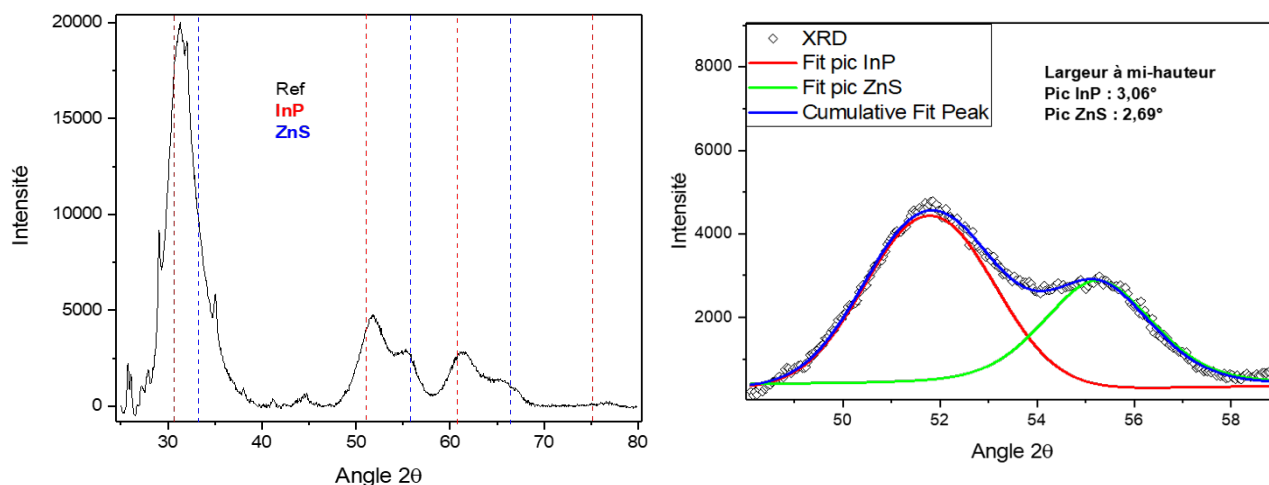
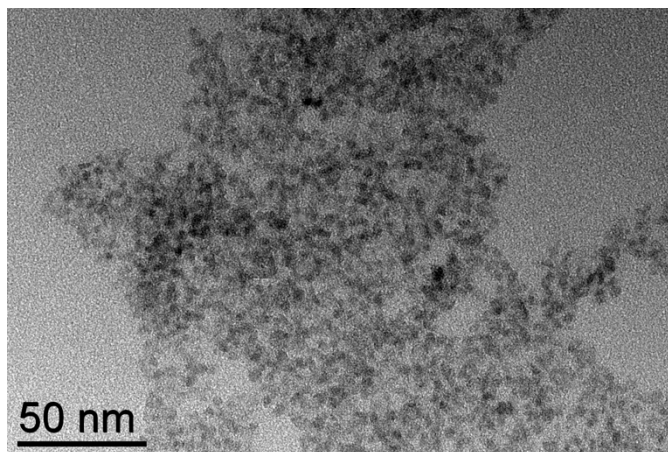


Figure. III. 28. En haut, image TEM des NPs d'InP/ZnS dont les cœurs ont été formés en présence de 3VA et enrobées à 260°C. A gauche, diffractogramme des NPs d'InP/ZnS dont les cœurs ont été formés en présence de 3VA et enrobées à 260°C. A droite, zoom sur la zone 48°-58° avec un fit de déconvolution des deux épaulements.

Sur les images de TEM (**Fig. III. 28**) on observe des NPs de 4.1 ± 0.7 nm.

Sur le diffractogramme des NPs d'InP/ZnS formés en présence de 3VA (**Fig. III. 28**), on distingue 5 des pics larges ainsi que des pics fins à (25-28° et 29 ; 35°) vraisemblablement dus à des molécules organiques résiduelles. Le plus intense des pics larges (~32°) se situe entre les deux angles qui correspondent aux plans (111) de l'InP et du ZnS. Les angles des 4 autres pics sont attribués aux plans (220) et (311) de l'InP et du ZnS. On observe un décalage des pics de l'InP vers ceux de ZnS. C'est un phénomène classiquement observé dans les architectures de type cœur/coquilles. La compression de la maille d'InP^{7,8,9} à l'interface avec le ZnS entraîne alors ce

décalage. La présence supplémentaire des pics à 55,7°C et 66,4° peut être attribuée à des NPs de ZnS. La déconvolution des pics du plan (220) du ZnS (**Fig. III. 28**) permet de déterminer, à partir de la formule de Scherrer, une taille de cristallite de 4,0 nm. Pour cette taille, on devrait donc avoir des QDs d'InP/ZnS de 11.5nm, s'il s'agissait de la coquille de ZnS, ce qui n'est pas observé par TEM. Le diffractogramme met en évidence la présence de QDs d'InP/ZnS et de ZnS.

ii) Enrobage à 300°C

La deuxième méthode d'enrobage consiste à maintenir la température de réaction à 260°C pendant une heure puis à l'augmenter à 300°C pendant une heure afin d'essayer d'améliorer la passivation.

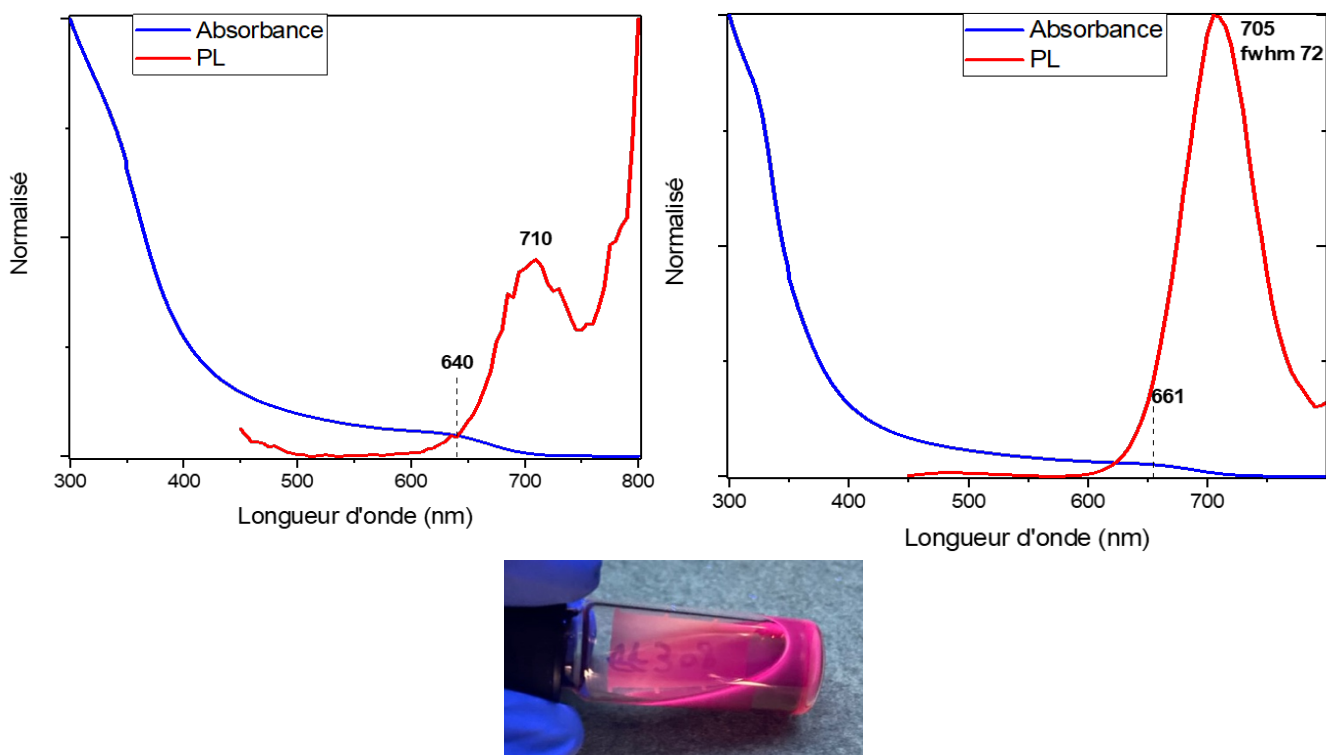


Figure. III. 29. Spectres d'absorption et PL et solution irradiée sous UV des NPs d'InP/ZnS formées à partir de 3VA et enrobées à 300°C.

L'analyse UV-Vis du brut de la réaction d'enrobage montre un épaulement d'absorption à 661 nm (**Fig. III. 29**). Sur le spectre PL on observe un pic à 705 nm avec une largeur à mi-hauteur de 72 nm (**Fig. III. 29**). Comparé à l'enrobage à 260°C vu précédemment, la courbe du pic de PL de la

solution d'enrobage à 300°C remonte plus tardivement ce qui signifie une meilleure passivation par ZnS.

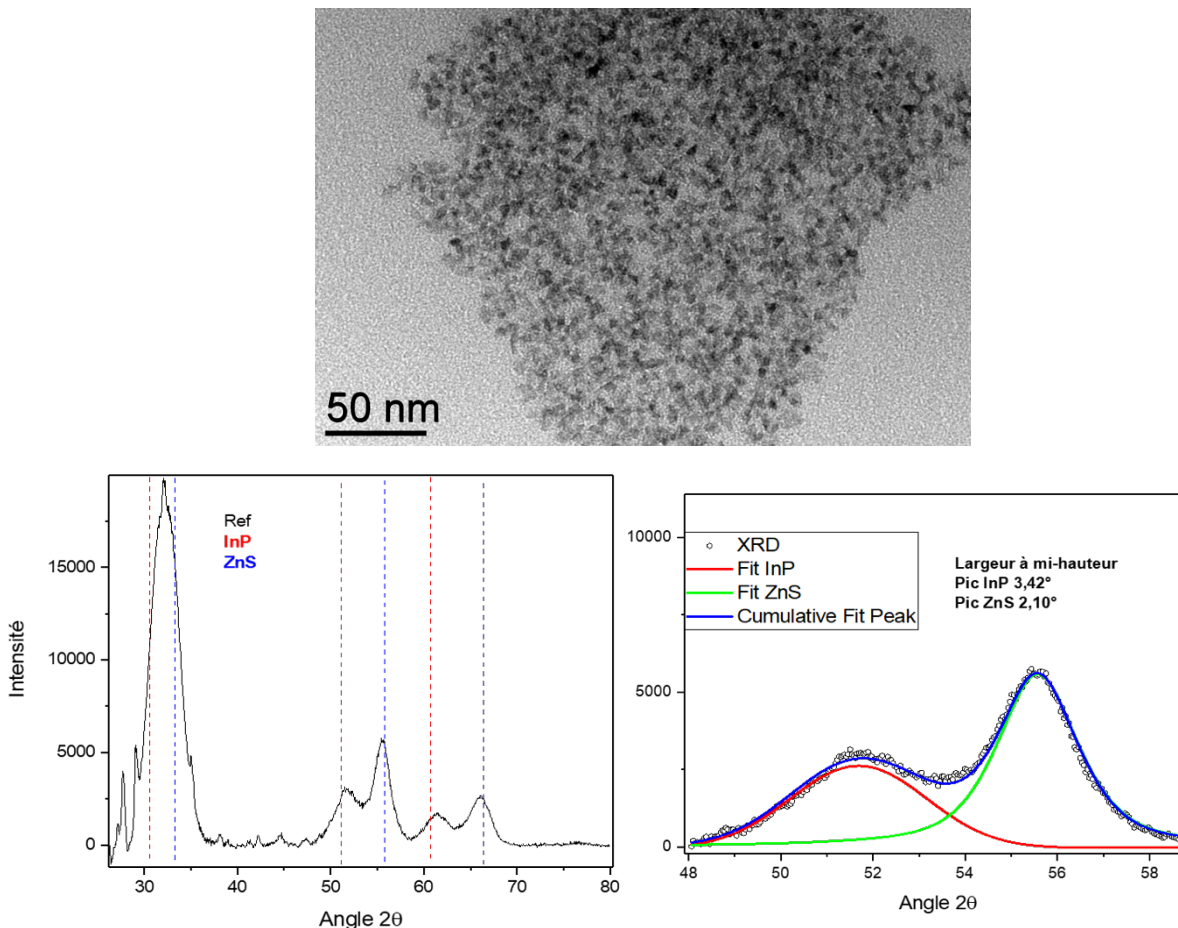


Figure. III. 30. En haut, image TEM des NPs d'InP/ZnS dont les cœurs ont été formés en présence de 3VA et enrobées à 300°C. A gauche, diffractogramme des NPs d'InP/ZnS dont les cœurs ont été formés en présence de 3VA et enrobées à 300°C. A droite, zoom sur la zone 48°-58° avec un fit de déconvolution des deux épaulements.

On mesure des nanoparticules de 4.3 ± 0.9 nm par TEM.

L'analyse DRX montre un diffractogramme des QDs post enrobage similaire à celui obtenu précédemment avec l'enrobage à 260°C (**Fig. III. 30**) avec des pics attribués au réseau du ZnS, plus intenses. La déconvolution du pic du plan (220) de ZnS (**Fig. III. 30**) montre une taille de cristallite de 5,2 nm. Comparé à l'enrobage à 260°C on observe une augmentation de la taille de cristallite de ZnS (4.0 nm à 260°C). La taille des NPs d'InP/ZnS serait de 13.6 nm si on attribuait tous ces pics aux QDs d'InP/ZnS ce qui n'est pas le cas ici (4.3 nm). On confirme alors la présence de QDs d'InP/ZnS et de NPs de ZnS. La mesure globale de l'échantillon montre une augmentation de la taille des nanoparticules comparé à l'enrobage à 260°C (4.3 vs 4.1 nm).

L'augmentation de température d'enrobage a entraîné une augmentation de la passivation par ZnS et de la taille des NCs de ZnS formées en parallèle.

Enrobage par le ZnS des cœurs formés avec 2VA

Les cœurs d'InP formés avec 2VA ont été enrobés selon la méthode détaillée à la section **III.B.3.1** (**Fig. III. 26**).

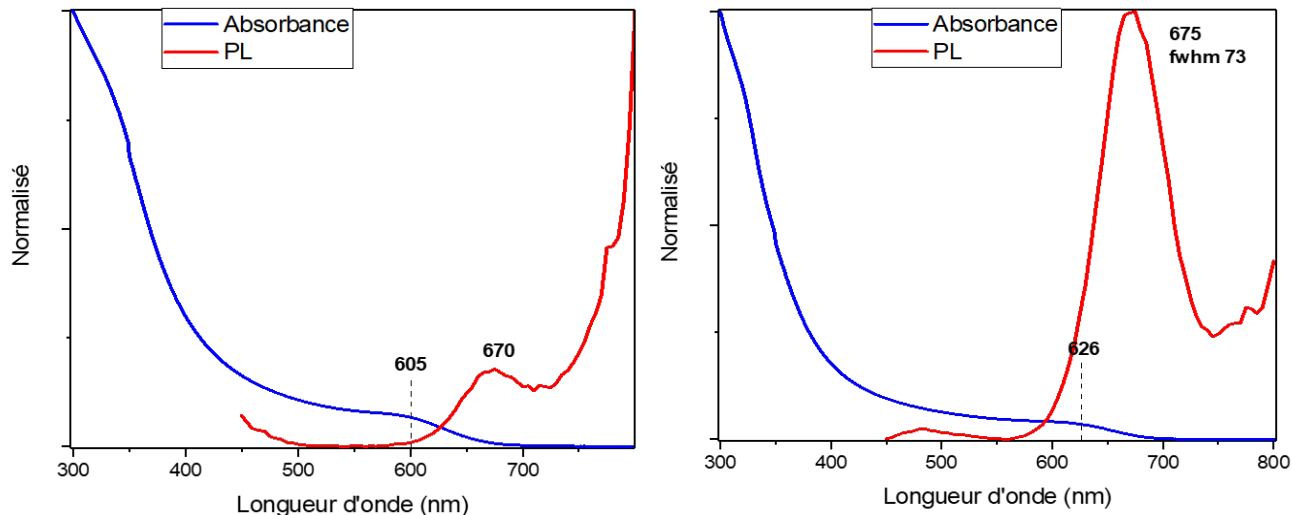


Figure. III. 31. Spectres d'absorption et PL des NPs d'InP formées à partir de 2VA et des NPs d'InP/ZnS formées à partir de 2VA et enrobées à 260°C.

Sur le spectre UV-Vis, on observe un épaulement d'absorption à 626 nm (**Fig. III. 31**). L'analyse de PL (**Fig. III. 31**) montre un pic à 675 nm avec une largeur à mi-hauteur de 73 nm mais les cœurs d'InP ne sont pas complètement passivés. Comparées avec les propriétés optiques des cœurs d'InP avec 2VA, on constate une augmentation de l'intensité du pic d'émission et un décalage dans le rouge de l'épaulement d'absorption (626 vs 606 nm). L'augmentation de la longueur d'onde d'absorption pourrait provenir d'une recristallisation des cœurs d'InP à plus haute température (260°C) que celle de leurs synthèses (150°C).

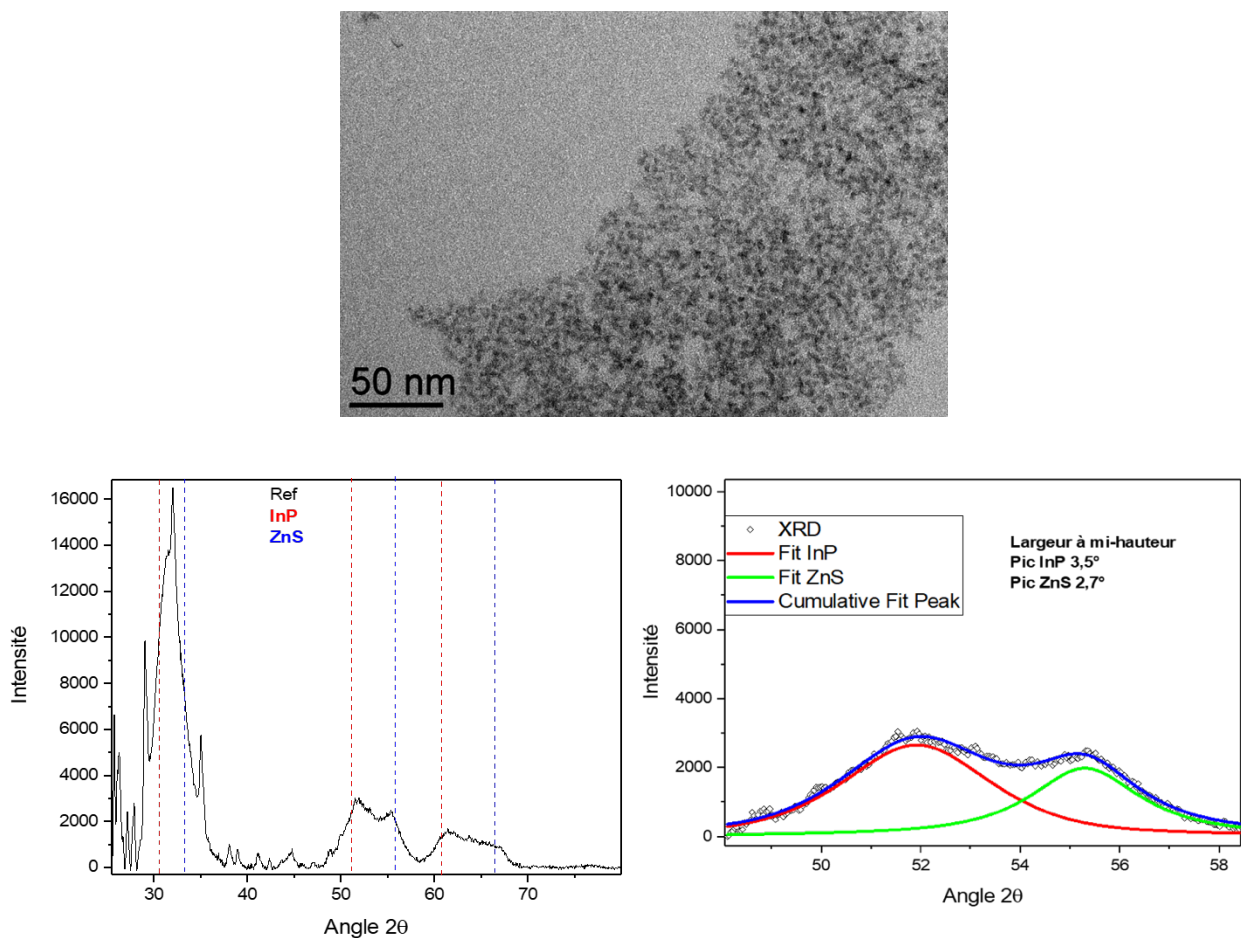


Figure. III. 32. En haut, image TEM des NPs d'InP/ZnS dont les cœurs ont été formés en présence de 2VA et enrobés à 260°C. A gauche, diffractogramme des NPs d'InP/ZnS dont les cœurs ont été formés en présence de 2VA et enrobés à 260°C. A droite, zoom sur la zone 48°-58° avec un fit de déconvolution des deux épaulements.

Les images TEM des NPs d'InP/ZnS formées à partir de 2VA, permettent de mesurer des nanoparticules de 3.5 ± 0.6 nm.

Le diffractogramme de la poudre des QDs d'InP/ZnS formés en présence de 2VA ressemble à celui obtenu avec l'enrobage de la synthèse des cœur formés par 3VA (**Fig. III. 32**). Le plus intense des pics larges ($\sim 32^\circ$) se situe entre les deux angles qui correspondent aux plans (111) de l'InP et du ZnS. Les angles des 4 autres pics sont attribués aux plans (220) et (311) de l'InP et du ZnS. On observe un décalage des pics de l'InP vers ceux de ZnS. La présence supplémentaire des pics à $55,7^\circ$ et $66,4^\circ$ peut être attribuée à des NPs de ZnS. La déconvolution des pics du plan (220) du ZnS (**Fig. III. 32**) permet de déterminer, à partir de la formule de Scherrer, une taille de cristallite de 4,0 nm. Pour cette taille, on devrait donc avoir des QDs de InP/ZnS de 11nm, s'il s'agissait de la coquille de ZnS, ce qui n'est pas observé par TEM. Le diffractogramme met en évidence la présence de QDs d'InP/ZnS et de ZnS

L'enrobage des cœurs formés avec 2VA ne permet pas d'avoir une passivation complète de la surface pas ZnS. De plus il y a formation de NCx de ZnS. On peut conclure les cœurs d'InP ne peuvent pas être enrobés de manière optimale à 260°C s'il y a 2 équivalents ou plus d'acide valérique dans leur synthèse.

III.B.6 Ajout de zinc dans la synthèse de NPs d'InP avec l'acide valérique

Lors de travaux réalisés dans l'équipe¹⁰ l'effet de l'addition de précurseur d'amidinate zinc dans la synthèse de NPs d'InP avec l'amidinate d'indium a été étudié. Le complexe de zinc entraîne une augmentation de rendement quantique (QY) et la passivation de surface des QDs par des complexes de zinc. La même approche a été étudiée ici.

III.B.6.1 Variation du précurseur de zinc

Trois complexes de zinc ont été testés : l'amidinate de zinc, le stéarate de zinc et l'acétate de zinc. Les réactions sont réalisées en une seule étape, comme précédemment, et le précurseur de zinc est ajouté avec les réactifs à TA (**Fig. III. 33**).

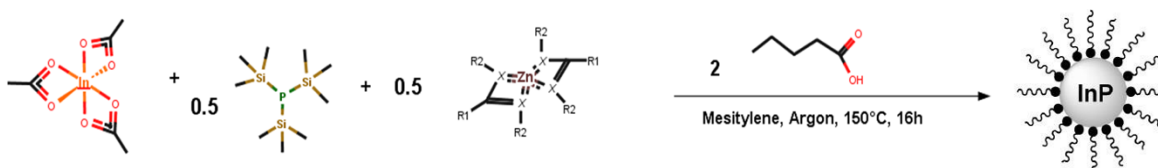


Figure. III. 33. Schéma réactionnel de la synthèse de NPs d'InP en présence de $\text{In}(\text{OAc})_3$ et de précurseur de zinc.

Dans les 3 cas, la solubilisation des réactifs est plus rapide que sans l'ajout de zinc. Pour les carboxylates de zinc, l'augmentation de la longueur de chaîne entraîne une augmentation de la vitesse de solubilisation des réactifs, couplée à un ralentissement des changements de couleur.

Pour la réaction avec l'amidinate de zinc, on observe la formation d'une fumée blanche lors de l'ajout de l'acide valérique à TA. Les changements de couleur du milieu réactionnel sont plus rapides que ceux observés avec les carboxylates de zinc. Après la réaction on observe la formation d'un précipité bordeaux. L'observation de la fumée blanche pourrait être attribué à la formation du carboxylate de zinc.

Caractérisations :

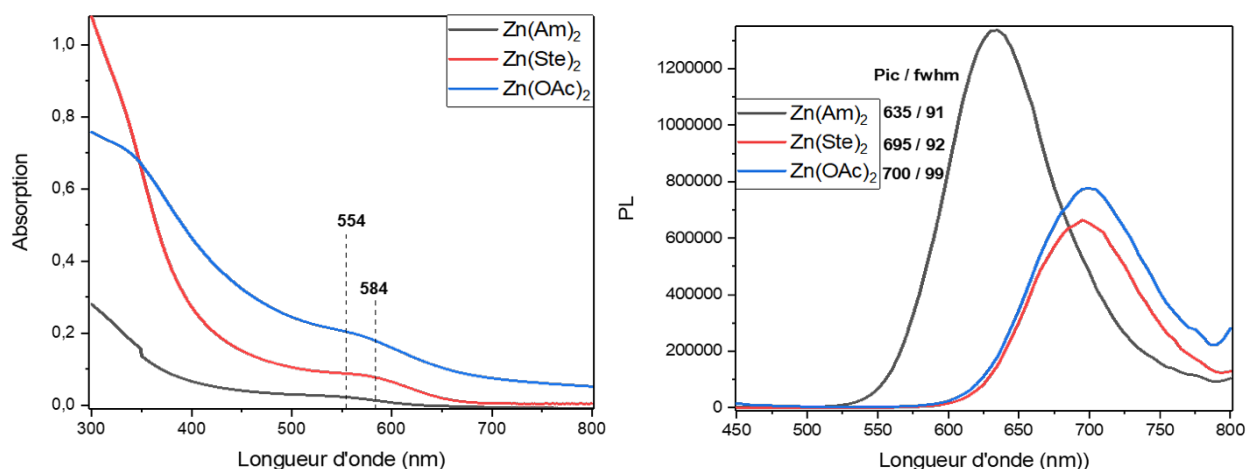


Figure. III. 34. Spectres d'absorption (gauche) et de PL (droite) des NPs d'InP en présence de précurseur de zinc.

Les analyses d'absorption et de PL sont effectuées avec les bruts des réactions de même concentration (**Fig. III. 34**).

L'analyse UV-Vis du brut de la réaction avec le Zn(OAc)₂ montre une courbe d'absorption avec un fond d'absorption continue. Ce profil peut être le signe d'une faible stabilisation colloïdale des particules entraînant un phénomène de diffusion dans l'échantillon. On observe un épaulement large observé à 584 nm tout comme pour la réaction Zn(Ste)₂. Enfin pour la réaction avec Zn(Am)₂, on distingue un épaulement à 554 nm.

L'utilisation de l'amidinate de zinc dans la synthèse de NPs d'InP entraîne donc un décalage dans le bleu de l'absorption comparé aux carboxylates de zinc (554 vs 584 nm).



Figure. III. 35. De gauche à droite, brut des synthèses de NPs d'InP avec Zn(OAc)₂ ; Zn(Ste)₂ et Zn(Am)₂ irradiés sous une lumière UV.

Concernant les maxima de PL, les résultats sont cohérents avec les observations en UV-Vis. Ainsi, en présence des carboxylate $Zn(OAc)_2$ et $Zn(St)_2$ on observe des longueurs d'onde quasiment identiques (largeur à mi-hauteur du pic en nm) à 700 (99) et 695 (92) nm respectivement (**Fig. III. 34**). Enfin avec $Zn(Am)_2$ il y a un pic de PL à 635 nm avec une largeur à mi-hauteur de 91 nm. Concernant l'intensité de PL, l'utilisation de $Zn(Am)_2$ entraîne une augmentation d'intensité d'un facteur ~ 2 comparé aux carboxylates de zinc.

Si on compare avec les propriétés optiques des réactions sans zinc avec l'acétate d'indium et l'acide valérique dans les mêmes conditions, on observe un décalage dans le bleu de l'absorption quand le zinc est ajouté (**Tab. III. 5**). Cependant pour l'analyse de PL il y a un décalage dans le rouge quand le zinc est ajouté avec une forte augmentation de l'intensité, environ 15 fois plus élevée (**Tab. III. 5**).

Précurseur de zinc	Absorbance (nm)	Emission (nm)	Fwhm (nm)	Facteur intensité PL	Déplacement de Stokes (nm)
$Zn(Am)_2$	554	635	91	30	79
$Zn(OAc)_2$	584	700	99	15	116
$Zn(St)_2$	584	695	92	15	111
Sans zinc	605	672	~ 73	1	67

Tableau. III. 5. Propriétés optiques des NPs d'InP synthétisées en présence de $In(OAc)_3$ et de précurseur de zinc.

Concernant le déplacement de Stokes, qui est la différence entre les longueurs d'onde de l'absorption et de l'émission, il est augmenté lorsque des carboxylates de zinc sont ajoutés à la réaction (>100 nm). Cela met en évidence que le chemin de recombinaison radiative de l'exciton est modifié, avec une recombinaison de plus basse énergie.

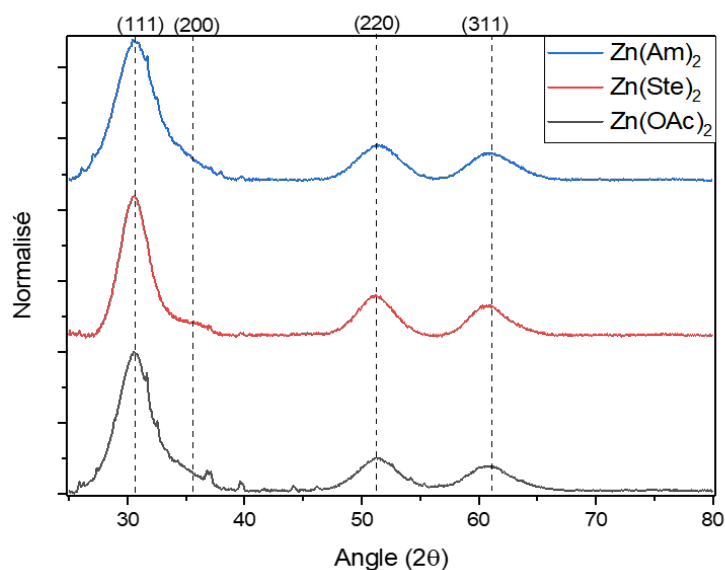


Figure. III. 36. Diffractogrammes des NPs d'InP synthétisées en présence de In(OAc)₃ et de précurseur de zinc.

Avec les analyses par DRX (**Fig. III. 36**), on distingue dans les 3 cas, sur les diffractogrammes des poudres lavées, 3 pics correspondant aux plans de l'InP blende (111), (220) et (311). Sur le diffractogramme de la réaction avec Zn(Ste)₂ l'intensité attribuée au plan (200) à 35.5° augmente légèrement et on distingue alors un épaulement.

Les diffractogrammes obtenus ne montrent pas de variation des angles des pics comparé aux références de l'InP.

Pour conclure, l'addition de complexe de zinc permet d'augmenter la luminescence des cœurs d'InP. Ce résultat est en accord avec les travaux précédemment¹⁰ réalisés démontrant la passivation par le zinc à travers sa coordination en surfaces des QDs d'InP.

Le stéarate de zinc est conservé pour la suite car les NPs obtenues sont stables en solutions et montrent un pic de PL dans le rouge.

Quelques essais de variation du ratio In:Zn n'ont montré aucun effet significatif et concluant.

III.B.6.2 Variation des équivalents d'acide valérique avec le Zn(Stéarate)₂

En conservant les conditions de synthèse précédentes (150°C/16h/0.5 PTMS), l'influence des équivalents d'acide valérique a été étudiée (**Fig. III. 37**).

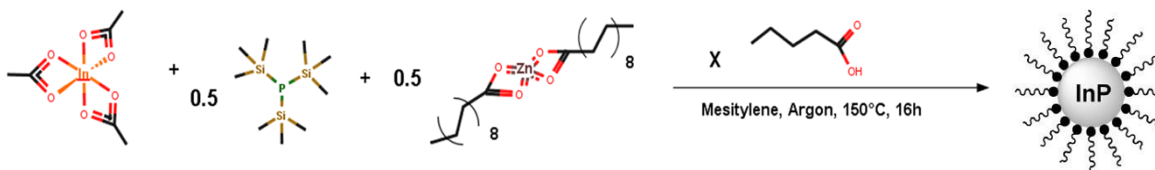


Figure. III. 37. Schéma réactionnel de la synthèse de NPs d'InP en présence de $\text{In}(\text{OAc})_3$, de précurseur de zinc, et différents équivalents d'acide valérique.

Lors de la montée en température la diminution de la quantité d'acide libre entraîne un ralentissement de la vitesse de solubilisation des réactifs et des changements de couleurs de solution plus rapides. L'influence de la quantité d'acide libre dans la synthèse avec $\text{In}(\text{OAc})_3$ sans zinc a été étudiée précédemment avec les mêmes tendances sur la solubilisation des réactifs et changement de couleurs.

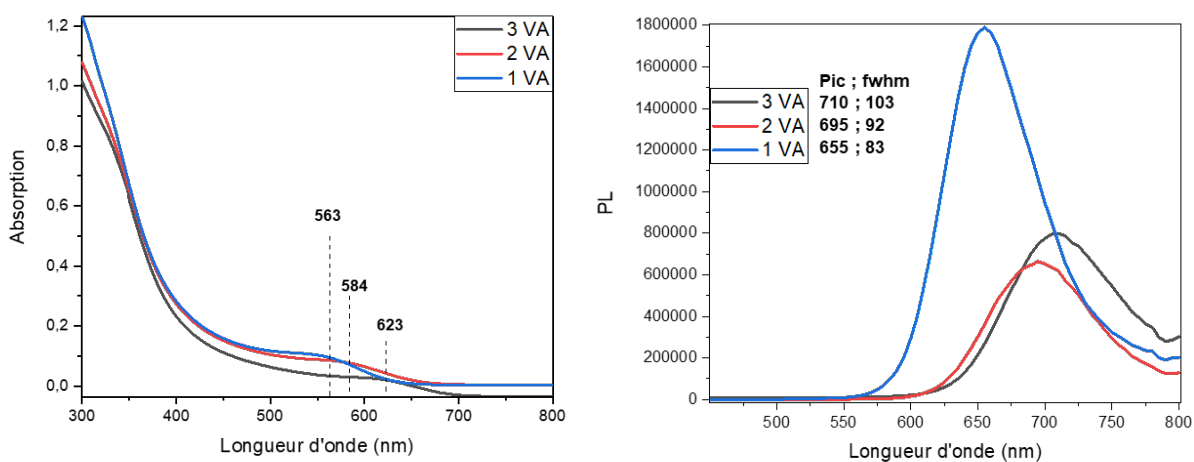


Figure. III. 38. Spectres d'absorption (gauche) et de PL (droite) des NPs d'InP synthétisées en présence de $\text{In}(\text{OAc})_3$, de $\text{Zn}(\text{St})_2$ et de différents équivalents de VA.



Figure. III. 39. Solutions irradiées sous UV de NPs d'InP synthétisées en présence de $\text{In}(\text{OAc})_3$, de $\text{Zn}(\text{St})_2$ et de différents équivalents de VA : 1- gauche ; 2 - milieu ; 3 - droite.

Les analyses d'absorption et de PL sont effectuées avec les bruts des réactions de même concentration pour pouvoir être comparables (**Fig. III. 38**).

Les analyses UV-Vis du brut des réactions montrent une augmentation de la longueur d'onde de l'épaule d'absorption en fonction de la quantité d'acide libre (3 ; 2 ; 1 VA) présente dans le milieu (623 vs 584 vs 563 nm) (**Tab. III. 6**). On observe la même tendance pour la PL avec des maxima se décalant dans le rouge et aussi des largeurs à mi-hauteur plus importantes quand la quantité d'acide libre augmente (fwhm en nm à côté des maxima) : 710 (103) vs 695 (92) vs 655 (83) nm pour 3 ; 2 ; 1 VA respectivement. Concernant l'intensité de PL celle-ci augmente d'un facteur 2 pour la réaction avec 1VA.

Équivalents de VA	Absorbance (nm)	Emission (nm)	Fwhm (nm)	Facteur intensité PL
3	623	710	103	1
2	584	695	92	1
1	563	655	83	2

Tableau. III. 6. Propriétés optiques des NPs d'InP synthétisées en présence de In(OAc)₃ et de Zn(St)₂ et de différents équivalents de VA.

Pour conclure, l'augmentation de la quantité d'acide libre permet, avec ou sans zinc dans la réaction, de décaler dans le rouge l'absorption et l'émission des NPs d'InP et entraîne une baisse de l'intensité de PL.

III.B.6.4 Variation de la température de réaction avec le Zn(Stéarate)₂

En conservant les conditions de synthèse précédentes (16h), le ratio In(OAc)₃ : Zn(Ste)₂ (2:1), les équivalents de PTMS et les équivalents d'acide valérique (2VA), la température de variation est modifiée.

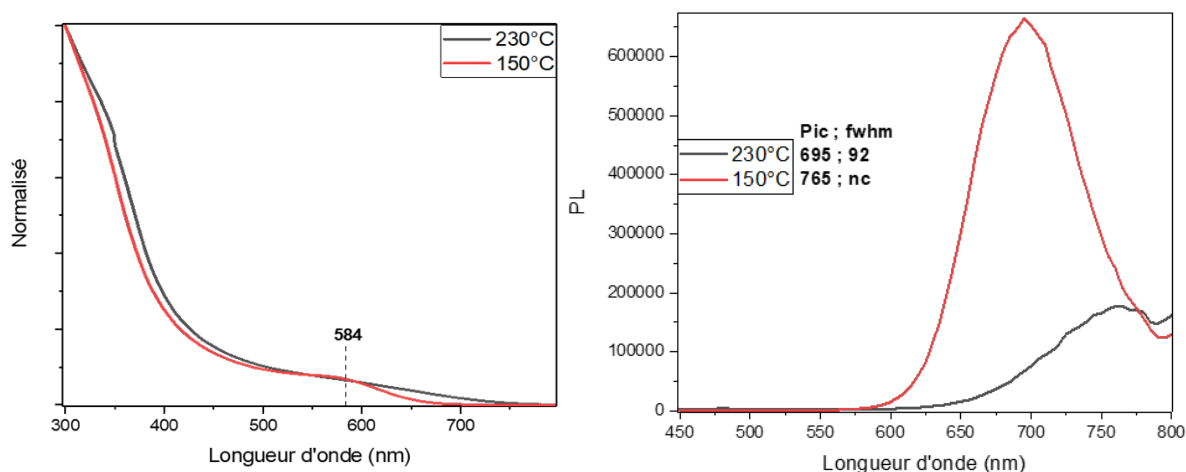


Figure. III. 40. Spectres d'absorption (gauche) et d'émission (droite) des NPs d'InP synthétisées avec $\text{In}(\text{OAc})_3$ et $\text{Zn}(\text{St})_2$ à 150 et 230°C.

L'analyse UV-Vis du brut de la réaction à 230°C montre un front d'absorption débutant à 750 nm (**Fig. III. 40**).

L'analyse de PL du brut de la réaction à 230°C montre un pic bruité à 765 nm (**Fig. III. 40**).

L'augmentation de la température de réaction dans la synthèse de NPs d'InP entraîne la disparition de l'épaule d'absorption et un décalage dans le rouge de la PL (765 vs 695 nm) avec une forte diminution de l'intensité (~ 3,8 fois moins intense).

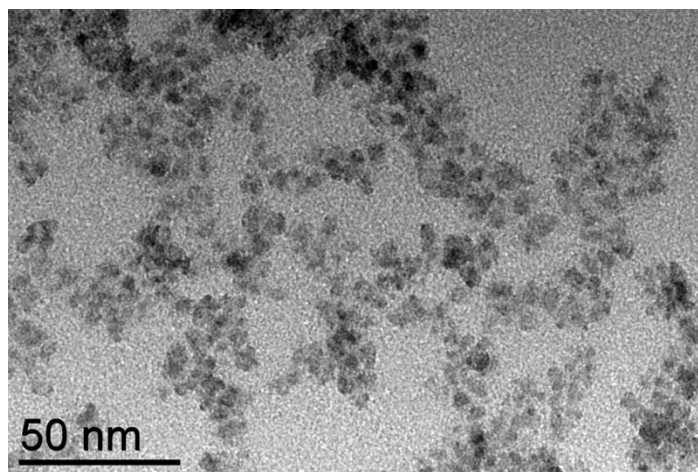


Figure. III. 41. Image TEM de NPs d'InP synthétisées avec $\text{In}(\text{OAc})_3$ et $\text{Zn}(\text{St})_2$ à 230°C.

Sur les images de TEM des particules lavées (**Fig. III. 41**) on observe des NPs de 5.3 ± 1.2 nm.

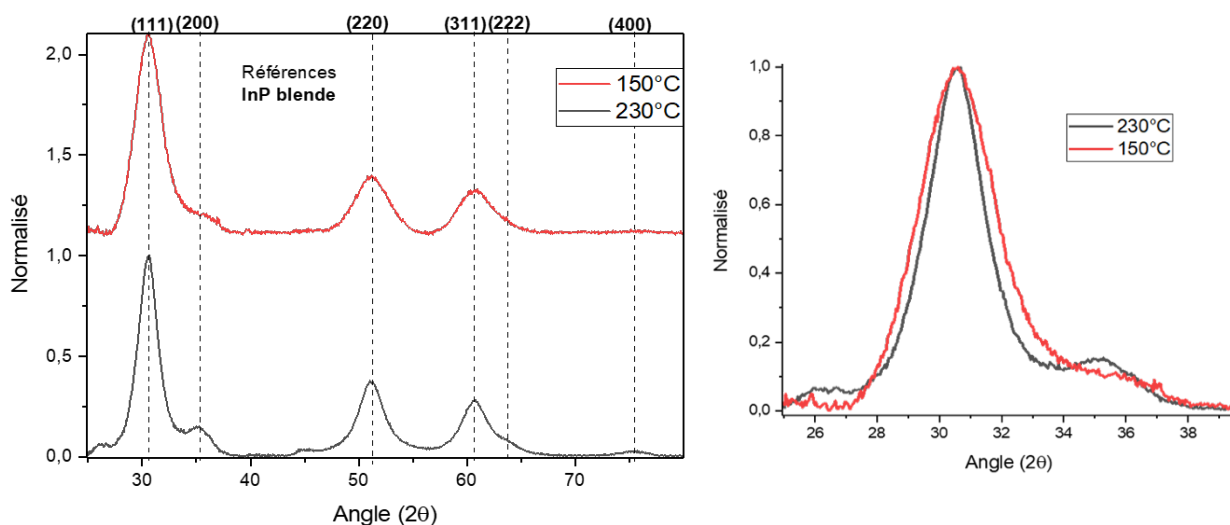


Figure. III. 42. Diffractogramme des NPs d'InP synthétisées avec $\text{In}(\text{OAc})_3$ et $\text{Zn}(\text{St})_2$ à 150 et 230°C. Zoom sur le diffractogramme entre 26° et 38°.

Avec l'analyse par DRX (**Fig. III. 42**), on distingue sur le diffractogramme de la poudre lavée 5 pics correspondant aux plans de l'InP blende (111), (200), (220), (311) et (400). Sur le diffractogramme de la réaction à 150°C l'intensité attribuée au plan (200) diminue et le pic du plan (400) n'est pas visible. Si on compare les largeurs à mi-hauteur du pic (111) en utilisant la loi de Laue-Scherrer, qui relie la taille de l'objet à la largeur à mi-hauteur, la taille des cristallites obtenues avec la réaction à 230°C est de 4,5 nm comparé à 3,4 nm pour la réaction à 150°C.

L'augmentation de la température réactionnelle dans la synthèse avec $\text{Zn}(\text{St})_2$, a permis une augmentation de la croissance des NPs d'InP et de la longueur d'onde d'émission.

III.B.6.5 Enrobage des cœurs formés à 230°C avec le $\text{Zn}(\text{Stéarate})_2$

Les cœurs d'InP formés avec 2VA à 230°C ont été enrobés selon la méthode détaillée à la section **III.B.5.1.ii**. La température d'enrobage est alors maintenue à 260°C pendant une heure puis augmentée à 300°C pendant une heure.

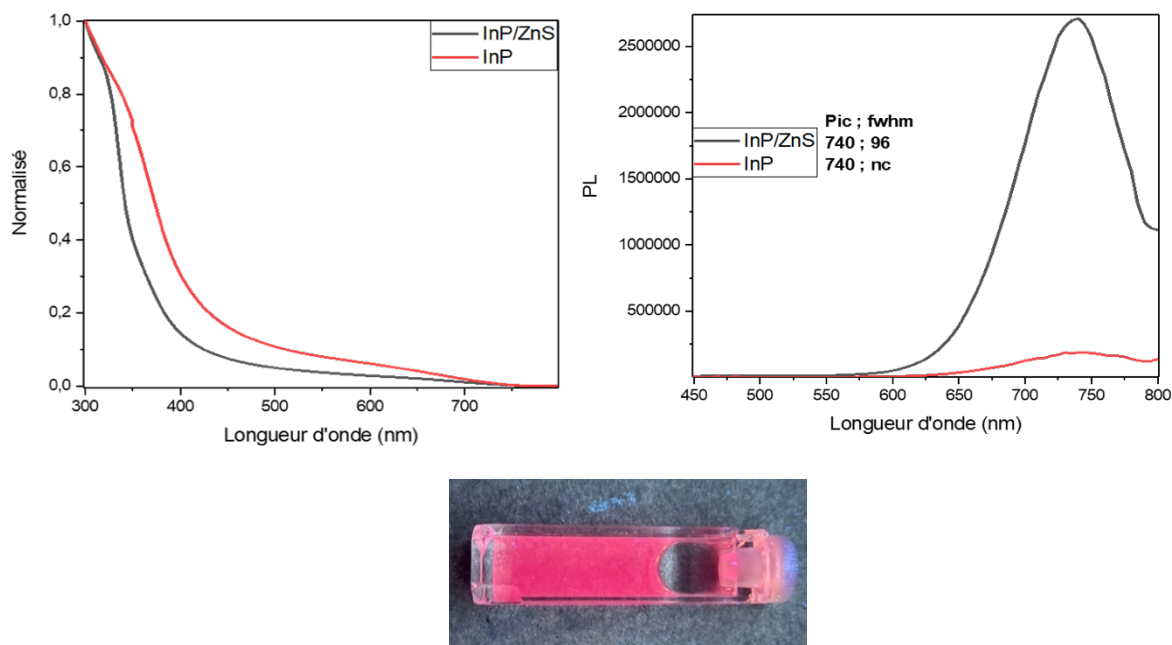


Figure. III. 43. Spectres d'absorption (gauche) et d'émission (droite) des NPs d'InP synthétisées avec $\text{In}(\text{OAc})_3$ et $\text{Zn}(\text{St})_2$ à 230°C et des NPs d'InP/ZnS enrobées à 300°C .

Sur le spectre d'absorption du brut de la réaction d'enrobage (**Fig. III. 43**) on observe un front d'absorption débutant à 750 nm. Sur le spectre de PL (**Fig. III. 43**) on observe un pic à 740 nm avec une largeur à mi-hauteur de 96 nm. La courbe de PL ne redescend pas à partir de 795 nm. L'intensité de PL du brut de la réaction d'enrobage est 14 fois supérieure à l'intensité des cœurs d'InP.

Précurseur de zinc	Température de réaction cœurs InP ($^\circ\text{C}$)	Cœurs InP ou InP/ZnS	Absorbance (nm)	Emission (nm)	Fwhm (nm)
$\text{Zn}(\text{St})_2$	230	InP	< 750	740	\emptyset
$\text{Zn}(\text{St})_2$	230	InP/ZnS	< 750	740	96
$\text{Zn}(\text{St})_2$	150	InP	584	695	92
Sans zinc	150	InP	605	672	~73
Sans zinc	150	InP/ZnS	626	675	73

Tableau. III. 7. Propriétés optiques des NPs d'InP et InP/ZnS synthétisées en présence de stéarate de zinc.

L'addition de stéarate de zinc a permis d'augmenter la passivation de surface des NPs. Les synthèses à haute température (230°C) montre une augmentation de taille des QDs qui permet alors d'atteindre des longueurs d'ondes d'émission jusqu'au proche infra-rouge (740 nm).

Les essais d'enrobage sont préliminaires car toutes les caractérisations n'ont pas pu être réalisées pour l'instant. Ces résultats demandent donc à être consolidés. L'intensité de PL est très nettement augmentée après enrobage ce qui est encourageant, toutefois, la passivation de surface semble être encore perfectible.

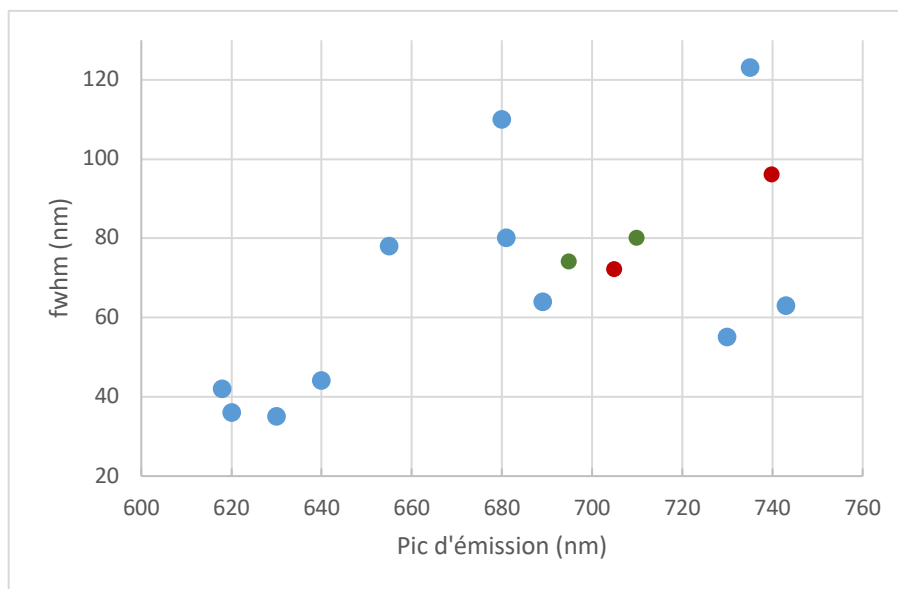


Figure. III. 44. Graphique représentant les résultats des propriétés d'émission (maximum et fwhm) obtenus dans cette thèse et dans la littérature^{6,11-20}. Les articles sont choisis en sélectionnant les meilleurs fwhm dans la gamme d'émission de 620-743 nm qui est le maximum publié. Les articles exclus sont : les dopages au cuivre, les enrobages à base de cadmium, les structures avec un cœur de ZnSe. Les points rouges représentent les NPs d'InP/ZnS synthétisées à partir de In(OAc)₃ ou In(OAc)₃ avec Zn(St)₂. Les points verts sont les NPs d'InP/ZnS formés par In(Am)₃.

Dans la littérature, concernant les QDs d'InP, obtenus sans dopage au cuivre ou enrobage au cadmium, seuls 3 résultats possèdent une longueur d'onde d'émission proche, voir aussi élevée (**Fig. III. 44**), que celle obtenue par la réaction avec In(OAc)₃ et Zn(St)₂ à 230°C (740 nm, fwhm 96 nm) . Le premier résultat est obtenu par Reiss et al après le barbotage d'un excès de PH₃ dans du myristate d'indium (735 nm, fwhm 123 nm). PH₃ est un gaz très toxique générer en amont par du phosphore de calcium¹¹. Les deux autres articles de la littérature ont montré la formation de tétraèdres d'InP avec cependant pas de preuve d'enrobage (émission obtenue par traitement avec des composés fluorés). Jeong et al en 2021 ont synthétisé des tétraèdres d'InP (pic émission 730 nm, fwhm 55 nm) avec des rendements chimiques relativement faibles par une synthèse avec du chlorure d'indium et une aminophosphine, le traitement par HF est une étape délicate qui

complique le protocole.¹² La structure de ces objets présentant différentes facettes est toutefois particulièrement intéressante. Pour finir, les travaux très récents de Zhao et al de 2022 (pic émission 743 nm, fwhm 63 nm) ont étudié des QDs formés par une synthèse avec l'acétate d'indium mélangé à l'acide myristique libre (**Fig. III. 45**)¹³, PTMS est alors injecté en solution avec une amine qui semble diminuer sa réactivité. Les rendements quantiques sont toutefois inférieurs à 2%.

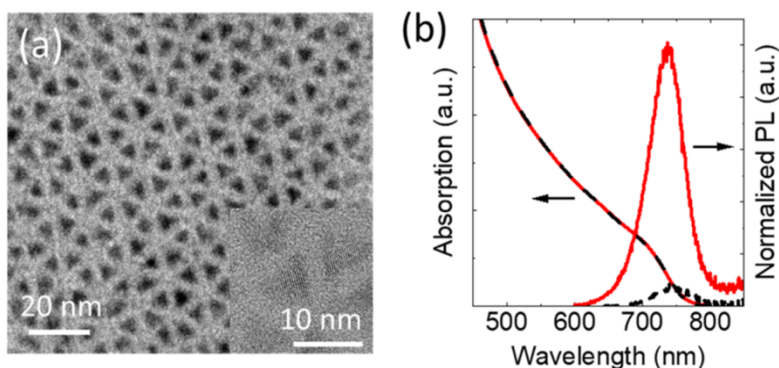


Figure. III. 45. Image TEM et spectres d'absorption et de PL des NPs d'InP synthétisées en présence de $\text{In}(\text{OAc})_3$, MA, PTMS et octylamine. Ligne noire en pointillé, spectre d'absorption des NPs d'InP. Ligne rouge, spectre d'absorption et d'émission des NPs d'InP après traitement par NOBF_4 .

Ce travail souligne à quel point les paramètres contrôlant les synthèses de QDs d'InP à partir de carboxylates d'indium et PTMS sont difficiles à appréhender et encore actuellement mal connus et maîtrisés alors qu'ils sont étudiés et utilisés depuis plus de 20 ans.

III.C Conclusion

L'acétate d'indium a été utilisé directement comme précurseur, en une seule étape, sans injection à chaud.

Trois voies de synthèse ont été étudiées.

Tout d'abord, dans le chapitre II il a été démontré que l'interaction entre un carboxylate et un amidine/amidinium permettait de fragiliser le complexe et de diminuer la température de réaction. En se basant sur ces résultats, un composé donneur de liaison hydrogène, HDA.HCl a été ajouté dans la synthèse avec l'acétate d'indium pour augmenter sa réactivité. Cette synthèse a permis la formation de NPs d'InP à basse température (150°C). La longueur d'onde d'absorbance est comparable à celles obtenues par les carboxylates d'indium à longue chaîne dans la littérature

(500-550 nm vs 560 nm avec HDA.HCl). Il s'agit d'un premier résultat marquant car la synthèse de NPs d'InP à partir d'acétate d'indium et sans acide libre, n'a jamais été observée dans la littérature. Cependant, la stabilité colloïdale se perd facilement lorsqu'on essaie de varier les paramètres de la synthèse, et notamment les particules plus grosses souffrent d'un manque de stabilisation.

Pour améliorer la stabilité colloïdale, un acide carboxylique a été ajouté en remplacement de HDA.HCl.

L'augmentation de la quantité d'acide libre favorise la croissance des NPs d'InP et le décalage dans le rouge des propriétés optiques. L'optimisation de longueur de chaîne des acides libres a montré que l'utilisation du valérique acide (VA) avec $\text{In}(\text{OAc})_3$ permet de former des NPs d'InP stables en solution et présentant un épaulement d'absorption décalé dans le rouge comparé à la réaction avec HDA.HCl. Après l'enrobage de ces NPs d'InP, un pic d'émission à 705 nm est obtenu et possède une des meilleures largeurs spectrales pour cette gamme de longueur d'onde (**Fig. III. 44**). En comparaison, les QDs synthétisés à partir de palmitate d'indium (formé in-situ par $\text{In}(\text{OAc})_3$) et d'injection multiple à haute température (280°C) de $\text{In}(\text{Pa})_3$ et PTMS, permettent d'atteindre une longueur d'onde d'émission de 635 nm.

Étonnamment l'étape préalable de formation d'un carboxylate d'indium à longue chaîne n'est donc pas une nécessité et l'acétate d'indium peut être directement utilisé comme précurseur, en protocole one-pot et à 150°C pour former des QDs d'InP. La longueur de chaîne du stabilisant peut alors être réduite à une chaîne C5 (acide valérique) sans perte de stabilité colloïdale ni modification des propriétés optiques tout en limitant l'encombrement stérique autour des cœurs d'InP. En facilitant l'accessibilité à la surface, cela ouvre la porte à la possibilité d'un enrobage par une coquille de ZnS, qui reste encore perfectible pour assurer une totale passivation des défauts de surface.

Pour finir, l'addition de précurseur de zinc dans la synthèse de NPs d'InP a été étudiée. L'ajout de stéarate de zinc dans la synthèse permet une passivation de surface des cœurs d'InP observable sur le pic de PL bien mieux défini et décalé dans le rouge. L'optimisation de tous les paramètres incluant l'augmentation de la température réactionnelle (230°C) cumulée à l'ajout de stéarate de zinc, permet d'obtenir, après enrobage, une émission dans le proche infrarouge. Cette propriété d'émission ouvre des portes pour l'utilisation des QDs en biologie du fait de la fenêtre d'absorbance des tissus (voir **Chap I, Application**). La stabilité à l'air et l'optimisation de la passivation de surface, demanderont la poursuite du travail pour améliorer les protocoles d'enrobage.

Références

- (1) Gary, D. C.; Cossairt, B. M. Role of Acid in Precursor Conversion During InP Quantum Dot Synthesis. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (12), 2463–2469. <https://doi.org/10.1021/cm401289j>.
- (2) Angelé, L.; Dreyfuss, S.; Dubertret, B.; Mézailles, N. Synthesis of Monodisperse InP Quantum Dots: Use of an Acid-Free Indium Carboxylate Precursor. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (4), 2271–2278. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03117>.
- (3) Robert A. Indium Phosphide and Zinc Phosphide Nanocrystals: A Comprehensive Study of Synthesis, Surface Chemistry, and Optical Properties, 2019. <https://doctorat.univ-toulouse.fr/script/detailSout.pl?mat=81437> (accessed 2022-11-14).
- (4) *Two-Step Nucleation and Growth of InP Quantum Dots via Magic-Sized Cluster Intermediates | Chemistry of Materials*. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.5b00286> (accessed 2022-11-07).
- (5) Gary, D. C.; Glassy, B. A.; Cossairt, B. M. Investigation of Indium Phosphide Quantum Dot Nucleation and Growth Utilizing Triarylsilylphosphine Precursors. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (4), 1734–1744. <https://doi.org/10.1021/cm500102q>.
- (6) Li, Y.; Hou, X.; Dai, X.; Yao, Z.; Lv, L.; Jin, Y.; Peng, X. Stoichiometry-Controlled InP-Based Quantum Dots: Synthesis, Photoluminescence, and Electroluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (16), 6448–6452. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b12908>.
- (7) Rafipoor, M.; Dupont, D.; Tornatzky, H.; Tessier, M. D.; Maultzsch, J.; Hens, Z.; Lange, H. Strain Engineering in InP/(Zn,Cd)Se Core/Shell Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (13), 4393–4400. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01789>.
- (8) Nemoto, K.; Watanabe, J.; Sun, H.-T.; Shirahata, N. Coherent InP/ZnS Core@shell Quantum Dots with Narrow-Band Green Emissions. *Nanoscale* **2022**, *14* (27), 9900–9909. <https://doi.org/10.1039/D2NR02071H>.
- (9) *Spectroscopic Effects of Lattice Strain in InP/ZnSe and InP/ZnS Nanocrystals | The Journal of Physical Chemistry C*. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.0c07145> (accessed 2022-11-09).
- (10) McVey, B. F. P.; Swain, R. A.; Lagarde, D.; Tison, Y.; Martinez, H.; Chaudret, B.; Nayral, C.; Delpech, F. Unraveling the Role of Zinc Complexes on Indium Phosphide Nanocrystal Chemistry. *J. Chem. Phys.* **2019**, *151* (19), 191102. <https://doi.org/10.1063/1.5128234>.
- (11) Li, H.; Zhang, W.; Bian, Y.; Ahn, T. K.; Shen, H.; Ji, B. ZnF₂-Assisted Synthesis of Highly Luminescent InP/ZnSe/ZnS Quantum Dots for Efficient and Stable Electroluminescence. *Nano Lett.* **2022**, *22* (10), 4067–4073. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c00763>.
- (12) Won, Y.-H.; Cho, O.; Kim, T.; Chung, D.-Y.; Kim, T.; Chung, H.; Jang, H.; Lee, J.; Kim, D.; Jang, E. Highly Efficient and Stable InP/ZnSe/ZnS Quantum Dot Light-Emitting Diodes. *Nature* **2019**, *575* (7784), 634–638. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1771-5>.
- (13) Ramasamy, P.; Kim, N.; Kang, Y.-S.; Ramirez, O.; Lee, J.-S. Tunable, Bright, and Narrow-Band Luminescence from Colloidal Indium Phosphide Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (16), 6893–6899. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02204>.
- (14) Hussain, S.; Won, N.; Nam, J.; Bang, J.; Chung, H.; Kim, S. One-Pot Fabrication of High-Quality InP/ZnS (Core/Shell) Quantum Dots and Their Application to Cellular Imaging. *ChemPhysChem* **2009**, *10* (9–10), 1466–1470. <https://doi.org/10.1002/cphc.200900159>.
- (15) Reiss, P.; Protière, M.; Li, L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. *Small* **2009**, *5* (2), 154–168. <https://doi.org/10.1002/sml.200800841>.
- (16) Yang, X.; Zhao, D.; Leck, K. S.; Tan, S. T.; Tang, Y. X.; Zhao, J.; Demir, H. V.; Sun, X. W. Full Visible Range Covering InP/ZnS Nanocrystals with High Photometric Performance and Their Application to White Quantum Dot Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (30),

4180–4185. <https://doi.org/10.1002/adma.201104990>.

(17) Baek, J.; Allen, P. M.; Bawendi, M. G.; Jensen, K. F. Investigation of Indium Phosphide Nanocrystal Synthesis Using a High-Temperature and High-Pressure Continuous Flow Microreactor. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (3), 627–630.

<https://doi.org/10.1002/anie.201006412>.

(18) Toufanian, R.; Piryatinski, A.; Mahler, A. H.; Iyer, R.; Hollingsworth, J. A.; Dennis, A. M. Bandgap Engineering of Indium Phosphide-Based Core/Shell Heterostructures Through Shell Composition and Thickness. *Front. Chem.* **2018**, *6*.

(19) Kim, Y.; Choi, H.; Lee, Y.; Koh, W.; Cho, E.; Kim, T.; Kim, H.; Kim, Y.-H.; Jeong, H. Y.; Jeong, S. Tailored Growth of Single-Crystalline InP Tetrapods. *Nat. Commun.* **2021**, *12* (1), 4454. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24765-7>.

(20) Zhao, T.; Zhao, Q.; Lee, J.; Yang, S.; Wang, H.; Chuang, M.-Y.; He, Y.; Thompson, S. M.; Liu, G.; Oh, N.; Murray, C. B.; Kagan, C. R. Engineering the Surface Chemistry of Colloidal InP Quantum Dots for Charge Transport. *Chem. Mater.* **2022**, *34* (18), 8306–8315.

<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c01840>.

(21) Li, L.; Protière, M.; Reiss, P. Economic Synthesis of High Quality InP Nanocrystals Using Calcium Phosphide as the Phosphorus Precursor. *Chem. Mater.* **2008**, *20*.

<https://doi.org/10.1021/cm7035579>.

Chapitre IV

Étude de la variation des précurseurs de phosphore dans la synthèse des nanoparticules de phosphore d'indium avec l'amidinate d'indium

Sommaire

III.A	Introduction	- 158 -
III.B	Synthèse de nanoparticules d'InP avec les alkylsilylphosphine et l'amidinate d'indium - 159 -	
III.B.1	Synthèse de nanoparticules d'InP avec la tris(triméthylsilyl)phosphine borane (PTMS-BH ₃) - 159 -	
III.B.1.1	Variation du temps de réaction	- 159 -
III.B.1.2	Analyse du milieu réactionnel	- 163 -
III.B.1.3	Variation de la température de réaction	- 164 -
III.B.2	Synthèse de NPs d'InP avec la di(triisopropylsilyl)phosphine (HP(TiPS) ₂)	- 165 -
III.B.2.1	Variation du temps de réaction	- 167 -
III.B.2.2	Variation de la température de réaction	- 171 -
III.B.2.3	Variation des équivalents de PA à 150°C	- 174 -
III.C	Synthèse de nanoparticules d'InP avec la diéthylaminophosphine P(NEt₂)₃ et l'amidinate d'indium	- 175 -
III.C.1	Addition d'hexafluorobutyrique acide (HFB)	- 176 -
III.C.1.2	Sans chlorure de zinc (ZnCl ₂)	- 176 -
III.C.1.2	Avec chlorure de zinc	- 177 -
III.E	Conclusion	- 179 -

III.A Introduction

Comme nous l'avons vu précédemment, le développement de nanoparticules (NPs) luminescentes capables d'émettre dans l'infrarouge et à base de matériaux non toxiques est un domaine de recherche très actif. Les nanocristaux de phosphore d'indium (InP) sont des candidats idéaux mais il reste des défis à relever sur la synthèse et la croissance. Dans ce travail, l'influence de deux précurseurs phosphorés (la di(triisopropylsilyl)phosphine – $\text{HP}(\text{TiPS})_2$ et la tris(triméthylsilyl)phosphine borane - PTMS-BH_3) sur les caractéristiques des NPs d'InP obtenues a été étudiée.

La PTMS a pour désavantages d'être chère, pyrophorique, toxique et très réactive. Une rapide déplétion du précurseur de phosphore ne permet pas de maintenir un réservoir de composés pouvant continuer la croissance des particules¹. Les étapes de conversion des précurseurs, nucléation et croissance s'enchaînent très rapidement en raison de la forte réactivité de PTMS ce qui ne laisse pas de marge de manœuvre pour contrôler la croissance des NPs.

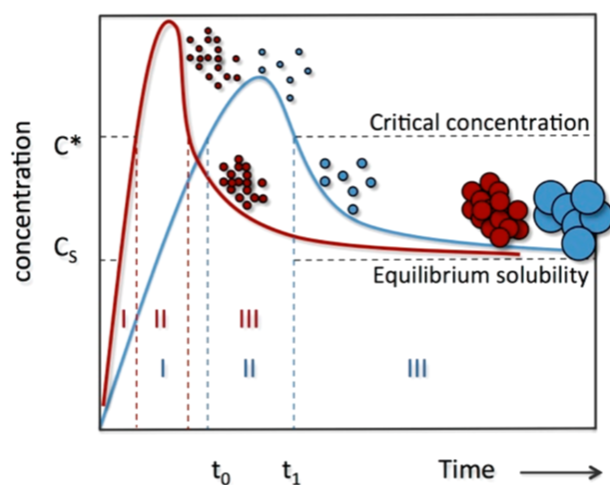


Figure. IV. 1. Modèle de LaMer². En rouge avec des précurseurs très réactifs et en bleu avec des précurseurs moins réactifs.

Selon le modèle de LaMer (**Fig. IV. 1.**) la conversion rapide des précurseurs en raison de leur forte réactivité entraîne la formation d'un grand nombre de NPs de petites tailles (en rouge sur la Fig. IV. 1). Au contraire une réactivité plus faible permettrait d'obtenir des NPs de plus grosses tailles. Pour diminuer la réactivité du précurseur de phosphore, des dérivés de PTMS plus encombrés tel que la tris(triphénylsilyl)phosphine, ont été étudiés dans la littérature^{1,3}. Avec cette même idée dans la 1^{ère} partie de ce chapitre, les groupes méthyles sur PTMS ont été remplacés par des

isopropyles pour former $\text{HP}(\text{TiPS})_2$. La variation de la silylphosphine a également été à travers la coordination d'un groupe borane sur PTMS avec le précurseur PTMS-BH_3 .

En seconde partie les réactions avec une aminophosphine seront étudiées. L'utilisation de ces composés phosphorés permet de diminuer les coûts de synthèse³, la toxicité et la dangerosité du précurseur. Le mécanisme réactionnel de formation des NPs est alors différent en raison des degrés d'oxydation égaux de l'indium et du phosphore (In^{III} vs P^{III}). De plus ce précurseur a permis la formation de NPs d'InP en forme de tétraèdre et de tétrapode avec des longueurs d'onde de photoluminescence dans le rouge ($>700 \text{ nm}$)⁴. C'est pour cela que son utilisation serait intéressante dans les réacteurs à flux afin de produire en grande quantité et pour un coût moindre des NPs avec des propriétés optimisées⁵.

III.B Synthèse de nanoparticules d'InP avec les alkylsilylphosphine et l'amidinate d'indium

III.B.1 Synthèse de nanoparticules d'InP avec la tris(triméthylsilyl)phosphine borane (PTMS-BH_3)

Le précurseur de phosphore a été synthétisé par l'équipe de Nicolas Mézailles du LHFA.

Les effets de l'encombrement stérique sur le phosphore et du caractère réducteur du borane seront étudiés ici.

III.B.1.1 Variation du temps de réaction

Pour réaliser la synthèse la réaction développée dans l'équipe avec l'amidinate d'indium a été reprise avec les conditions expérimentales optimisées pour PTMS (température, stœchiométrie) (Fig. IV. 2).

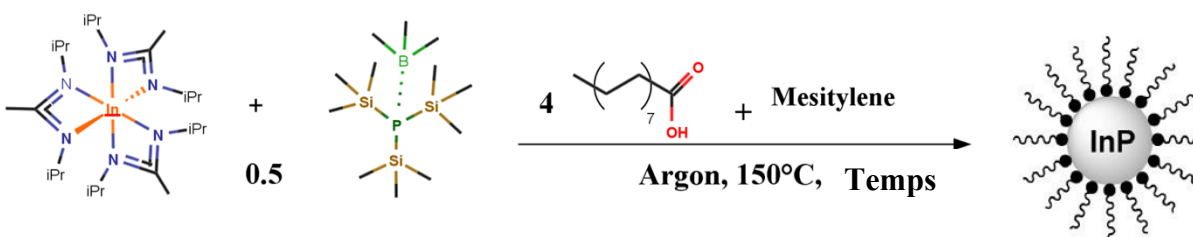


Figure. IV. 2. Schéma réactionnel de la synthèse de NPs d'InP à partir de PTMS-BH_3 .

La variation du temps de réaction est étudiée ici pour deux réactions de 2 et 21h. Les réactifs $\text{In}(\text{amid})_3$, 0.5 PTMS-BH_3 et 4PA sont mélangés dans le mésitylène et la solution est chauffée à 150°C (Fig. III.7).

Lors de la montée en température la réaction entre les précurseurs d'indium et de phosphore entraîne l'observation d'une solution jaune à TA. Le milieu réactionnel est alors trouble. A 75°C la couleur de la solution est orange et le milieu trouble. A partir de 80°C on observe une solution marron verdâtre et trouble. Après 30 min à 150°C la solution devient rouge foncé. Après la réaction on observe la formation d'un précipité rouge après une nuit en boîte à gant.

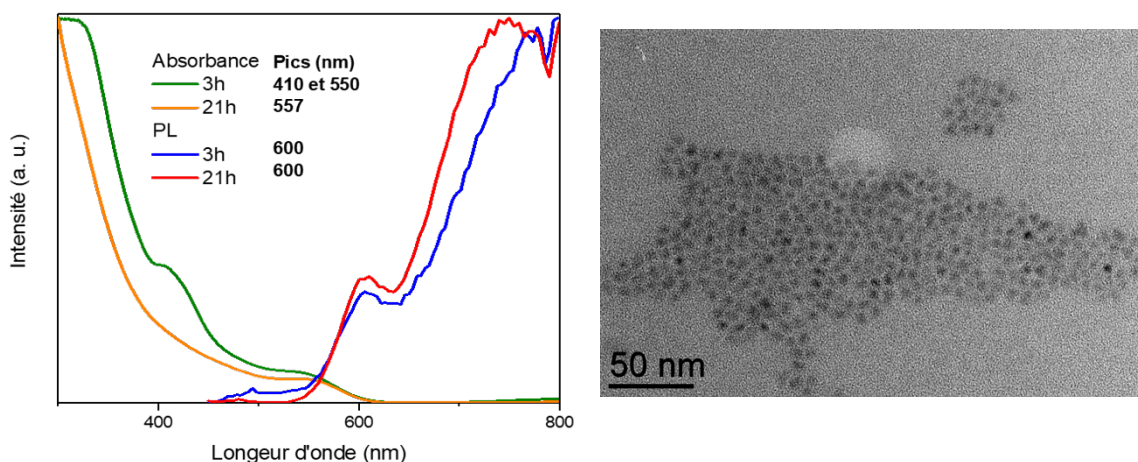


Figure. IV. 3. Spectres d'absorption et PL des NPs d'InP synthétisées en présence de PTMS-BH₃. Image TEM des NPs d'InP synthétisées en présence de PTMS-BH₃ et avec un temps de réaction de 21h.

L'analyse des propriétés optiques du brut de fin de réaction de 3h montre deux épaulements d'absorption à 410 et 550 nm (**Figure. IV. 3**) et deux pics en PL à 600 et 770 nm (**Figure. IV. 3**). Pour le brut de fin de réaction de 21h on observe un épaulement d'absorption à 557 nm et deux pics en PL à 600 et 750 nm. Sur les images de microscopie électronique de la poudre lavée du produit de la réaction de 21h (**Figure. IV. 3**), on observe des NPs de $2.7 \pm 0.5 \text{ nm}$.

La disparition de l'épaulement d'absorption à 410 nm lors de l'augmentation du temps de réaction montre que la réaction n'est pas finie après 3h. On conservera 21h de réaction pour la suite.

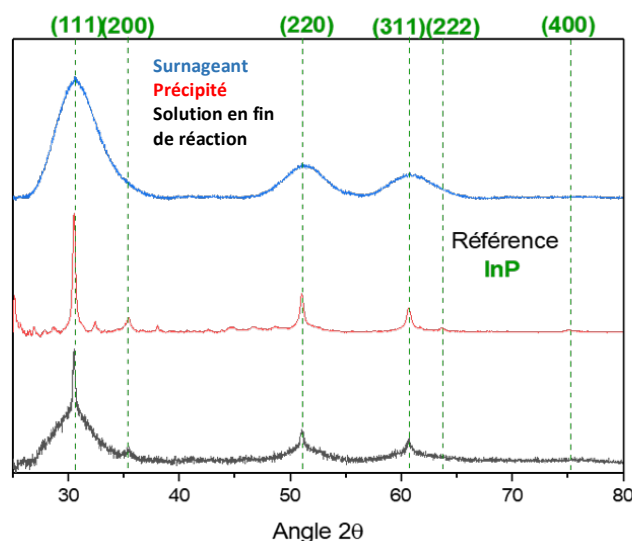


Figure. IV. 4. Diffractogramme des trois échantillons de NPs d’InP synthétisées avec PTMS-BH₃ en prenant toute la solution finale, uniquement le précipité ou uniquement le surnageant de la solution finale.

Le produit de la réaction de 21 h est caractérisé par DRX (**Figure. IV. 4**). Sur le diffractogramme de la solution de fin de réaction lavée on observe 4 pics correspondant aux angles des plans de l’InP en structure zinc blende (111), (200), (220) et (311). Ces pics larges sont prolongés par des pics fins aux mêmes angles.

Le précipité formé après stockage de la solution en boîte à gant est analysé par DRX (**Figure. IV. 4**). On observe alors 5 pics correspondant aux angles des plans de l’InP (111), (200), (220), (311) et (400). Selon la formule de Scherrer la taille des cristallites de l’InP est de 34 nm.

Après la formation du précipité le surnageant est isolé est caractérisé par DRX (**Figure. IV. 4**). On observe la disparition des pics fins aux angles de l’InP et la présence de pics larges, caractéristiques de nanoparticules, aux angles des plans de l’InP (111), (220) et (311).

La réaction de synthèse de NPs d’InP avec PTMS-BH₃ forme des NPs et des gros objets d’InP.

Précurseur	Temps de réaction	Température de réaction (°C)	Absorbance (nm)	DRX
PTMS	21h	150	530	NPs InP
PTMS-BH ₃	21h	150	557	NPs InP + InP gros objets (~30 nm)

Tableau. IV. 1. Longueur d’onde d’absorbance et caractérisation DRX en fonction du précurseur de phosphore dans la synthèse de NPs d’InP.

Comparé à la réaction dans les mêmes conditions avec PTMS (**Tab. IV. 1**), on observe un décalage dans le rouge de l'absorption de 27 nm (530 vs 557 nm). Cependant la réaction avec PTMS-BH₃ nécessite un temps de réaction plus long. Ces résultats met en évidence la plus faible réactivité de PTMS-BH₃ qui permet d'augmenter légèrement la longueur d'absorption des NPs d'InP.

Enrobage des NPs d'InP

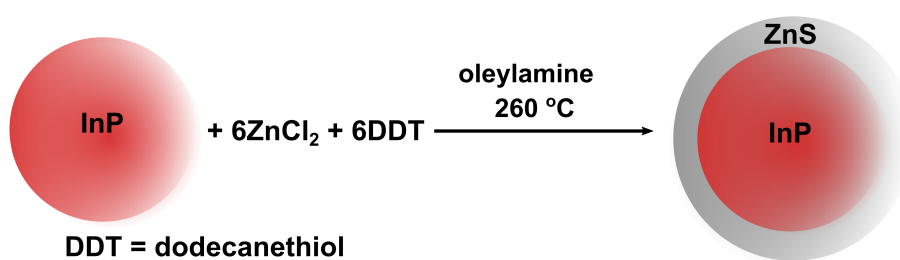


Figure. IV. 5. Schéma réactionnel de la synthèse d'enrobage des NPs d'InP avec ZnS.

Les NPs d'InP obtenues après 21h de réaction sont enrobées avec du ZnS (**Figure. IV. 5**). Après l'ajout d'oleylamine dans le brut de fin de réaction des NPs d'InP, les précurseurs de zinc (ZnCl₂) et de soufre (dodécane-thiol) sont injectés à 180°C. La solution est chauffée à 260°C pendant 2h.

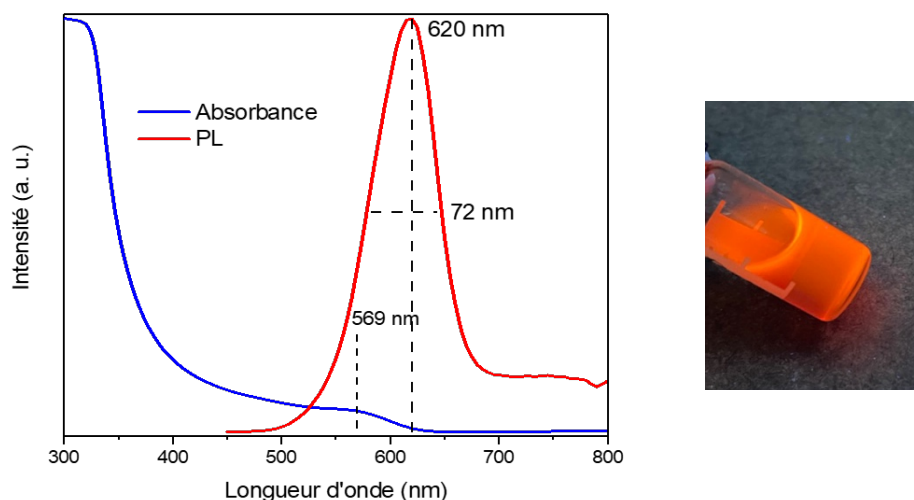


Figure. IV. 6. Spectres d'absorption et de PL du brut de fin de réaction d'enrobage. Image de la solution stockée sous air et irradiée pour la photo par une source UV.

L'analyse des propriétés optique du brut de fin de réaction d'enrobage (**Fig. IV. 6**) permet d'observer un épaulement d'absorption à 569 nm et un pic de PL à 620 nm avec une largeur à

mi-hauteur de 72 nm. La solution est luminescente orange sous irradiation UV orange post enrobage (**Fig. IV. 5**).

Précurseur	Absorbance (nm)	Emission	fwhm	Couleur luminescence
PTMS	535	570	70	Jaune
PTMS-BH ₃	569	620	72	Orange

Tableau. IV. 2. Propriétés optiques en fonction du précurseur de phosphore dans la synthèse de NPs d'InP. Fwhm : largeur à mi-hauteur du pic d'émission.

Comparé à la réaction d'enrobage des cœurs d'InP obtenus avec PTMS (**Tab. IV. 2**) on observe un décalage dans le rouge de l'émission de 50 nm pour une largeur à mi-hauteur (fwhm) similaire (570 nm, fwhm 70 nm).

La substitution de PTMS par PTMS-BH₃ combinée à une augmentation du temps de réaction, permet alors d'augmenter les longueurs d'onde des propriétés optiques en restant à basse température (150°C).

III.B.1.2 Analyse du milieu réactionnel

Le milieu réactionnel est étudié pour comprendre la formation des grosses NPs d'InP (34nm). Pour cela le milieu réactionnel de couleur marron verdâtre, observé à partir de 80°C, a été analysé en stoppant la réaction après 5 min à 100°C.

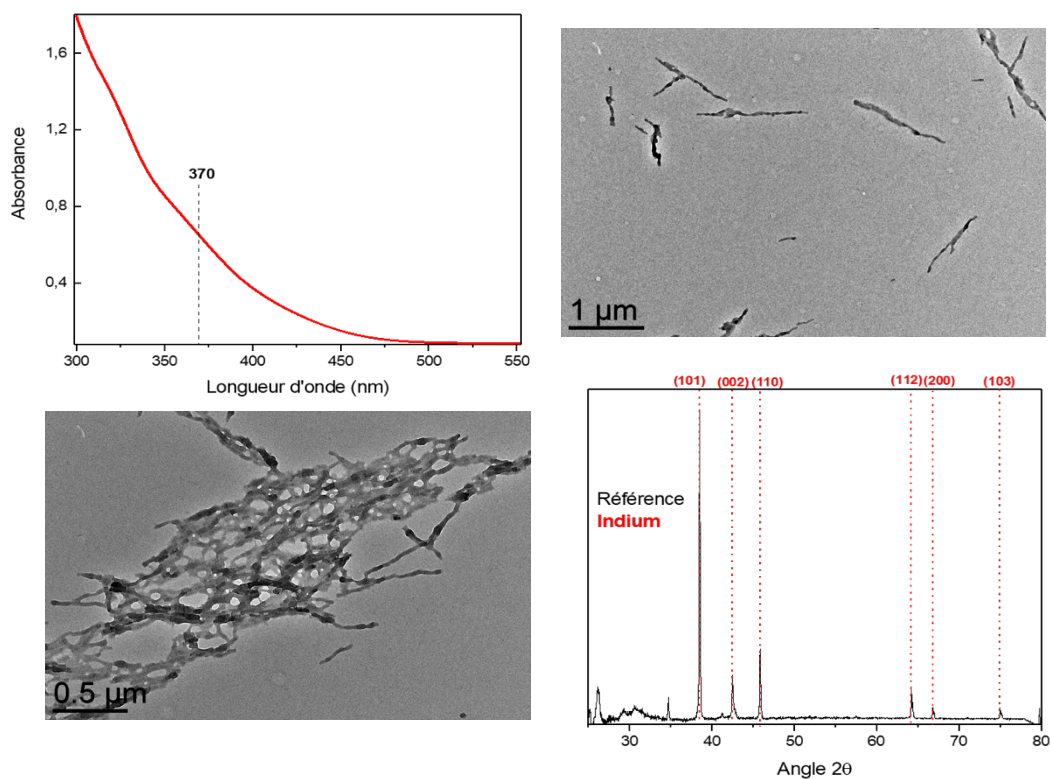


Figure. IV. 7. De gauche à droite et de haut en bas : spectre d'absorption, image TEM et diffractogramme du milieu réactionnel de la synthèse de NPs d'InP en présence de PTMS-BH₃, après 5 min à 100°C.

L'analyse UV-Visible du brut de fin de réaction montre un léger épaulement à 370 nm (**Fig. IV. 7**). Sur les images TEM de la poudre lavée (**Fig. IV. 7**) on observe des nanofils de 400 nm de long pour 35 de large. Avec le diffractogramme de la poudre lavée (**Fig. IV. 7**) on observe des pics fins aux angles des plans cristallins correspond à l'indium (101), (002), (110), (112), (200) et (203). Lors de la montée en température il y a donc formation de nanofils d'indium donnant cette couleur marron verdâtre à la solution. La conversion de cet intermédiaire réactionnel en InP pourrait expliquer l'observation de gros objets d'InP en fin de la synthèse avec PTMS-BH₃.

III.B.1.3 Variation de la température de réaction

La température de réaction a été variée en gardant les conditions de synthèse étudiées précédemment (21h, 150°C). On observe la formation d'un précipité rouge foncé. Comparé à la réaction à 150°C le volume du précipité dans le pilulier est plus important pour la réaction à 230°C.

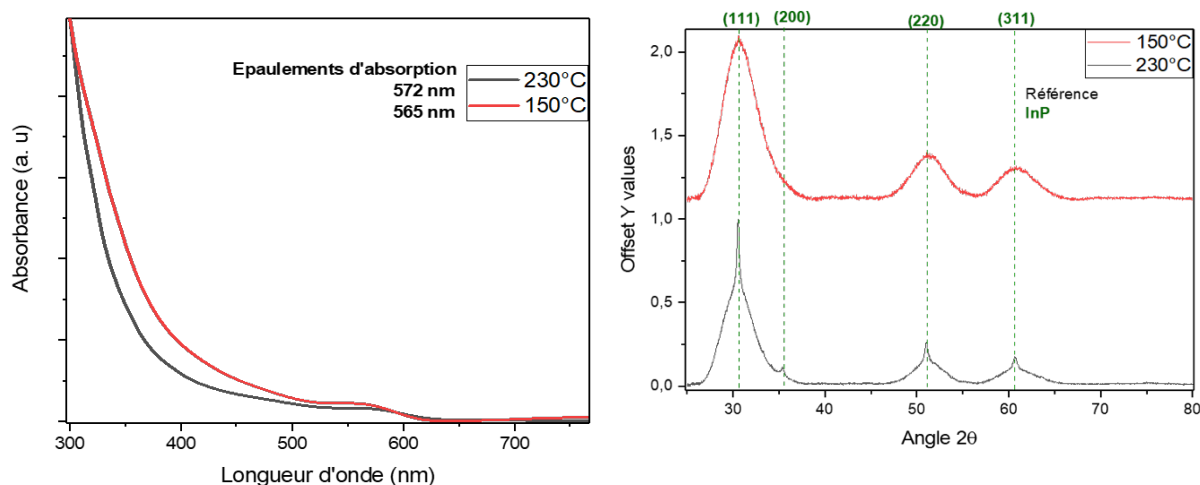


Figure. IV. 8. Spectres d'absorption des NPs d'InP synthétisées en présence de PTMS-BH₃ à 150 et 230°C.

L'augmentation de la température de réaction entraîne un léger décalage dans le rouge de l'absorption (572 vs 565 nm) (**Fig. IV. 8**). Sur le diffractogramme des poudres obtenues uniquement sur le surnageant de la solution finale (**Fig. IV. 8**), on observe pour la réaction à 230°C des pics large surmontés de pic fins pour les angles des plans de l'InP (111), (200), (220) et (311). Comparé à la réaction à 150°C les pics persistent sur le diffractogramme malgré la même fraction du produit final sélectionné (surnageant). Cela vient confirmer la formation plus importante de gros objets d'InP, observé avec le précipité post synthèse à 230°C.

III.B.2 Synthèse de NPs d'InP avec la di(triisopropylsilyle)phosphine (HP(TiPS)₂)

Le précurseur de phosphore a été synthétisé par Nanomeps au LPCNO (**Fig. IV. 9**).

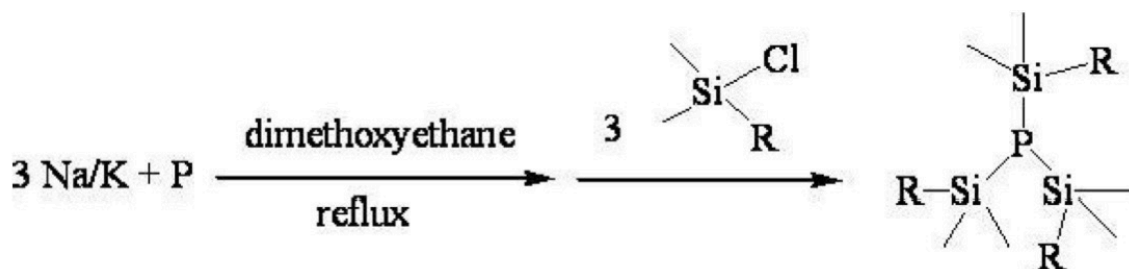
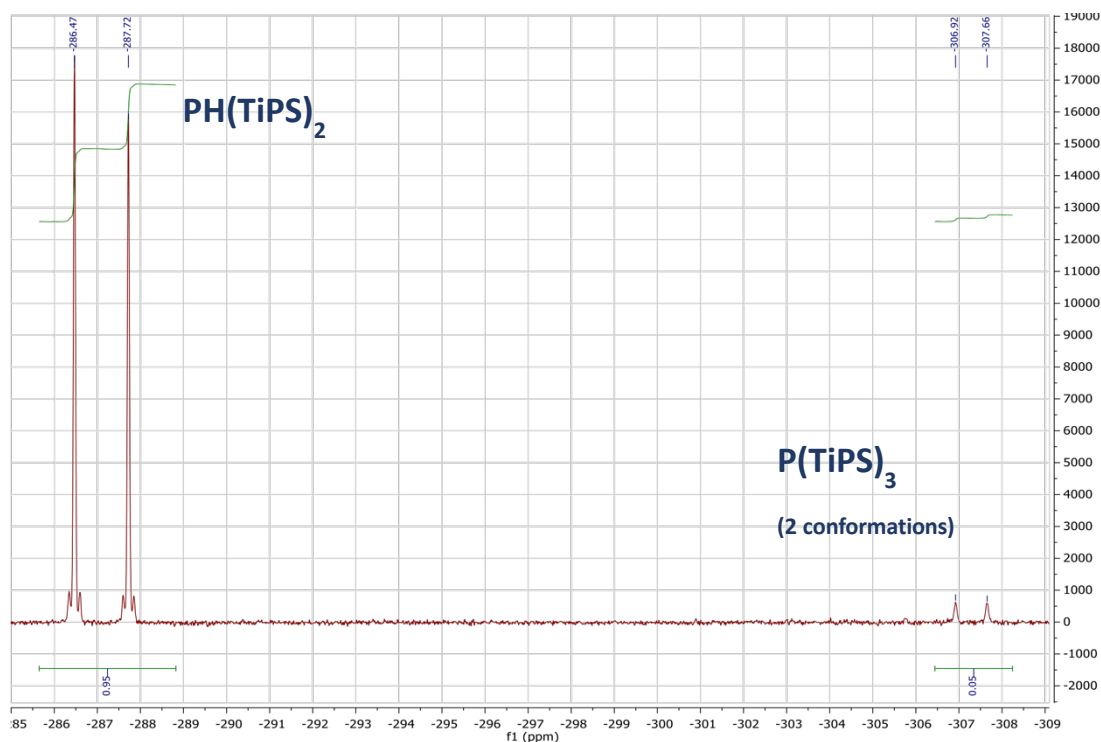


Figure. IV. 9. Schéma réactionnel utilisé par Nanomeps⁶ pour la synthèse de HP(TiPS)₂.

Étude RMN du HP(TiPS)₂

Le précurseur de phosphore a été analysé par RMN liquide ³¹P.



	$(iPr_3Si)PH_2$	$(iPr_3Si)_2PH$	1 a/1 b
$\delta(^{31}P)$	-273.9 (t)	-286.2 (d)	-311.8 (s)/-311.0 (s)

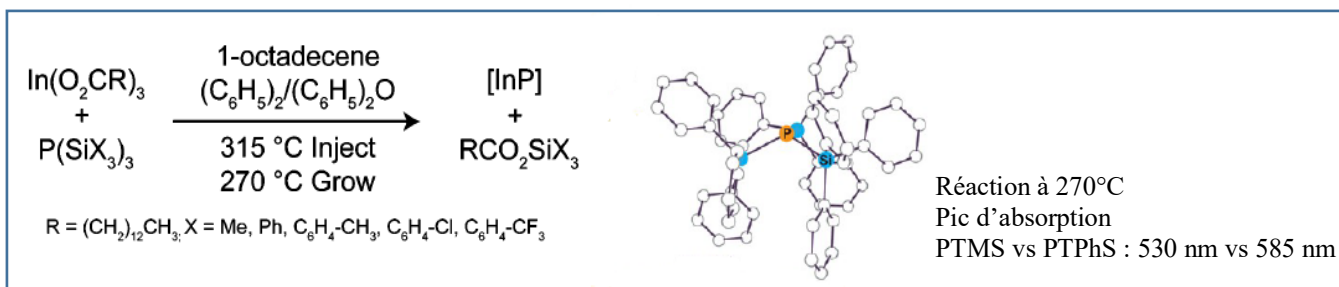
Figure. IV. 10. Spectre RMN ^{31}P du réactif fournit par Nanomeps. Déplacement chimique⁷ du H_2PTiPS , $HP(TiPS)_2$ et du $P(TiPS)_3$.

On observe deux doublets à 287 et 307 ppm (**Fig. IV. 10**). Il y a donc deux espèces de phosphore dans le produit. D'après les travaux de Driess et al sur l'étude RMN du $PTiPS$ ⁷, il y a deux pics pour le produit pur en raison de deux conformations possibles à -311.8 et -311 ppm. D'après le spectre RMN et selon l'intégration des pics il y a 95% de $PH(TiPS)_2$ et 5% de $PTiPS$ pur.

Le protocole de synthèse de la $PTiPS$ est identique à celui représenté sur la figure IV. 9. Cette synthèse a été utilisée pour former la tris(triéthylsilyle)phosphine et la tris(tributylsilyle)phosphine⁸. La formation de sous-produit de type $PH(SiR_3)_2$ a déjà été observé par Snee et al⁸.

Étude de la littérature

Dans la littérature deux études sur l'utilisation de silylphosphine encombrées ont été menées par Gary et al et Joung et al, avec les carboxylates d'indium (**Fig. IV. 11**).



P Precursors	InP (nm)	FWHM (nm)	Reaction temperature (°C)
P(SiMe ₃) ₃ (1)	495 to 601	49 to 60	230 to 300
P(SiMe ₂ - <i>tert</i> -Bu) ₃ (2)	560 to 640	50 to 62	210 to 300

Figure IV. 11. Schéma réactionnel de la synthèse de NPs d'InP en présence de la tris(triphénylsilyl)phosphine (PTPhS). Comparaison des propriétés optiques des NPs d'InP synthétisées en présence de PTMS ou tris(*tert*-butyldimethylsilyl)phosphine (P(SiMe₂-*tert*-Bu)₃).

La substitution des groupes méthyles par des alkyles plus encombrés entraîne alors un décalage dans le rouge des propriétés optiques^{1,3} (**Fig. IV. 11**).

III.B.2.1 Variation du temps de réaction

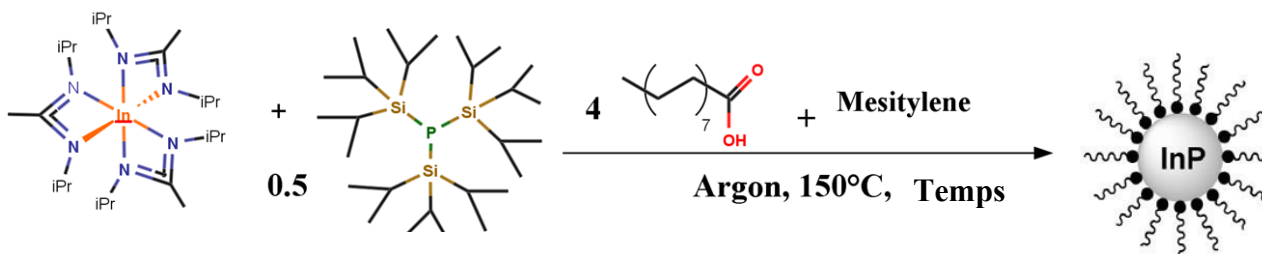


Figure. IV. 12. Schéma réactionnel de la synthèse de NPs d'InP en présence de HP(TiPS)₂.

La variation du temps de réaction est étudiée ici pour deux réactions de 2 et 21h. Les réactifs In(amid)₃, 0.5 PTiPS et 4PA sont mélangés dans le mésitylène et la solution est chauffée à 150°C (**Fig. IV.12**). Les solutions post réaction sont de couleur rouge foncé pour la réaction de 2h et marron clair pour la réaction de 21h.

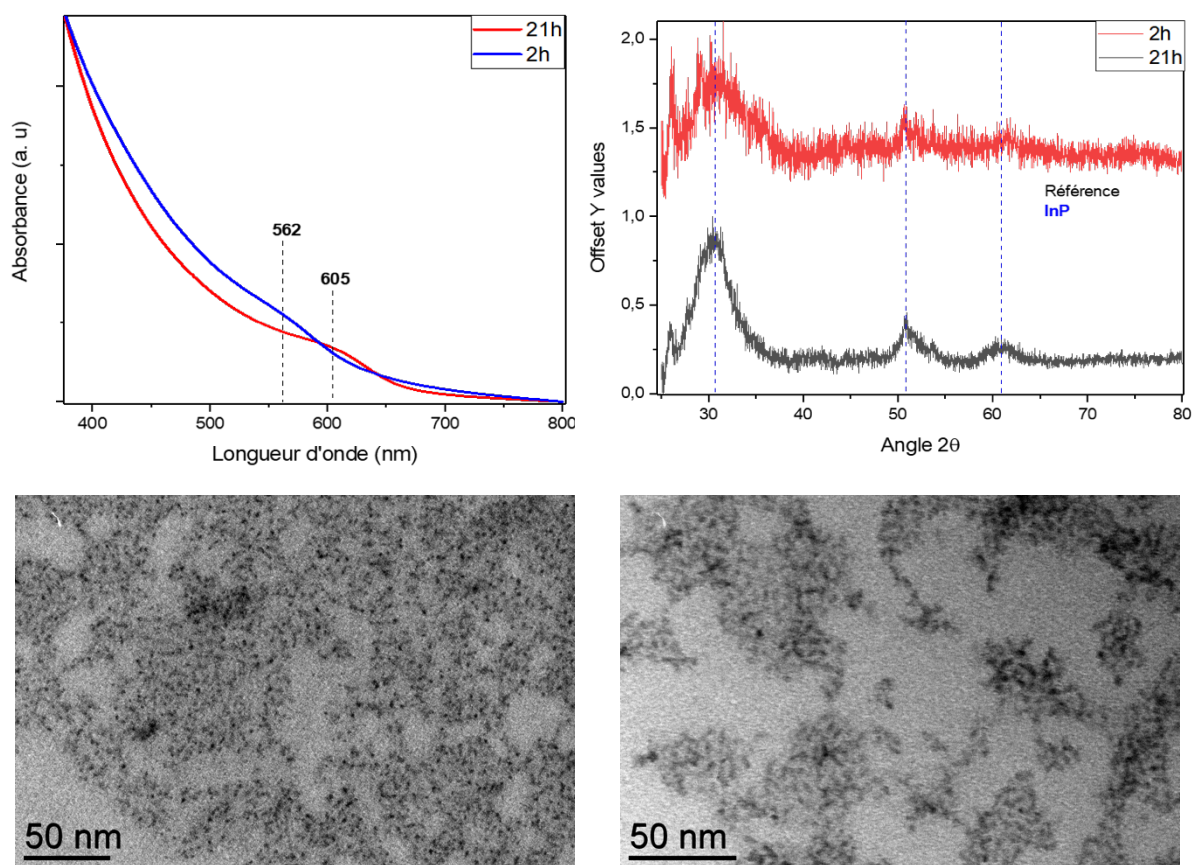


Figure. IV. 13. Spectres d'absorption, diffractogramme et image TEM des NPs d'InP synthétisées en présence de HP(TiPS)₂ pendant 2h (image TEM gauche) ou 16h (image TEM droite).

L'analyse de l'absorbance des bruts de fin (**Fig. IV. 13**) de réaction montre un décalage dans le rouge de l'épaule d'absorption avec l'augmentation du temps de réactions (562 nm vs 605 nm).

Les images TEM des poudres lavées (**Fig. IV. 13**) montrent des NPs de 2.3 ± 0.4 nm pour le produit de la réaction de 2h et 3.2 ± 0.5 nm pour celui de la réaction de 21h.

Sur le diffractogramme de la poudre lavée (**Fig. IV. 13**) post réaction de 2h on observe un signal bruité 3 pics correspondants aux angles des plans de l'InP (111), (220) et (311). Pour la poudre lavée de la réaction de 21h (**Fig. IV. 13**) on observe un signal moins bruité avec des pics aux mêmes angles plus fins.

L'augmentation du temps de réaction permet d'obtenir des particules plus grosses avec une longueur d'onde d'absorption plus élevée. La croissance des particules n'est donc pas terminée après 2h de réaction. Pour la suite on conservera 21h de temps de réaction.

Précurseur	Temps de réaction	Température de réaction (°C)	Absorbance (nm)	Taille
PTMS	2h	150	535	2.7 ± 0.5
PTiPS	21h	150	605	3.2 ± 0.5
PTPhS	1h20	270	585	3.1
P(SiMe ₂ -tert-Bu) ₃	5 min	230	560	2.14 ± 0.4

Tableau. IV. 3. Longueur d'onde d'absorption et taille des NPs d'InP en fonction du précurseur de phosphore utilisé et du temps et de la température de réaction.

Comparé à la réaction avec PTMS (**Tab. IV. 3**) dans les mêmes conditions on observe un décalage dans le rouge de l'absorption de 70 nm (535 vs 605 nm) avec une augmentation de la taille des NPs (2.7 ± 0.5 nm vs 3.2 ± 0.5 nm). L'augmentation du temps de réaction pour la synthèse avec PTiPS est expliquée par les travaux de Gary et al sur les arylsilylphosphine comme étant la conséquence de la diminution de la vitesse de conversion des précurseurs en InP¹.

Enfin en comparant aux synthèses de la littérature utilisant des silylphosphine « encombrées » avec des carboxylates d'indium^{1,3} (**Tab. IV. 3**), on constate un décalage dans le bleu de l'absorption des NPs d'InP obtenues par ces synthèses (560 - P(SiMe₂-tert-Bu)₃ vs 585 - PTPhS vs 605 nm – PtiPS) pour des températures de synthèses plus élevées (230 - P(SiMe₂-tert-Bu)₃ vs 270 - PTPhS vs 150°C – PtiPS) et des temps de réaction plus courts (5 min - P(SiMe₂-tert-Bu)₃ vs 1h20 - PTPhS vs 16h – PtiPS).

Enrobage des NPs d'InP

Les NPs d'InP obtenues après 21h de réaction sont enrobées avec du ZnS.

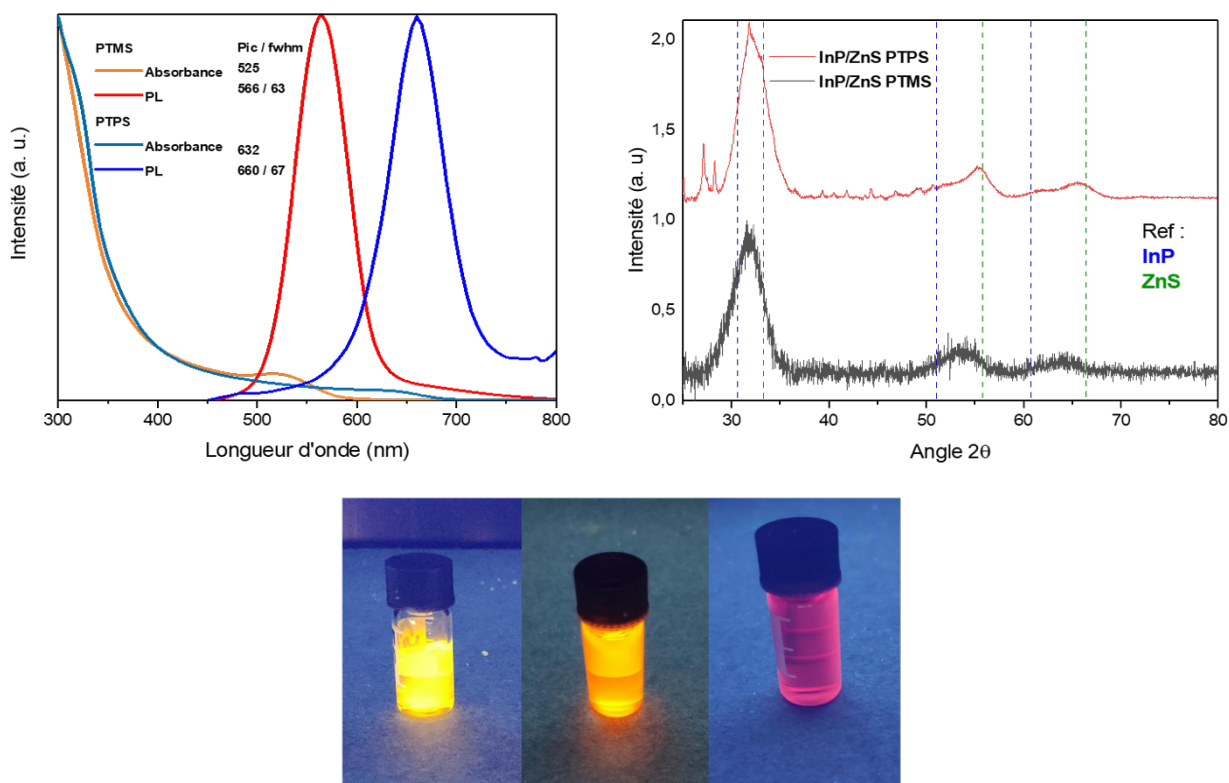


Figure. IV. 14. Spectres d'absorption et d'émission, diffractogramme des NPs d'InP/ZnS synthétisées en présence de HP(TiPS)₂ ou PTMS. Photographie des solutions de NPs d'InP/ZnS synthétisées en présence de PTMS (gauche), PTMS-BH₃ (milieu) ou HP(TiPS)₂ (droite), irradiées par une lumière UV.

L'analyse des propriétés optique du brut de fin de réaction d'enrobage (**Fig. IV. 14**) montre un épaulement d'absorption à 632 nm et pic de PL à 660 nm avec une largeur à mi-hauteur de 63 nm.

Précurseur	Emission (nm)	fwhm (nm)
PTMS	570	70
PTMS-BH ₃	620	72
PH(TiPS) ₂	660	63

Tableau. IV. 4. Longueur d'onde d'émission et fwhm (largeur à mi-hauteur du pi d'émission) des NPs d'InP/ZnS en fonction du précurseur de phosphore utilisé.

Comparé à l'enrobage des cœurs d'InP formés à partir de PTMS ou PTMS-BH₃ on observe pour le HP(TiPS)₂ un décalage dans le rouge de l'émission (570 vs 620 vs 660 nm) et de l'absorption (535 vs 566 vs 632 nm) (**Fig. IV. 14** et **Tab. IV. 4**). Ce décalage dans le bleu est visible en plaçant les solutions enrobées sous irradiation UV (**Fig. IV. 11**) avec une variation de couleur rouge, orange et jaune.

Sur le diffractogramme de la poudre lavée de la réaction d'enrobage (**Fig. IV. 14**) on distingue 5 pics (Fig. IV. 11). Le plus intense se situe entre les deux angles qui correspondent aux plans (111) de l'InP et du ZnS. Les angles des 4 autres pics sont attribués aux plans (220) et (311) de l'InP et du ZnS avec un décalage des pics de l'InP vers le ZnS et des pics du ZnS vers l'InP. L'observation de deux pics simultanément pour ces plans pourrait provenir de la formation de NPs de ZnS cristallin.

La substitution de PTMS par PH(TiPs)₂ a permis d'augmenter la taille et les longueurs d'onde d'absorption et d'émission des NPs d'InP. Les essais de substitution des groupements méthyles sur le précurseur de phosphore dans les réactions de synthèse de NPs d'InP avec les carboxylates d'indium précédemment décrit dans la littérature^{1,6}, n'avaient pas permis d'atteindre ces tailles et longueurs d'onde obtenu par le duo de précurseur amidinate d'indium et PH(TiPs)₂. Ces augmentations sont possibles à basse température grâce à la combinaison de la forte réactivité (**Chap II**) de In(amid)₃ et de l'augmentation de l'encombrement stérique du groupe carboné de PH(SiiPr₃)₂. La modulation des réactivités des précurseurs d'indium et de phosphore permet donc de contrôler la taille des NPs d'InP.

III.B.2.2 Variation de la température de réaction

La variation de la température de réaction a été étudié dans la synthèse de NPs d'InP avec 1 In(amid)₃, 4 PA et 0.5 PH(TiPS)₂. Pour la réaction à 300°C le mésitylène a été substitué par de l'octadécène (température d'ébullition plus élevé, 315°C).

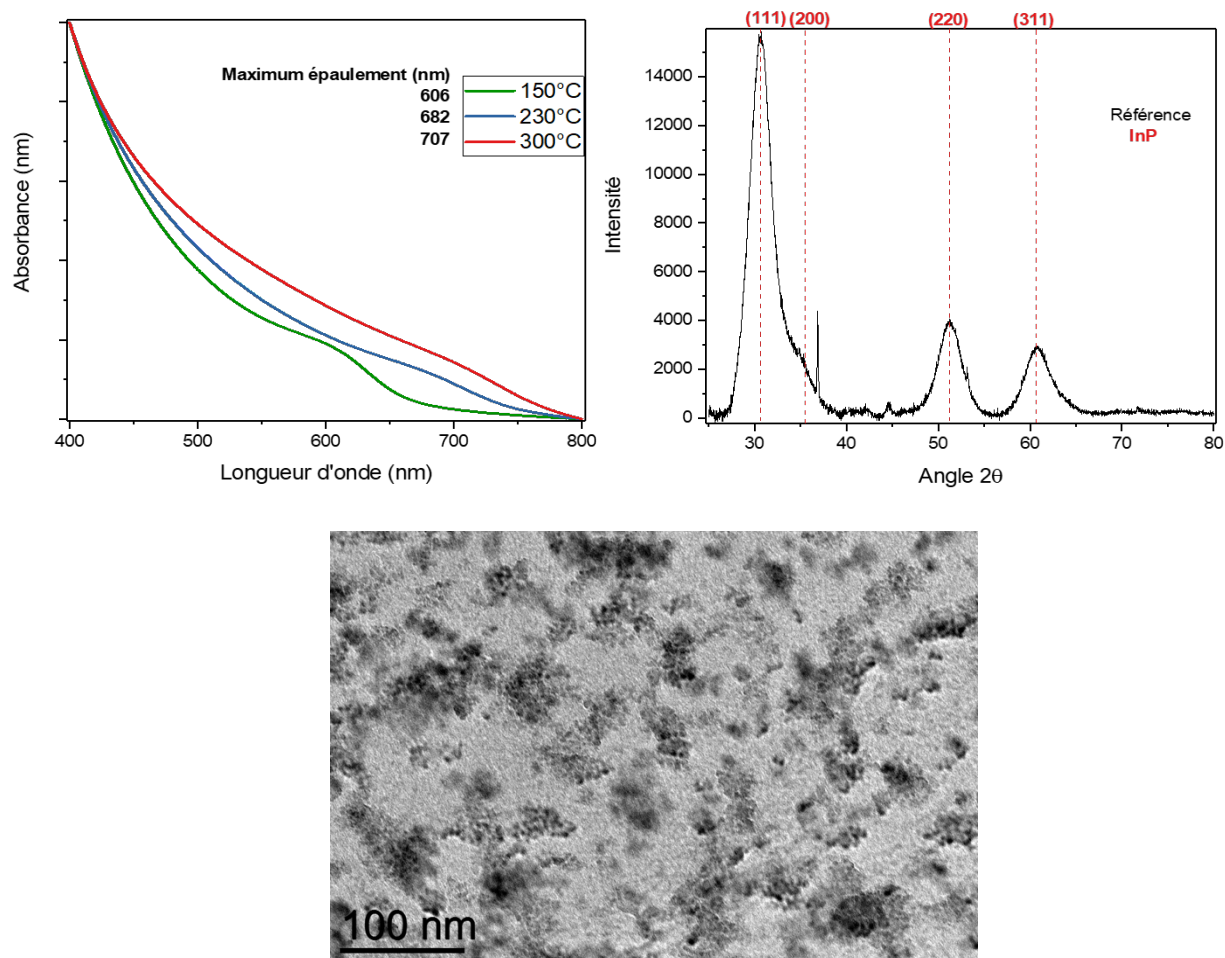


Figure. IV. 15. Spectres d'absorption des NPs d'InP synthétisées en présence de HP(TiPS)₂ à différentes températures réactionnelles. Diffractogramme et image TEM des NPs d'InP synthétisées en présence de HP(TiPS)₂ à 230°C.

Température (°C)	Absorption (nm)	Taille
150°C	606	3.2 ± 0.5
230°C	682	4.1 ± 1.0
300°C	707	∅

Tableau. IV. 5. Longueur d'onde d'absorption et tailles des NPs d'InP synthétisées en présence de HP(TiPS)₂ en fonction de la température de réaction.

L'analyse UV-Visible des bruts de fin de réaction (**Fig. IV. 15**) montre que l'augmentation de la température réactionnelle entraîne une augmentation du maximum de l'épaulement d'absorption (606 vs 682 vs 707 nm) avec un élargissement de ce dernier. (Fig. IV. 12). Sur le diffractogramme de la poudre lavée post réaction à 230°C (**Fig. IV. 15**) on observe un signal bruité avec 4 pics correspondants aux angles des plans de l'InP (111), (200), (220) et (311). Sur les images TEM post réaction à 230°C (**Fig. IV. 15**) on observe des particules de 4.1 ± 1.0 nm. Comparé à la

réaction à 150°C, l'augmentation de la température permet d'obtenir des nanoparticules de plus grosses tailles (3.2 ± 0.5 vs 4.1 ± 1.0 nm).

Enrobage des NPs d'InP

Les NPs d'InP obtenues après la réaction à 230°C sont enrobées avec du ZnS.

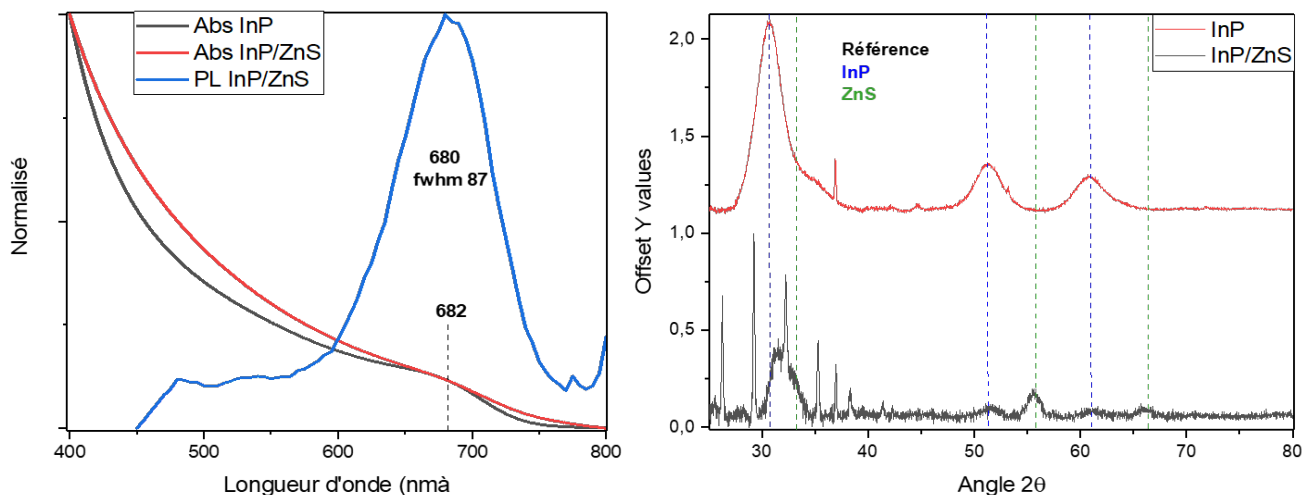


Figure. IV. 16. Propriétés optiques et diffractogramme des NPs d'InP et NPs d'InP/ZnS dont les cœurs d'InP sont synthétisés en présence de $\text{HP}(\text{TiPS})_2$ à 230°C.

L'analyse des propriétés optiques du brut de fin de réaction d'enrobage (**Fig. IV. 16**) montre un épaulement d'absorption à 632 nm et pic de PL à 680 nm avec une largeur à mi-hauteur de 87 nm. Le faible déplacement de Stokes pourrait mettre en évidence la sélectivité de l'enrobage sur une population de taille d'InP ne permettant pas l'enrobage des plus grosses NPs.

Température réaction InP (°C)	Emission In@ZnS (nm)	fwhm InP@ZnS (nm)
150	660	63
230	680	87

Tableau. IV. 6. Longueur d'onde d'émission et fwhm (largeur à mi-hauteur du pic d'émission) des NPs d'InP/ZnS dont les cœurs d'InP sont synthétisés en présence de $\text{HP}(\text{TiPS})_2$ à 230°C et 150°C.

Comparé à l'enrobage des cœurs d'InP formé à 150°C (**Tab. IV. 6**) on observe un décalage dans le rouge de l'émission (660 vs 680 nm) et de l'absorption (632 vs 682 nm).

Sur le diffractogramme de la poudre lavée de la réaction d'enrobage on distingue 5 pics (**Fig. IV. 16**). Le plus intense se situe entre les deux angles qui correspondent aux plans (111) de l'InP et du

ZnS. Les angles des 4 autres pics sont attribués aux plans (220) et (311) de l'InP et du ZnS. L'observation de deux pics simultanément pour ces plans pourrait être attribué à la formation de NPs de ZnS cristallines ou d'une population d'InP non enrobée ce qui viendrait supporter l'hypothèse de la sélectivité de l'enrobage en fonction de la taille des NPs d'InP.

III.B.2.3 Variation des équivalents de PA à 150°C

La variation des équivalents de PA dans la synthèse de NPs d'InP avec PH(TiPS)₂ a été étudiée dans la synthèse à 150°C (**Fig. IV. 17**).

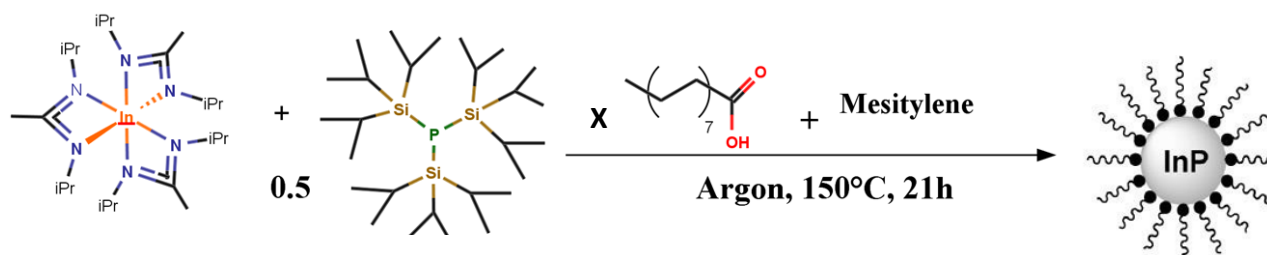


Figure. IV. 17. Schéma réactionnel de la synthèse de NPs d'InP avec HP(TiPS)₂ avec la variation des équivalents d'acide palmitique.

Les solutions finales des réactions avec 3, 5 et 6 PA sont respectivement rouge, noir et orange.

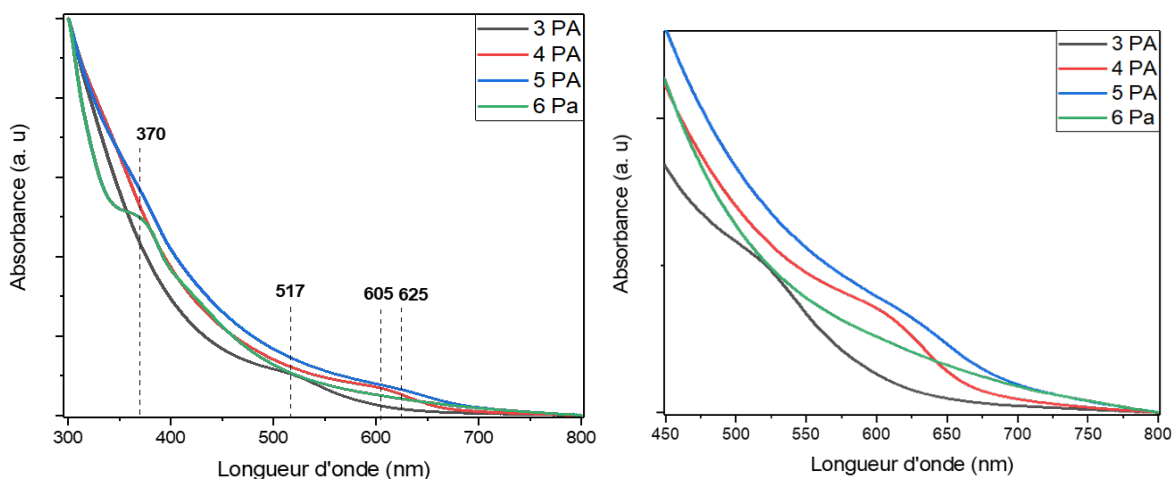


Figure. IV. 18. Spectres d'absorption des NPs d'InP synthétisées en présence de HP(TiPS)₂ et différents équivalents d'acide palmitique (PA).

xPA	Couleur solution finale	Absorbance (nm)
3	rouge	517
4	marron	606
5	noir	370 et 625
6	orange	370

Tableau. IV. 7. Longueur d'onde d'absorption et couleurs des solutions en fin de réaction des synthèses de NPs d'InP en présence de HP(TiPS)₂ en fonction des équivalents d'acide palmitique.

L'analyse UV-Vis du brut de fin de réaction avec 3PA (**Fig. IV. 18**) montre un épaulement à 517 nm. Pour le brut de la réaction avec 5 PA (**Fig. IV. 18**) on observe deux épaulements larges à 370 et 625 nm. Enfin avec le brut de la réaction avec 6PA (**Fig. IV. 18**) le pic d'absorption est à 370 nm.

De 3 à 5 PA l'augmentation de la quantité d'acide libre entraîne un décalage dans le rouge de l'absorption (**Tab. IV. 7**). Pour la réaction avec 5PA on observe l'apparition d'un épaulement à 370 nm. Ce dernier est le seul épaulement d'absorption visible pour l'analyse du brut de la réaction avec 6PA. Il semblerait qu'un excès d'acide stabilise une espèce pouvant être des clusters d'InP. Le rôle du quatrième équivalent d'acide dans la formation du tétracarboxylate d'indium et la protonation d'un équivalent d'amidine a été étudié au chapitre II. Le fort décalage dans le rouge de l'absorption entre la réaction avec 3 PA et 4 PA peut alors être expliqué par la perte de l'effet de l'amidinium non formé sur la seconde sphère de coordination de la surface des NPs et ainsi la diminution de leur croissance. L'augmentation de la quantité d'acide dans le cas de 5PA pourrait également protoné plus d'amidine et alors augmenter la réactivité de surface des QDs ce qui augmenterait leur croissance.

III.C Synthèse de nanoparticules d'InP avec la diéthylaminophosphine P(NEt₂)₃ et l'amidinate d'indium

L'aminophosphine présente l'avantage d'être non pyrophorique, sans potentiel dégagement de phosphine et peu chère. Elle est alors un candidat pour les synthèses en réacteur à flux afin de synthétiser en sécurité et en grande quantité des NPs d'InP. La réaction entre l'amidinate d'indium et la diéthylaminophosphine a alors été testée ici.

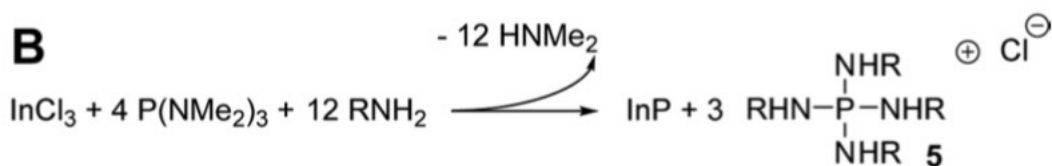


Figure. IV. 19. Proposition de mécanisme réactionnel pour la formation de NPs d'InP avec le chlorure d'indium et une aminophosphine⁹.

Le mécanisme réactionnel de la synthèse de NPs d'InP avec les aminophosphine et halogénures d'indium a été étudié par Buffard et al (**Fig. IV. 19**). Le rôle de l'ion chlorure semble alors prépondérant pour la formation de l'ion phosphonium qui est une force motrice de la réaction vers la synthèse d'InP³. Pour tester l'amidinate d'indium avec l'aminophosphine, un substitut à l'ion chlorure a été recherché. Ce substitut à l'ion Cl⁻ doit être susceptible de former une paire d'ion avec un tetra-amidophosphonium et être soluble en milieu apolaire (mésitylène). Une étude bibliographique a montré que l'anion heptafluorobutanoate répondait à ces conditions (HFB). Le réactif choisi est alors l'acide heptafluorobutyrique. Pour la réaction étudiée (**Fig. IV. 20**), 4 HFB sont ajoutés à In(amid)₃ afin de se mettre dans les conditions pour produire le tétracarboxylate observé au chapitre II et pour avoir suffisamment d'anion pour stabiliser 3 phosphonium (**Fig. IV. 19**). Le protocole de réaction est basé sur la publication de Tessier et al¹⁰, l'oleyamine est ajouté pour assurer le mécanisme de transamination avec la P(NEt₂)₃.

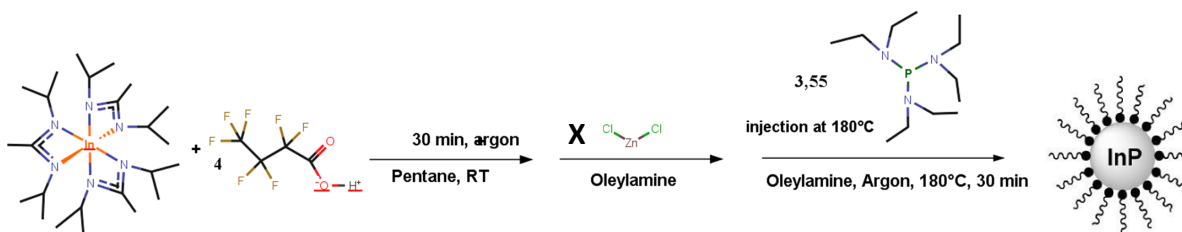


Figure. IV. 20. Schéma réactionnel des synthèses avec l'amidinate d'indium et l'aminophosphine.

III.C.1 Addition d'hexafluorobutyrique acide (HFB)

III.C.1.2 Sans chlorure de zinc (ZnCl₂)

Une première expérience est réalisée sans chlorure de zinc.

Pour la synthèse $\text{In}(\text{amid})_3$ et HFB sont mélangés dans du pentane. Après agitation à TA le pentane est retiré. L'oleylamine est ajouté et le mélange est porté à 180°C puis $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ est injecté. La réaction est laissée à 180°C pendant 30 min.

La solution finale est orange avec une poudre noire qui précipite.

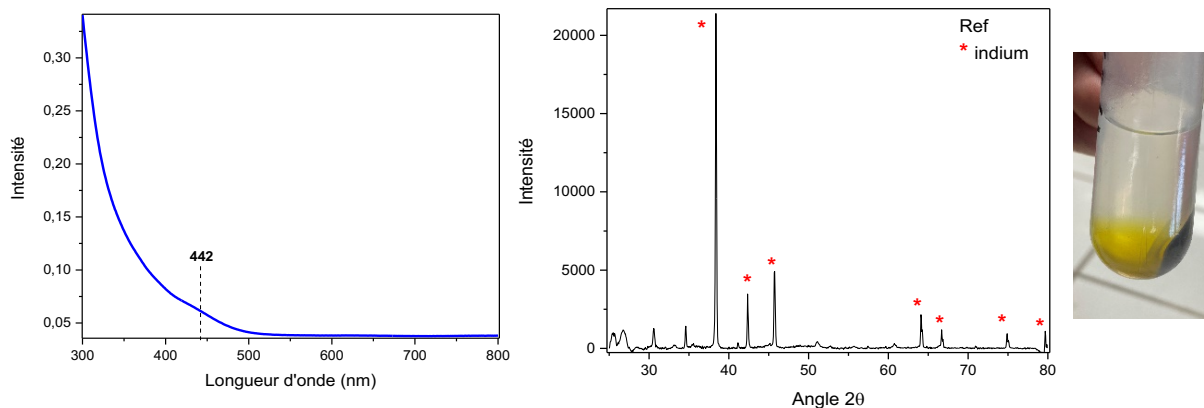


Figure. IV. 21. Spectre d'absorption et diffractogramme de la solution post réaction entre l'amidinate d'indium, HBF et l'aminophosphine. Photo de la solution finale, post réaction entre l'amidinate d'indium, HBF et l'aminophosphine, après centrifugation à 15 000 RPM.

Avec l'analyse UV-Vis du brut de la réaction (**Fig. IV. 21**) on observe un épaulement à 442 nm. Lors du lavage de la solution finale on distingue deux fractions. Une première qui est un liquide jaune et une deuxième qui est une poudre grisâtre. Cette poudre est analysée par DRX (**Fig. IV. 21**) et sur le diffractogramme on distingue un mélange de pics fins attribué à des impuretés organiques et à des gros objets d'indium (0). Par la formule de Scherrer on détermine une taille de cristallite de 63 nm.

La réaction entre $\text{In}(\text{amid})_3$ et $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ semble former une fraction de NPs d'InP de petite taille, ne précipitant pas par centrifugation et de l'indium (0). La réactivité entre les précurseurs semble insuffisante pour empêcher la possible réduction du complexe d'indium par l'oleylamine. Nous n'avons alors pas poursuivi les caractérisations.

III.C.1.2 Avec chlorure de zinc

Une deuxième expérience est réalisée avec du chlorure de zinc. Ce dernier est alors ajouté avec l'oleylamine. L'aspect de la solution finale est le même (solution orange avec précipité noir).

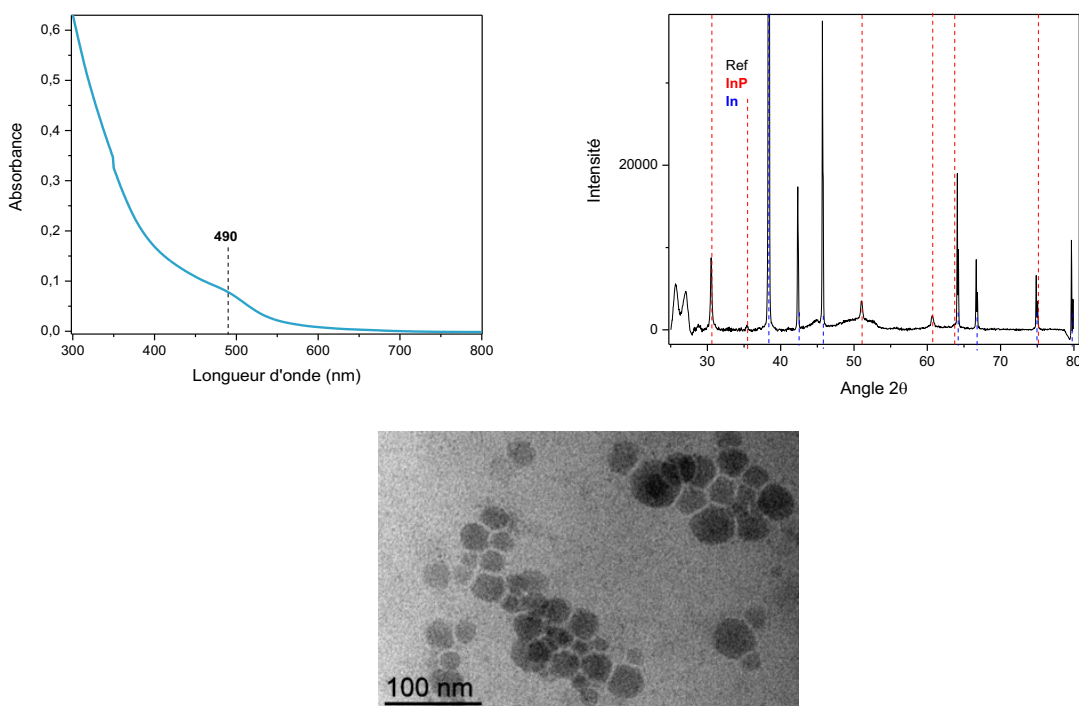


Figure. IV. 22. Spectre d'absorption, diffractogramme et image TEM de la solution post réaction entre l'amidinate d'indium, HBF, ZnCl₂ et l'aminophosphine.

Sur le spectre d'absorption du brut de réaction (**Fig. IV. 22**) on distingue un épaulement à 490 nm. Les images de microscopie de la solution lavée (**Fig. IV. 22**) permettent d'observer des gros objets (~40 nm).

Avec l'analyse par DRX (**Fig. IV. 22**) on distingue des pics fins d'impuretés organiques de 25 à 29°. Les autres pics fins correspondent aux angles des plans cristallins de InP et de In(0). La formule de Scherrer permet de calculer une taille de cristallite de 48 nm pour l'InP et 70 nm pour l'In (0).

Comparé à la réaction sans chlorure de zinc on observe un décalage dans le rouge de l'épaulement d'absorption (442 vs 490 nm avec ZnCl₂) et la caractérisation de la formation d'InP dans le précipité obtenu après lavage par centrifugation. Toutefois, là encore la formation d'In(0) n'a pas été évitée.

Pour conclure, l'étude de la réaction entre l'amidinate d'indium et l'aminophosphine a montré la possibilité d'obtenir des NPs d'InP avec ces précurseurs. La réaction n'est cependant pas optimisée car une partie du précurseur d'indium est convertie en indium (0).

III.E Conclusion

Ce travail a porté sur la synthèse de nanocristaux de phosphore d'indium en utilisant des précurseurs phosphorés alternatifs à PTMS : $\text{HP}(\text{TiPS})_2$, PTMS-BH_3 et $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$. En effet, PTMS présente deux principaux défauts dans la synthèse de NPs d'InP : son caractère pyrophorique qui rend sa mise en œuvre délicate et sa forte réactivité qui complexifie le contrôle de la croissance des QDs.

La première stratégie étudiée dans ce travail pour diminuer la réactivité du précurseur de phosphore a été la variation des silylphosphines, soit par l'augmentation de la gêne stérique autour de phosphore $\text{HP}(\text{TiPS})_2$ soit par la coordination d'un groupement borane sur PTMS. La plus faible réactivité de ces phosphines se traduit par l'obtention de NPs plus grosses jusqu'à 3,2 nm (vs. 2,7 nm avec PTMS), tout en maintenant des conditions douces (150°C). Après leur enrobage par une coquille de ZnS, l'émission est significativement décalée dans le rouge par rapport à PTMS (570 nm) avec un maximum à 660 nm pour $\text{PH}(\text{TiPS})_2$ et 620 nm pour PTMS-BH_3 . Cette gamme de longueurs d'onde est généralement difficile à atteindre avec PTMS et les carboxylates d'indium puisque des injections multiples des précurseurs sont nécessaires. Cependant, le suivi de la réaction dans le cas de PTMS-BH_3 , montre que l'obtention de NPs d'InP s'accompagne de la formation de nanofils d'indium qui sont ensuite convertis en microparticules d'InP. L'utilisation de précurseurs de phosphore moins réactifs est un début de réponse à la demande de nanocristaux de phosphore d'indium émettant dans le rouge et une des perspectives de cette étude est d'utiliser cette stratégie pour faire croître des nanoparticules capables d'émettre dans le proche infrarouge.

La seconde approche que nous avons testée consistait à remplacer PTMS par la tris(diéthylamino)phosphine ($\text{P}(\text{NEt}_2)_3$) qui est déjà utilisée dans les synthèses en flux développées par l'équipe de P. Reiss. Toutefois, les premiers essais exploratoires en particulier en ajoutant l'acide hexafluorobutyrique afin de former un sel analogue à celui qui se forme dans les réactions entre InCl_3 et ($\text{P}(\text{NEt}_2)_3$), $\text{P}(\text{NHR})_4\text{Cl}$, se sont révélés infructueux. Des travaux supplémentaires seront donc nécessaires afin d'étudier la faisabilité et la pertinence de cette stratégie.

Références

- (1) Gary, D. C.; Glassy, B. A.; Cossairt, B. M. Investigation of Indium Phosphide Quantum Dot Nucleation and Growth Utilizing Triarylsilylphosphine Precursors. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (4), 1734–1744. <https://doi.org/10.1021/cm500102q>.
- (2) Reiss, P.; Carrière, M.; Lincheneau, C.; Vaure, L.; Tamang, S. Synthesis of Semiconductor Nanocrystals, Focusing on Nontoxic and Earth-Abundant Materials. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (18), 10731–10819. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00116>.
- (3) Gary, D. C.; Cossairt, B. M. Role of Acid in Precursor Conversion During InP Quantum Dot Synthesis. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (12), 2463–2469. <https://doi.org/10.1021/cm401289j>.
- (4) Kim, Y.; Choi, H.; Lee, Y.; Koh, W.; Cho, E.; Kim, T.; Kim, H.; Kim, Y.-H.; Jeong, H. Y.; Jeong, S. Tailored Growth of Single-Crystalline InP Tetrapods. *Nat. Commun.* **2021**, *12* (1), 4454. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24765-7>.
- (5) *Synthèse en flux continu de quantum dots à base d'InP*. Agence nationale de la recherche. <https://anr.fr/Projet-ANR-18-CE09-0039> (accessed 2023-01-15).
- (6) Joung, S.; Yoon, S.; Han, C.-S.; Kim, Y.; Jeong, S. Facile Synthesis of Uniform Large-Sized InP Nanocrystal Quantum Dots Using Tris(Tert-Butyldimethylsilyl)Phosphine. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7* (1), 93. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-93>.
- (7) Driess, M.; Merz, K.; Monsé, C. P(SiPr₃)₃: The First Trisilylphosphane Derivative with an Almost Planar Three-Coordinated Phosphorus Atom. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626* (11), 2264–2268. [https://doi.org/10.1002/1521-3749\(200011\)626:11<2264::AID-ZAAC2264>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/1521-3749(200011)626:11<2264::AID-ZAAC2264>3.0.CO;2-F).
- (8) Chandrasiri, H. B.; Kim, E. B.; Snee, P. T. Sterically Encumbered Tris(Trialkylsilyl) Phosphine Precursors for Quantum Dot Synthesis. *Inorg. Chem.* **2020**, *59* (21), 15928–15935. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02440>.
- (9) Buffard, A.; Dreyfuss, S.; Nadal, B.; Heuclin, H.; Xu, X.; Patriarche, G.; Mézailles, N.; Dubertret, B. Mechanistic Insight and Optimization of InP Nanocrystals Synthesized with Aminophosphines. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (16), 5925–5934. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02456>.
- (10) Tessier, M. D.; De Nolf, K.; Dupont, D.; Sinnaeve, D.; De Roo, J.; Hens, Z. Aminophosphines: A Double Role in the Synthesis of Colloidal Indium Phosphide Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (18), 5923–5929. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b01254>.
- (11) Li, L.; Protière, M.; Reiss, P. Economic Synthesis of High Quality InP Nanocrystals Using Calcium Phosphide as the Phosphorus Precursor. *Chem. Mater.* **2008**, *20*. <https://doi.org/10.1021/cm7035579>.
- (12) Zhao, T.; Zhao, Q.; Lee, J.; Yang, S.; Wang, H.; Chuang, M.-Y.; He, Y.; Thompson, S. M.; Liu, G.; Oh, N.; Murray, C. B.; Kagan, C. R. Engineering the Surface Chemistry of Colloidal InP Quantum Dots for Charge Transport. *Chem. Mater.* **2022**, *34* (18), 8306–8315. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c01840>.
- (13) Reiss, P.; Protière, M.; Li, L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. *Small* **2009**, *5* (2), 154–168. <https://doi.org/10.1002/smll.200800841>.

Conclusion Générale

Cette thèse consacrée au développement de nouvelles méthodes de synthèse de nanocristaux d'InP, est articulée autour de trois axes correspondant respectivement aux trois chapitres expérimentaux. Dans une première partie, les travaux s'inscrivent dans le prolongement d'une étude mécanistique développée précédemment dans l'équipe à partir d'amidinate d'indium. Elle a permis de montrer le rôle central de liaisons hydrogène dans la réaction de formation d'InP à partir de PTMS et d'amidinate d'indium en présence d'un acide carboxylique modèle. Forts de cette observation, nous avons étudié l'influence de deux nouveaux donneurs de liaisons d'hydrogène dans la synthèse de NPs d'InP (chapitre II). Les deux autres volets sont focalisés sur l'étude d'une part, de l'influence du remplacement de l'amidinate d'indium par le précurseur commercial d'acétate d'indium (chapitre III) et d'autre part l'utilisation de sources alternatives de phosphore sur les QDs d'InP (chapitre IV).

Afin de repositionner le contexte de ce travail, un premier chapitre a été consacré à une introduction bibliographique sur les nanocristaux semiconducteurs luminescents et en particulier sur ceux de phosphure d'indium et leur synthèse.

Dans le chapitre II, la synthèse de NPs d'InP à partir d'un précurseur utilisé dans notre équipe, l'amidinate d'indium, a été étudiée. Les travaux précédents ont montré la formation initiale d'un tétracarboxylate d'indium conduisant à une liaison hydrogène avec un amidinium, cette paire d'ions résultant de la réaction entre l'amidinate d'indium et d'un acide carboxylique modèle, l'acide phénylacétique. Le travail réalisé ici (caractérisations en particulier par RMN *in situ*) a permis de montrer la présence d'une interaction analogue dans toutes les étapes de la synthèse c'est-à-dire de la mise en contact des précurseurs moléculaires jusqu'aux QDs finaux. Les liaisons hydrogène entre les carboxylates et les amidiniums affaiblissent les liaisons In-O(carboxylate) que ce soit sur les complexes d'indium ou à la surface des NPs, et ainsi augmente leurs réactivités. Dans une seconde partie de ce chapitre, des molécules donneuses de liaison hydrogène (chlorure d'hexadécylammonium ou hexafluoropropranol, HBD) ont été ajoutées aux synthèses de NPs d'InP afin de renforcer cet effet. Ces dernières ont permis d'accéder à des tailles de NPs d'InP plus élevées que celles obtenues avec l'amidinate d'indium (In(Am)₃) ou le palmitate d'indium (In(Pa)₃). Par exemple, les tailles ont augmenté de 2.7 nm avec In(Am)₃ à 3.3 nm lorsque un HBD est ajouté au mélange réactionnel. Mieux encore, la

réaction sans HBD avec $\text{In}(\text{Pa})_3$ ne forme pas de NPs d'InP alors qu'en présence d'HBD, des QDs de 4,5 nm sont obtenus. Il est important de souligner que ces QDs présentent des propriétés optiques prometteuses : les longueurs d'onde des pics d'émissions des QDs obtenus par les synthèses avec les HBD sont fortement décalés dans le rouge (570 sans HBD vs 640 et 695 nm avec HBD), sans augmentation significative de la largeur à mi-hauteur des pics.

Enfin, il est également intéressant d'insister sur le fait qu'il est possible de synthétiser des NPs d'InP dans un milieu réactionnel sans composés porteurs d'atomes d'oxygène (précurseur ou ligand). Il s'agit d'un résultat inédit dans la littérature pour les synthèses impliquant la tris(triméthylsilyl)phosphine (PTMS) : en effet, la formation de liaisons Si-O (fortement exothermique) qui accompagne celle de la liaison In-P (faiblement exothermique) facilite la réaction et pour cette raison, l'utilisation de ligands porteurs d'atomes d'oxygène était souvent perçue comme nécessaire. Ce résultat montre qu'il est donc possible de s'affranchir de ces ligands, tels que les acides carboxyliques, qui sont souvent à l'origine de réactions secondaires oxydant la surface des QDs d'InP. Il ouvre donc des perspectives et des marges de manœuvre expérimentale pour élargir la gamme de température de réaction sans risque d'oxydation. Enfin, les synthèses avec les HBD ont l'avantage de pouvoir être réalisées en une seule étape et dans des conditions douces (150°C), ce qui, en termes de mise en œuvre, représente un atout.

Le travail présenté dans le chapitre III est dédié aux synthèses de NPs d'InP préparées à partir d'un carboxylate d'indium commercial à bas coût, l'acétate d'indium. L'objectif poursuivi ici a été le développement de protocole simple à mettre en œuvre de type « heat up », c'est-à-dire en mélangeant tous les réactifs et en chauffant. Il s'agissait en particulier de supprimer les étapes de préchauffage d'un mélange acétate d'indium, acide carboxylique et PTMS, qui conduisent à des tailles limitées avec une distribution de taille difficile à contrôler. Parmi les synthèses développées, on peut retenir deux protocoles qui montrent l'intérêt de revisiter les travaux réalisés avec des carboxylates à longues chaînes : le premier est le mélange de $\text{In}(\text{AOc})_3$ avec l'acide valérique et PTMS à température ambiante. Les tailles des QDs formés (>3 nm) sont supérieures à celles obtenues avec le palmitate d'indium (2.0-2.5 nm), en utilisant une température de réaction plus basse (150°C vs $> 230^\circ\text{C}$). Après l'enrobage des cœurs d'InP par ZnS, on obtient des longueurs d'onde d'émission qui vont de 660 à 705 nm et qui sont donc dans des gammes souvent difficiles à atteindre.

Pour la deuxième voie de synthèse, un précurseur de zinc est ajouté à température ambiante, afin de passiver la surface et obtenir une luminescence des cœurs. L'addition de stéarate de zinc a entraîné une augmentation de l'intensité de PL et un déplacement de Stokes élevé. Si la

température réactionnelle est augmentée à 230°C, le front d'absorption se décale dans le proche infra-rouge. Les caractérisations XRD et TEM mettent en évidence des tailles élevées de NPs (4.5 nm). L'enrobage par ZnS de ces cœurs d'InP a permis d'obtenir une longueur d'onde de PL dans le proche rouge-infrarouge (740 nm). Cette synthèse montre donc qu'il est possible de synthétiser des NPs d'InP en une seule étape dont les propriétés optiques sont compatibles avec des applications biologiques *in vivo*.

Le dernier chapitre est une étude de la réactivité des précurseurs de phosphore dans la synthèse de NPs d'InP avec l'amidinate d'indium. La stratégie que nous avons mise en place pour diminuer la réactivité de PTMS est la variation de l'environnement autour du phosphore de silylphosphine. Pour cela deux précurseurs ont été étudiés, la di(triisopropylsilyl)phosphine (HP(TiPS)₂) et le complexe phosphine-borane PTMS-BH₃. En restant dans des conditions douces (150°C), l'utilisation de ces précurseurs a permis de favoriser la croissance des NPs et ainsi d'obtenir des NPs plus grosses (jusqu'à 3.2 nm vs. 2.7 nm avec PTMS). Les longueurs d'onde d'absorption et de PL sont alors décalées dans le rouge, comparées aux QDs issus de la synthèse avec PTMS. Après enrobage, un pic d'émission à 660 nm (vs. 570 nm avec PTMS) a été obtenu.

Le remplacement de PTMS est un axe de recherche actif en raison de ses propriétés pyrophoriques, de sa toxicité et de son prix. Les précurseurs les plus souvent utilisés pour substituer PTMS sont des aminophosphines (P(NR₂)₃ avec R = alkyle) qui a pour avantage leur faible coût et le fait qu'ils ne soient pas pyrophoriques. Nous avons également testé l'utilisation des aminophosphines pour une synthèse en présence d'amidinate d'indium. Toutefois, cette étude a abouti à la formation, en parallèle de celles de NPs d'InP, de objets microniques d'indium (0) et de phosphure d'indium, probablement en raison de la faible réactivité entre In(Am)₃ et P(NEt₂)₃.

Dans la continuité de ces travaux de thèse, plusieurs voies de développement sont envisageables. Premièrement, l'augmentation de la réactivité des précurseurs grâce à l'ajout de composés donneurs de liaison hydrogène ouvre la voie à l'utilisation de nouveaux précurseurs et de protocoles réactionnels dans la synthèse d'InP. Deuxièmement, les gammes de longueurs d'onde atteintes avec l'acétate d'indium dans le chapitre III permettent d'envisager l'application de ces QDs d'InP en tant que biomarqueur. Cependant, les méthodes d'enrobages doivent être optimisées pour travailler avec des rendements quantiques de luminescence suffisamment élevés. Enfin, l'amidinate d'indium, de par sa solubilité, est un candidat

intéressant pour développement de synthèses d'InP transférables dans des réactions à flux. Des travaux supplémentaires seront toutefois d'abord nécessaires afin d'identifier des protocoles permettant d'accéder sélectivement à des QDs d'InP.

Partie Expérimentale

Sommaire

I	Généralités	187 -
I. A	Conditionnement de la verrerie	187 -
I. B	Réactifs de synthèse	187 -
I.B.1	Solvants	187 -
I.B.2	Précurseurs inorganiques	188 -
I.B.3	Produits organiques	189 -
II	Techniques de caractérisations	189 -
II.A	Microscopie électronique à transmission	189 -
II.A.1	Appareillage	189 -
II.A.2	Préparation des échantillons	190 -
II.A.3	Statistiques	190 -
II.B	Diffraction des rayons X	190 -
II.C	Mesures optiques	190 -
II.C.1	Spectroscopie d'absorption	190 -
II.C.2	Spectroscopie de photoluminescence	190 -
II.D	Résonance magnétique nucléaire	191 -
II.D.1	Solution	191 -
II.D.2	En phase solide	191 -
III	Expériences du Chapitre II : Étude de la synthèse de nanoparticules de phosphore d'indium avec l'amidinate d'indium	192 -
III.A	Synthèse de nanoparticules d'InP avec l'amidinate d'indium en présence d'acide. -	192 -
III.A.1	Synthèse des cœurs d'InP	192 -
III.A.2	Lavage des nanoparticules d'InP	192 -
III.B	Étude mécanistique par RMN de la synthèse en présence d'acide palmitique	192 -
III.B.1	Étude du milieu réactionnel avant chauffe	193 -
III.C	Synthèse de nanoparticules d'InP en présence de composés donneurs de liaison hydrogène (hydrogen bond donor - HBD) et d'amidinate d'indium	198 -
III.C.1	Synthèse du chlorure d'hexadécylammonium (HDA.HCl)	198 -
III.C.2	Synthèse de NPs d'InP avec un composé donneur de liaison hydrogène (HBD) et l'amidinate d'indium	199 -
III.C.3	Enrobage des NPs d'InP avec ZnS	200 -
III.D	Synthèse de nanoparticules d'InP en présence de composé donneur de liaison hydrogène (HBD) et de palmitate d'indium	200 -
III.D.1	Synthèse du palmitate d'indium à partir du triméthylindium	200 -
III.D.2	Synthèse des NPs d'InP avec de composés donneurs de liaison hydrogène et du palmitate d'indium formé par In(Me)₃	201 -
III.D.3	Synthèse des NPs d'InP avec de composés donneurs de liaison hydrogène et du palmitate d'indium formé in-situ à partir d'acétate d'indium	202 -
IV	Expériences du Chapitre III : Étude de la synthèse de nanoparticules de phosphore d'indium à partir d'acétate d'indium commercial	203 -

IV.A	Synthèse de nanoparticules d'InP avec l'acétate d'indium en présence d'HDA.HCl ou d'acide carboxylique	- 203 -
IV.A.1	Synthèse des cœurs d'InP	- 203 -
IV.B.1.	Synthèse des cœurs/coquille d'InP/ZnS	- 204 -
IV.A.	Synthèse de nanoparticules d'InP avec l'acétate d'indium en présence de zinc -	205 -
IV.B.1.	Synthèse des cœurs/coquille d'InP/ZnS	- 205 -
IV.B.2.	Synthèse des cœurs/coquille d'InP/ZnS	- 206 -
V	<i>Expériences du Chapitre III : Étude de la variation des précurseurs de phosphore dans la synthèse des nanoparticules de phosphore d'indium à partir d'amidinate d'indium -</i>	206 -
V.A.	Synthèse de nanoparticules d'InP avec HT(TiPS)₂ ou PTMS-BH₃ en présence d'acide palmitique	- 206 -
V.A.1	Synthèse des cœurs d'InP	- 206 -
V.B.	Synthèse de nanoparticules d'InP avec P(NEt₂)₃ et l'acide hexafluorobutyrique (HFB)-	207 -
V.B.1.	Synthèse sans ZnCl₂.....	- 207 -
V.B.2.	Synthèse avec ZnCl₂.....	- 207 -

I Généralités

Les nanoparticules synthétisées au cours de cette thèse sont sensibles à l'air et à l'eau. Pour prévenir toute trace d'eau ou d'oxygène, la verrerie est préalablement conditionnée et les réactifs dégazés, sont stockés en boîte à gants (BAG). Les mélanges et pesées des produits ont été menés sous atmosphère de gaz inerte (argon) à l'aide de rampe vide/argon et en BAG. Les réactions et traitements éventuels (purification, lavage etc...) ont été menées sous atmosphère de gaz inerte (argon) à l'aide de rampe vide/argon et en boîte à gants.

L'argon est commercialisé par Air liquide. Il est utilisé sans purification préalable dans les circuits de rampe à vide mais est purifié par passage au travers d'un piège à tamis moléculaire, puis d'un piège au charbon actif en BAG.

Les cuvettes, les tubes RMN et les barreaux magnétiques sont rincées après chaque utilisation avec des solvants organiques, puis exposées à l'eau régale pendant au moins 10 minutes avant un rinçage complet à l'eau à l'éthanol et à l'acétone, puis placées au four pendant au moins une demi-heure avant utilisation. Les tubes RMN et les cuvettes sont étanches à l'air pour éviter l'exposition des nanoparticules sensibles lors de la caractérisation optique.

I. A Conditionnement de la verrerie

Les ballons tricol, les tubes de Schlenk et les bouteilles de Fisher-Porter utilisés sont préalablement nettoyés dans un bain de base KOH (0,1 M), puis un bain d'acide HCl (0,1 M) afin d'éliminer toutes traces de pollutions métalliques ou organiques. Une fois rincés à l'eau et à l'éthanol, ils sont ensuite placés dans une étuve à 110°C

I. B Réactifs de synthèse

I.B.1 Solvants

Le **Tableau 1** liste les solvants utilisés dans les études de synthèse, de précipitation et de RMN. Ceux marqués d'un astérisque (*) sont purifiés dans par un purificateur de solvants "PureSolv-MD (multiple Dispensing System)-7" de Innovative Technology. Grâce au passage du solvant à travers des colonnes contenant un desséchant, le système permet d'avoir des solvants anhydres. Ils sont ensuite dégazés par barbotage sous argon et stockés sur tamis moléculaire en BAG.

Nom	Formule	Fournisseur	Pureté (%)	Tfus/Téb (°C)
Acétone	(CH ₃) ₂ CO	VWR Chemicals	99.0	-95/56
Acetonitrile	CH ₃ CN	Sigma-Aldrich	99.8	-45/82
1,4-Dichlorobenzene D4	C ₆ D ₄ (Cl ₂)	Eurisotop	98	53/173
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	Sigma-Aldrich	99.8	-114/78
Ether diéthylique*	C ₄ H ₁₀ O	Fisher Scientific	99	-116/35
Mesitylene*	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	Fisher Scientific	99.0	-45/164
1-Octadecene	CH ₂ =CH(CH ₂) ₁₅ CH ₃	Sigma-Aldrich	95.0	15/315
Tétradécane	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	Sigma-Aldrich	99	
Oleylamine	C ₁₈ H ₃₅ NH ₂	Sigma-Aldrich	95.0	21/364
Pentane*	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	Fisher Scientific	99.0	-130/63
Toluene*	C ₆ H ₅ (CH ₃)	Fisher Scientific	99.0	-95/111
Toluene-d8	C ₆ D ₅ (CD ₃)	Eurisotop	99.5	-95/111

Tableau 1: Liste des solvants (*prélevés du purificateur de solvants), Téb : température d'ébullition. Tfus : température de fusion

I.B.2 Précurseurs inorganiques

Les sels métalliques sont utilisés sans purification et stockés en BAG. Les précurseurs du zinc, d'indium et de phosphore sont conservés au congélateur.

Nom	Formule	Fournisseur	Pureté (%)	M (g/mol)
Bis(N,N'-diisopropylacetamidinato) zinc (II)	Zn(CH ₃ C(N(iPr)) ₂) ₂	Nanomeps	99.0	347.86
Tris(trimethylsilyl)phosphine	((CH ₃) ₃ Si) ₃ P	Strem	98.0	250.5
Tris(N,N'-diisopropylacetamidinato) indium (III)	In(CH ₃ C(N(iPr)) ₂) ₃	Nanomeps	99.0	538.5
Acétate de zinc (II)	Zn(CH ₂ COO) ₂	Sigma-Aldrich	99.9	183.5
Stéarate de zinc	Zn(CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COO) ₂	AK Scientific	98	632.33
Zinc (II) chloride (anhydrous)	ZnCl ₂	Zinc Chloride	99.9	136.3
Triméthylindium (III)	In(CH ₃) ₃	ACROS	98	159.9
Acétate d'indium	In(CH ₃ COO) ₃	Fischer	99.9	291.95
Tris(diethylamino)phosphine	P(N(Et) ₂) ₃	Sigma	97	163.2
di(triisopropylsilyl)phosphine	((iPr) ₃ Si) ₂ PH	Nanomeps	95	461.02
Tris(trimethylsilyl)phosphine borane	(BH ₃)((CH ₃) ₃ Si) ₃ P	LHFA		264.38

Tableau 2 : Sels métalliques d'indium et de zinc et phosphore. MW : masse molaire.

I.B.3 Produits organiques

Tous les réactifs organiques sont utilisés tels quels sans autre purification, et sont soit stockés dans la boîte à gants, soit soigneusement séchés avant d'être introduits dans la boîte à gants et utilisés dans une synthèse. Le **tableau 3** énumère tous les composés organiques utilisés.

Nom	Formule	Fournisseur	Purété (%)	M (g/mol)
Acid valérique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	Sigma-Aldrich	99	102.13
Acide butyrique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Sigma-Aldrich	99	88.11
Hexafluoroisopropanol	$(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$	Sigma-Aldrich	99	168.04
Chlorure d'hexadecylammonium	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$	LPCNO		277.95
1-Dodecanethiol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$	Sigma-Aldrich	99.0	202.4
Hexadecylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$	Sigma-Aldrich	98.0	241.5
Oleylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{NH}_2$	Sigma-Aldrich	98	
Acid palmitique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Sigma-Aldrich	99.0	256.43
Acid phénylacétique	$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOH}$	Sigma-Aldrich	99.0	136.2

Tableau 3 – Composés organiques, M : masse molaire (g/mol)

II Techniques de caractérisations

Toutes les étapes de préparation des échantillons sont réalisées sous atmosphère contrôlée d'argon.

II.A Microscopie électronique à transmission

II.A.1 Appareillage

Les microscopies ont été réalisées au centre de microscopie Raimond Castaing (UMS 3623). Le microscope utilisé pour les caractérisations est le JEOL JEM-1400. Ce dernier possède une tension accélératrice de 120kV. La cathode utilisée est du tungstène.

II.A.2 Préparation des échantillons

Les grilles de microscopie sont préparées en boîte à gants. 4 gouttes de solution des NPs sont diluées dans 1 mL de toluène. 3 gouttes sont déposées en surface de la grille de cuivre face membrane de carbone. Les grilles sont tirées sous vide à l'aide d'une turbopompe (vide 2×10^{-5} mbar) pendant au moins 4h pour éliminer les espèces volatiles.

II.A.3 Statistiques

Les mesures de diamètre des NPs peuvent aussi être réalisées sur les images de MET. C'est une mesure statistique sur un minimum de 300 nano-objets à l'aide du logiciel Image J. La moyenne et la déviation standard sont ensuite extraites de ces données par le logiciel Origin 8.1.

II.B Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre Empyrean Panalytical en utilisant la radiation Co $K\alpha$ (1.789 Å et 6.9 keV). Ce dernier est équipé d'un détecteur linéaire X'Célérator. La tension de travail est de 45 kV et le courant de 35 mA. La poudre est étalée sur une plaque de silicium.

II.C Mesures optiques

II.C.1 Spectroscopie d'absorption

Les spectres d'absorption UV-Visible ont été mesurés avec un spectromètre Cary Series UV-Vis-NIR d'Agilent en utilisant des cuves UV hermétiques de 2 mm de trajet optique.

II.C.2 Spectroscopie de photoluminescence

Les spectres de photoluminescence ont été enregistrés dans une cuve UV hermétique de 2 mm de trajet optique au moyen d'un fluorimètre de marque PTI (Photon Technology International) avec une lampe Xénon. Le détecteur utilisé est un détecteur UV-Visible (200-900 nm). Le spectre d'excitation est également enregistré avec ce fluorimètre. Le logiciel pour contrôler les acquisitions est FelixGx.

II.D Résonance magnétique nucléaire

Les solvants deutérés sont dégazés et utilisés sans purification particulière. Ils sont stockés en BAG sur du tamis moléculaire.

II.D.1 Solution

Les spectres de RMN 1D ^1H , ^{13}C et ^{31}P et 2D ^1H , ^{13}C ont été enregistrés par Marc Vedrenne au Module de Haute Technologie sur un spectromètre AVANCE 500 MHz canaux équipé d'une cryosonde 5mm ^1H , ^{13}C , ^{31}P et d'une sonde 5mm TCI. La concentration en NPs utilisée, pour les dispersions dans 0,5 mL de 1,2-dichlorobenzène- D_4 ou de toluène- D_8 , est de $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Tous les signaux ^1H ; ^{13}C et ^{31}P ont été attribués sur la base des déplacements chimiques, constantes de couplage spin-spin, multiplicité et intensités ainsi que par l'utilisation des techniques COSY ^1H - ^1H , HMQC ^1H - ^{13}C et HMBC ^1H - ^{13}C . Toutes les mesures de diffusion ont été faites à l'aide d'une séquence d'impulsions d'écho de gradient stimulé. La durée des gradients a été ajustée à 3 ms. L'intensité du gradient de champ a été calibrée par la mesure du coefficient de diffusion du signal résiduel de HOD dans un échantillon de D_2O (100 %) à 298 K ($1,90 \times 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$). Pour les expériences de RMN 2D de Diffusion Ordered Spectroscopy (DOSY), après transformation de Fourier et correction de la ligne de base, la dimension de diffusion a été transformée à l'aide du module DOSY du logiciel Bruker Topspin.

II.D.2 En phase solide

Les spectres de RMN MAS et/ou CP-MAS ^1H , ^{13}C , ^{31}P ont été enregistrés par Yannick Coppel au Laboratoire de Chimie de Coordination sur un spectromètre Bruker Avance 400 équipé d'une sonde de 4 mm. La rotation des échantillons, conditionnés dans des rotors de ZrO_2 , a été réalisée à une vitesse de 7 kHz à l'angle magique. Pour les expériences de simple impulsion MAS ^1H , ^{13}C , ^{31}P , un petit angle de basculement ($\geq 30^\circ$) a été utilisé avec des délais de recyclage de 5, 10 et 60 s respectivement. Les spectres de RMN CP-MAS ^{13}C et CP-MAS ^{31}P ont été enregistrés avec un délai de recyclage de 5 s et un temps de contact respectif de 2 et 3 ms. Toutes les expériences de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ont été réalisées avec un découplage à forte puissance des protons.

III Expériences du Chapitre II : Étude de la synthèse de nanoparticules de phosphore d'indium avec l'amidinate d'indium

III.A Synthèse de nanoparticules d'InP avec l'amidinate d'indium en présence d'acide

III.A.1 Synthèse des cœurs d'InP

Dans la boîte à gants, 161.6 mg (0.3 mmol) d'amidinate d'indium et 307.7 mg (1.2 mmol) d'acide palmitique sont pesés dans deux piluliers différents et sont additionnés dans une bouteille Fisher-Porter (F-P) double paroi. Chaque pilulier est rincé avec 1.5 mL de mésitylène qui est ajouté à la bouteille F-P. Dans un troisième pilulier, 37.6 mg de PTMS sont pesés et 2mL de mésitylène sont ajoutés au pilulier puis transférés dans la bouteille F-P. Cette dernière est alors fermée sous argon et retirée de la boîte à gants. Sur la paillasse, du 1-octadécène (ODE) est ajouté à la double paroi extérieure du flacon de Fisher Porter pour submerger suffisamment la paroi intérieure contenant la solution réactionnelle. La température de l'ODE est réglée sur 150°C. La solution est maintenue à 150°C durant 2h.

III.A.2 Lavage des nanoparticules d'InP

Le lavage est réalisé dans des tubes pour centrifugeuse adaptés (bouchon avec joint étanche) et les ajouts/éliminations de solvants sont réalisés sous atmosphère inerte. Dans un tube pour centrifugeuse contenant 2 mL de la solution d'InP est ajouté de l'acétonitrile jusqu'à ce que le milieu devienne trouble. Une centrifugation (15000 tr/min pendant 10 min) est appliquée pour que les particules précipitent. Le surnageant est retiré et le précipité est dissous dans un minimum de toluène puis de l'acétonitrile est à nouveau ajouté jusqu'à ce que le milieu se trouble. Une nouvelle centrifugation (15000 tr/min pendant 10 min) est appliquée pour isoler les particules sous forme de poudre. Les particules sont stockées en boîte à gants dans du pentane.

III.B Étude mécanistique par RMN de la synthèse en présence d'acide palmitique

Dans la boîte à gants, 22.4 mg (0.035 mmol) d'amidinate d'indium et 43.1 mg (0.14 mmol) d'acide palmitique sont pesés dans deux piluliers différents. Le pilulier avec l'amidinate d'indium est rincé avec 0.7 mL de 1,2-dichlorobenzène et rajouté dans le pilulier avec l'acide

palmitique. Dans un troisième pilulier, 5.3 mg de PTMS sont pesés et rincé par la solution avec l'amidinate d'indium et PA puis transférés dans un tube RMN.

Les analyses RMN avant chauffe sont effectuées puis le tube RMN est trempé dans un bain d'huile et la température de consigne est fixée à 150°C. La solution est maintenue à 150°C durant 2h.

III.B.1 Étude du milieu réactionnel avant chauffe

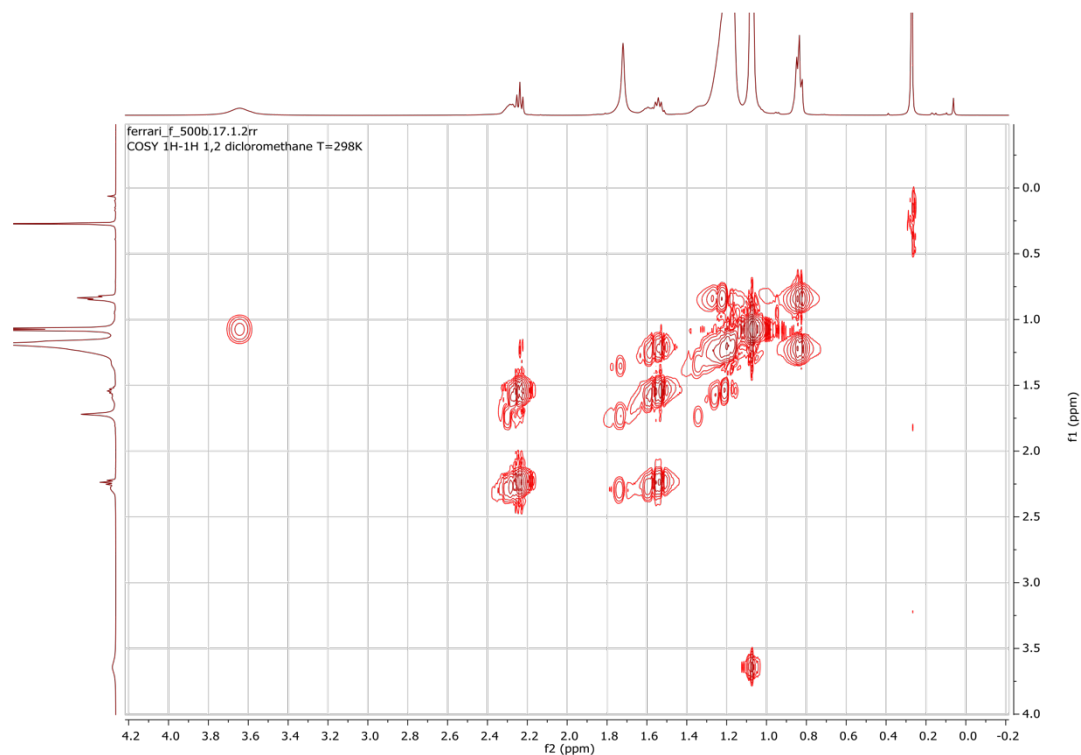


Figure. 1. Spectre RMN COSY ¹H-¹H de la synthèse avant chauffe.

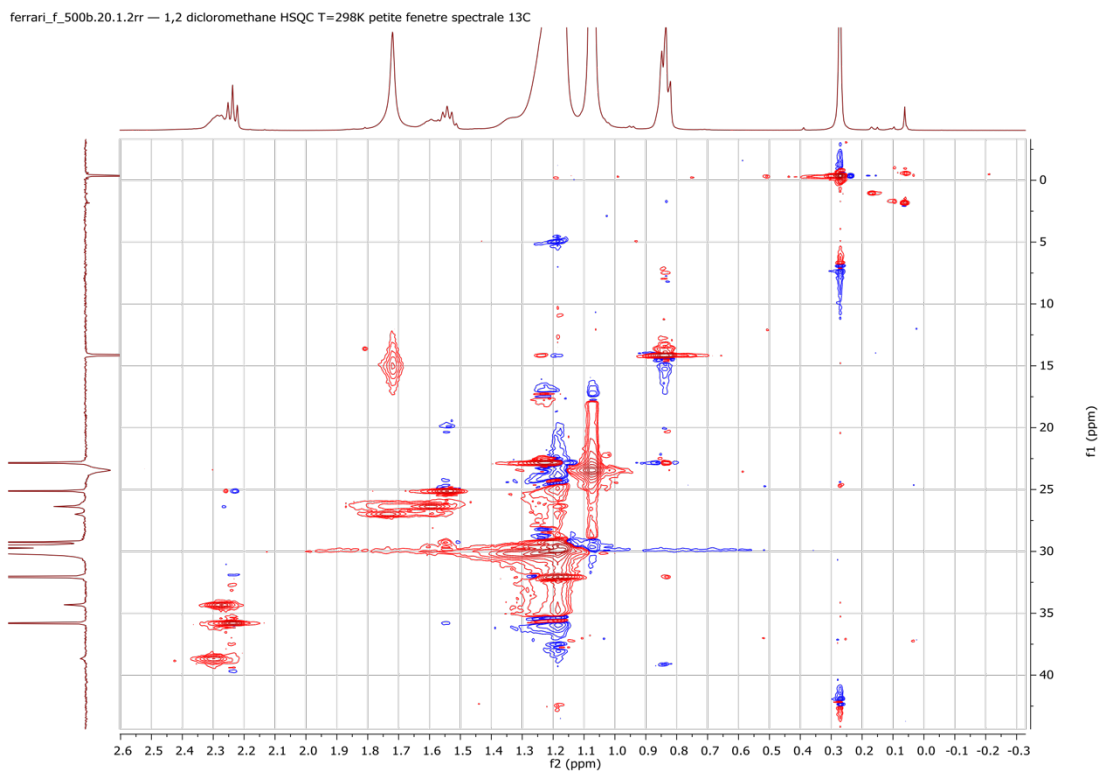


Figure. 2. Spectre RMN HSQC ^1H - ^{13}C de la synthèse avant chauffe.

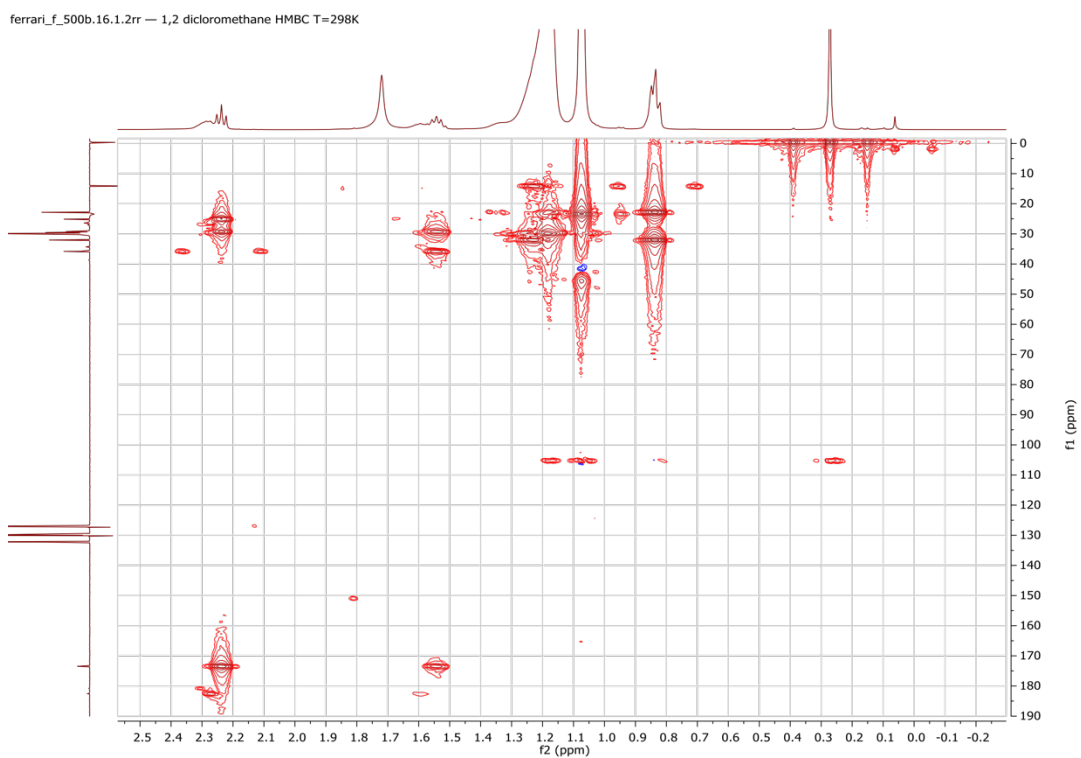


Figure. 3. Spectre RMN HMBC ^1H - ^{13}C de la synthèse avant chauffe.

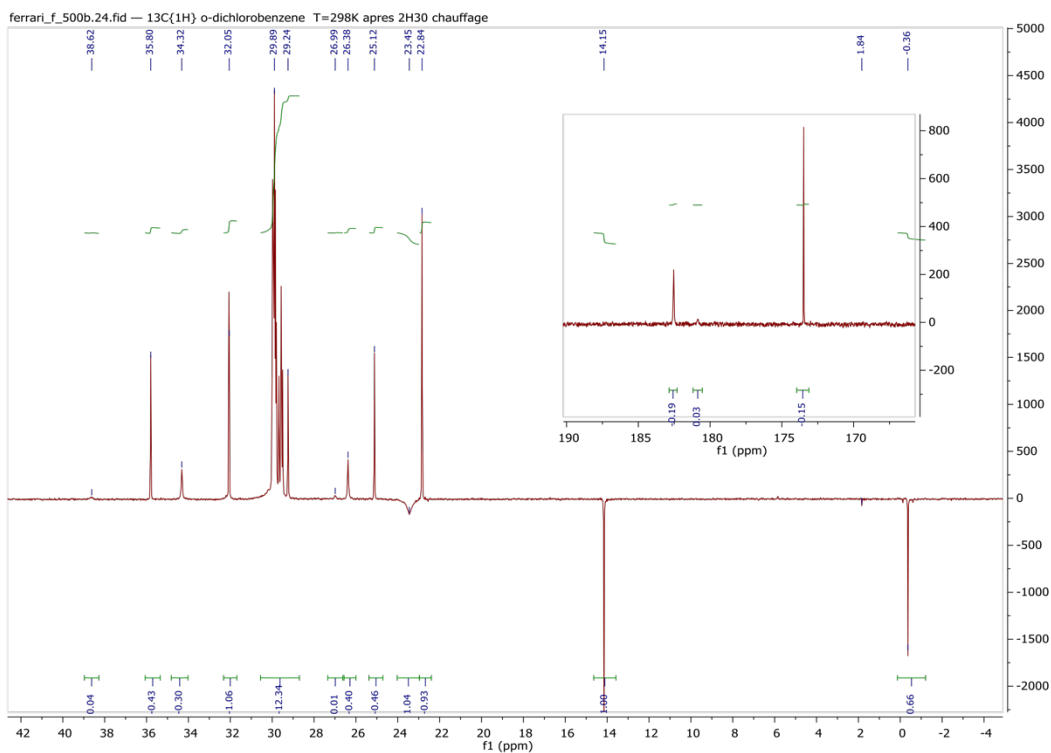


Figure. 4. Spectre RMN ^{13}C de la synthèse après chauffe.

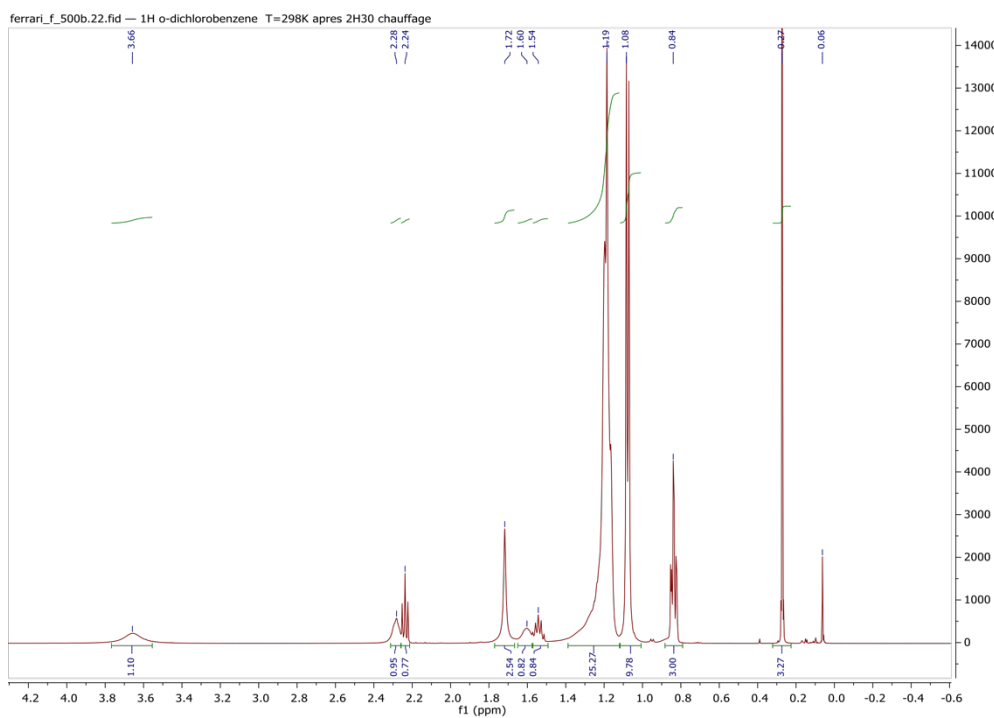


Figure. 5. Spectre RMN ^1H de la synthèse après chauffe.

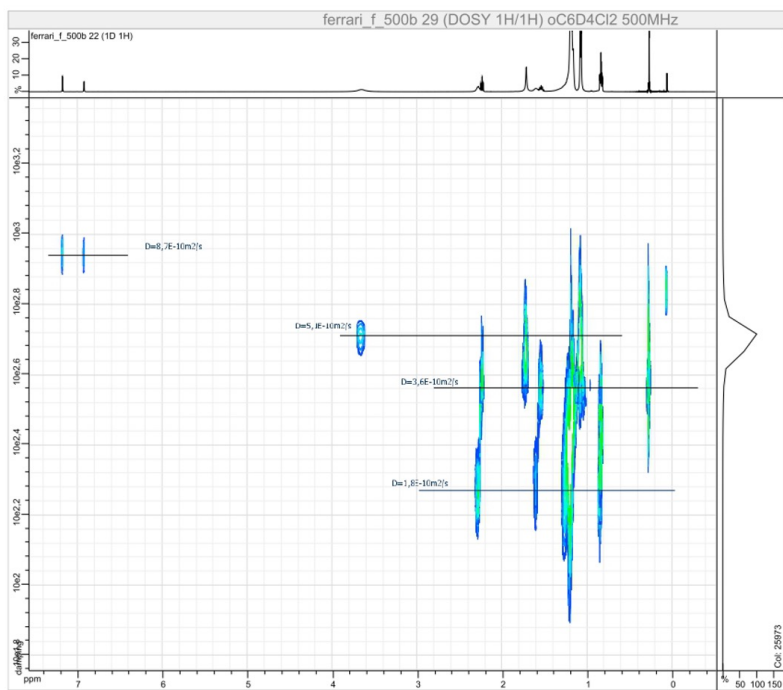


Figure. 6. Spectre DOSY de la synthèse après chauffe.

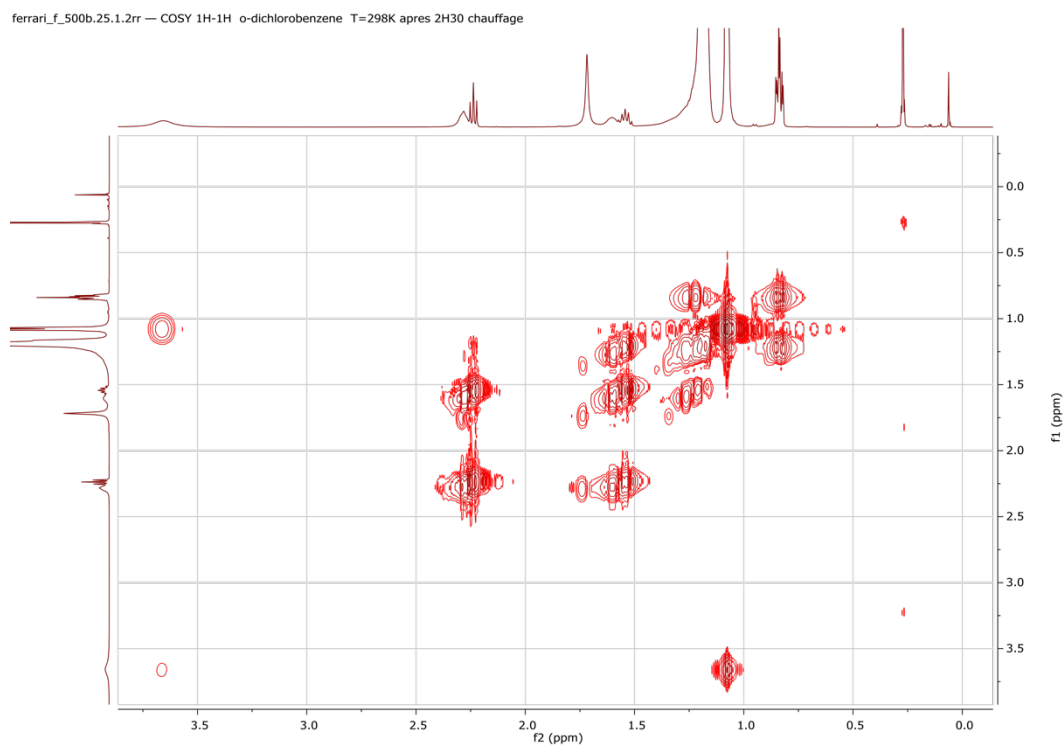


Figure. 7. Spectre RMN COSY ^1H - ^1H de la synthèse après chauffe.

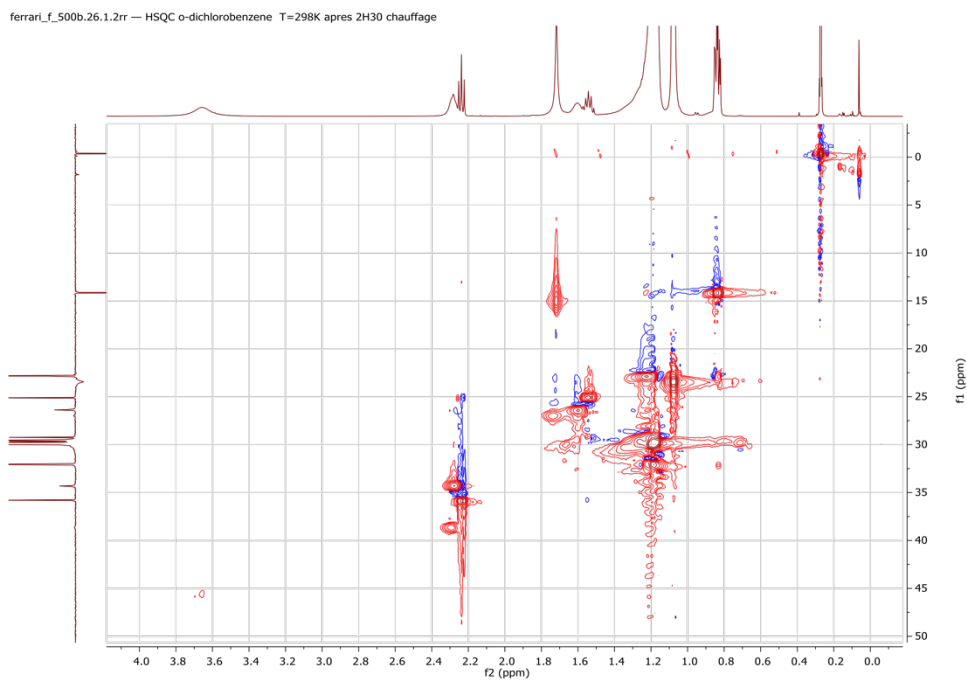


Figure. 8. Spectre RMN HSQC ^1H - ^{13}C de la synthèse après chauffe.

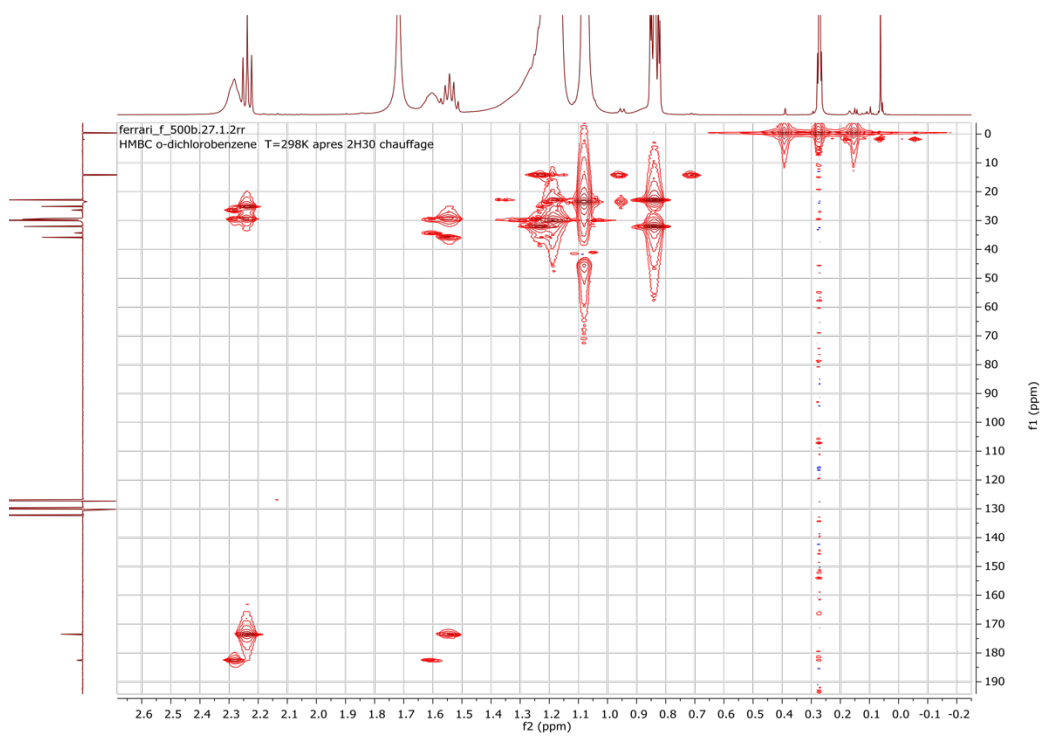


Figure. 9. Spectre RMN HMBC ^1H - ^{13}C de la synthèse après chauffe.

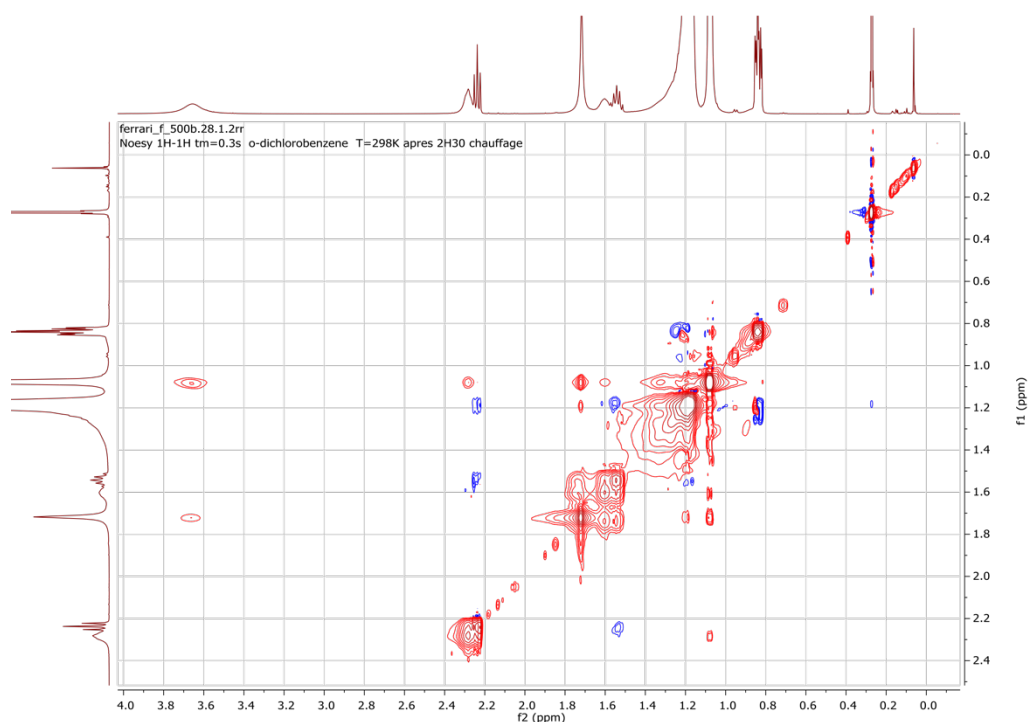


Figure. 10. Spectre RMN NOESY de la synthèse après chauffe.

III.C Synthèse de nanoparticules d'InP en présence de composés donneurs de liaison hydrogène (hydrogen bond donor - HBD) et d'amidinate d'indium

III.C.1 Synthèse du chlorure d'hexadecylammonium (HDA.HCl)

Dans la boîte à gants, 3g d'HDA sont pesés dans un pilulier et versé dans un bicol. Le bicol est retiré de la BAG et connecté à la rampe à vide. 250 mL de pentane sont prélevés avec le purificateur de solvant dans un ballon bicol. Le ballon avec le pentane est placé sous flux d'argon sur une ligne de Schlenk. Le pentane est transféré par canule dans le bicol avec HDA. 17.4 mL d'une solution de HCl dans l'éther (1M) sont injectés dans la solution avec HDA. Le milieu est agité 30 min à température ambiante. Un solide blanc se forme et solution est laissée décantée. Le surnageant incolore est retiré par canulation puis 100mL de pentane sont transférés dans le ballon. Cette étape est répétée trois fois. Le solide blanc final est séché sous vide pendant 1h et stocké en boîte à gants.

III.C.2 Synthèse de NPs d'InP avec un composé donneur de liaison hydrogène (HBD) et l'amidinate d'indium

Dans la boîte à gants, 161.6 mg (0.3 mmol) d'amidinate d'indium ; X mg (Y mmol) de HBD et Z mg (Y mmol) d'acide palmitique ou HDA, sont pesés dans trois piluliers différents et sont additionnés dans une bouteille Fisher-Porter (F-P) double paroi. Chaque pilulier est rincé avec 1 mL de mésitylène qui est ajouté à la bouteille F-P. Dans un troisième pilulier, 37.6 mg de PTMS sont pesés et 2mL de mésitylène sont ajoutés au pilulier puis transférés dans la bouteille F-P. Cette dernière est alors fermée sous argon et retirée de la boîte à gants. Sur la paillasse, du 1-octadécène (ODE) est ajouté à la double paroi extérieure du flacon de Fisher Porter pour submerger suffisamment la paroi intérieure contenant la solution réactionnelle. La température de cette ODE est réglée sur 150°C. La solution est maintenue à 150°C durant 2 ou 16h.

Pour la variation du composé HBD ou des ligands les masses des réactifs sont détaillées dans le **tableau 4**.

n (mmol) (Y)	PA (mg) (Z)	HDA.HCl (mg) (X)	HDA (mg) (X)	HFIP (mg) (X)	BA.HCl (mg) (X)
0.3	∅	83.4	72.4	50.4	33.2
0.6	∅	166.8	144.9	100.8	66.4
0.9	230.8	250.2	217.3	∅	∅
1.2	307.7	333.6	∅	∅	∅
1.5	384.6	∅	∅	∅	∅
1.8	∅	∅	434.6	∅	∅

Tableau 4 – Masse des réactifs en fonction de leur nombre d'équivalent dans la synthèse de NPs d'InP avec l'amidinate d'indium (0.3 mmol = 1 équivalent). PA : acide palmitique.

HDA.HCl : chlorure d'hexadécylammonium. HDA : hexadécylamine. HFIP : hexafluoroisopropanol. BA.HCl : chlorure de butylammonium

i) Variation de température et de temps

Pour les variations de température et de temps, les mêmes quantités décrites dans le tableau 4 sont additionnées dans la F-P et la réaction est montée à la température de consigne. Les réactifs sont alors laissés à la température de consigne le temps de réaction désiré.

III.C.3 Enrobage des NPs d'InP avec ZnS

Dans la boîte à gants, 3 mL d'une solution de NPs d'InP sont versés dans un ballon tricol et 3 mL d'oleylamine sont ajoutés. En parallèle, 105 mg de ZnCl₂ sont pesés dans un pilulier et versés dans un Schlenk. Le pilulier est rincé avec 2 mL d'oleylamine. Le tricol et le Schlenk sont retirés de la boîte à gants et connectés à la rampe à vide. Le tricol contenant la solution d'InP est chauffé à 180°C grâce à un manteau chauffant. Le Schlenk contenant la solution de ZnCl₂ et d'oleylamine est plongé dans un bain d'huile à température ambiante puis chauffé à 130°C jusqu'à la dissolution de la poudre de ZnCl₂. Lorsque la solution d'InP atteint 180 °C, 1.4 mL de la solution de ZnCl₂ et 0.13 mL de dodécane-thiol (DDT) sont successivement ajoutés au tricol. Le mélange est ensuite chauffé progressivement à 260°C (les vapeurs de mésitylène sont retirées du milieu réactionnel à l'aide d'une seringue). La solution est maintenue à 260°C pendant 2h.

III.D Synthèse de nanoparticules d'InP en présence de composé donneur de liaison hydrogène (HBD) et de palmitate d'indium

III.D.1 Synthèse du palmitate d'indium à partir du triméthylindium

i) Protocole

En boîte à gants, 100,4 mg de tri(méthyl)indium (0,627 mmol) sont introduits dans un ballon de Schlenk de 100 mL (noté Schlenk A) ; en parallèle 480,0 mg d'AP (1,872 mmol) sont introduits dans un ballon de Schlenk de 50 mL avec 8 mL de toluène (noté Schlenk B). Les ballons de Schlenk A et B sont branchés sur la rampe vide/argon. Le contenu du ballon de Schlenk B est introduit lentement à la canule dans le ballon de Schlenk A maintenu sous agitation. Les deux réactifs sont dissous et la solution est incolore. Un léger dégagement gazeux est observé. La réaction est maintenue à température ambiante pendant 1h. Le ballon de Schlenk A est ensuite gardé sous atmosphère inerte dans un congélateur (-30°C) pendant une nuit. Le lendemain le produit (solide blanc) est filtré à l'aide d'un fritté. Le toluène est éliminé. La poudre blanche est lavée 3 fois avec 10 mL de pentane, puis séchée sous pression réduite. Il est ensuite conservé en boîte à gants.

ii) Analyse RMN

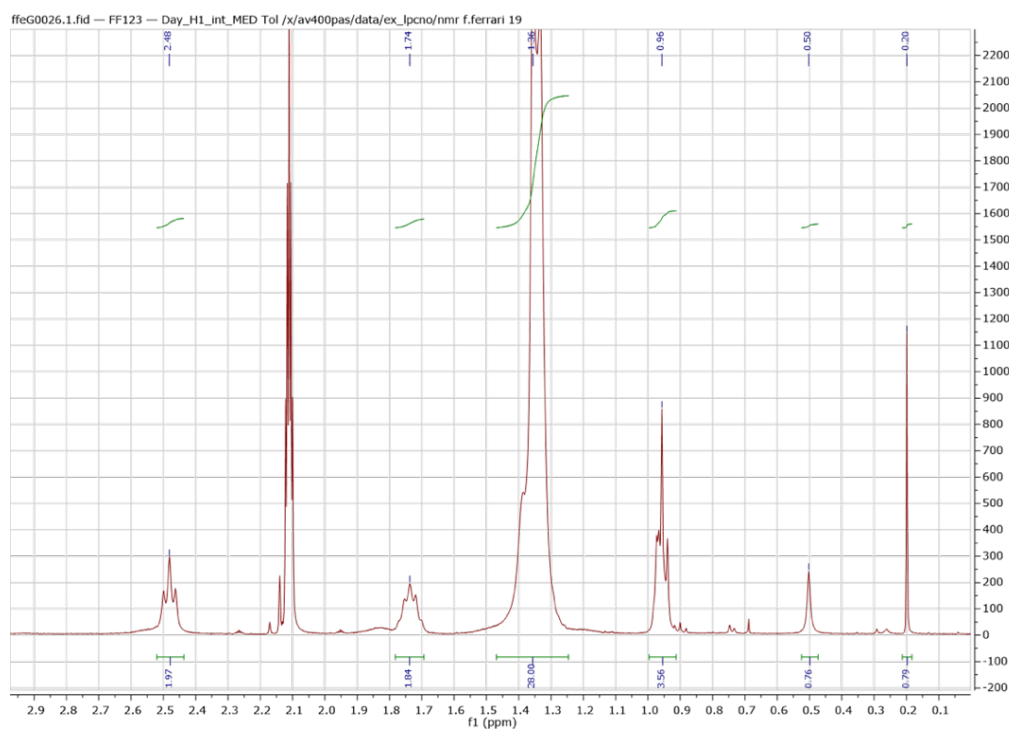


Figure. 11. Spectre RMN ^1H .

III.D.2 Synthèse des NPs d'InP avec de composés donneurs de liaison hydrogène et du palmitate d'indium formé par $\text{In}(\text{Me})_3$

Dans la boîte à gants, 264.3 mg (0.3 mmol) de palmitate d'indium et X mg (Y mmol) de chlorure d'hexadécylammonium sont pesés dans deux piluliers différents et sont additionnés dans une bouteille Fisher-Porter (F-P) double paroi. Chaque pilulier est rincé avec 1.5 mL de mésitylène qui est ajouté à la bouteille F-P. Dans un troisième pilulier, 37.6 mg de PTMS sont pesés et 2mL de mésitylène sont ajoutés au pilulier puis transférés dans la bouteille F-P. Cette dernière est alors fermée sous argon et retirée de la boîte à gants. Sur la paillasse, du 1-octadécène (ODE) est ajouté à la double paroi extérieure du flacon de Fisher Porter pour submerger suffisamment la paroi intérieure contenant la solution réactionnelle. La température de cette ODE est réglée sur 150°C. La solution est maintenue à 150°C durant 2 ou 16h.

Pour la variation du composé HBD les masses des réactifs sont détaillés dans le **tableau 5**.

n (mmol) (Y)	HDA.HCl (mg) (X)	HFIP (mg) (X)
0.3	83.4	50.4
0.6	166.8	100.8

Tableau 5 – Masse des réactifs en fonction de leur nombre d'équivalent dans la synthèse de NPs d'InP avec le palmitate d'indium (0.3 mmol = 1 équivalent). HDA.HC : chlorure d'hexadécylammonium. HFIP : hexafluorisopropanol.

III.D.3 Synthèse des NPs d'InP avec de composés donneurs de liaison hydrogène et du palmitate d'indium formé in-situ à partir d'acétate d'indium

Dans la boîte à gants, 86.4 mg (0.3 mmol) d'acétate d'indium et 230.8 (0.9 mmol) d'acide palmitique sont pesés dans deux piluliers différents et sont additionnés dans une bouteille Fisher-Porter (F-P) double paroi. Chaque pilulier est rincé avec 2.5 mL de mésitylène qui est ajouté à la bouteille F-P. Cette dernière est alors fermée sous argon et retirée de la boîte à gants. Sur la paillasse, du 1-octadécène (ODE) est ajouté à la double paroi extérieure du flacon de Fisher Porter pour submerger suffisamment la paroi intérieure contenant la solution réactionnelle. La température de cette ODE est réglée sur 120°C. A partir de 80°C la solution est tiré sous vide. La solution est maintenue à 120°C sous faible pression durant 1h. Le mésitylène est alors complètement évaporé. Après refroidissement, l'ODE est retirée de la double paroi. La Fischer Porter est rentrée en BAG. Dans la boîte à gants, X mg (0.3 mmol) de HBD sont pesés dans un pilulier et additionné dans la Fisher-Porter. Le pilulier est rincé avec 2.5 mL de mésitylène qui est ajouté à la bouteille F-P. Dans un deuxième pilulier, 37.6 mg de PTMS sont pesés et 2mL de mésitylène sont ajoutés au pilulier puis transférés dans la bouteille F-P. Cette dernière est alors fermée sous argon et retirée de la boîte à gants. Sur la paillasse, du 1-octadécène (ODE) est ajouté à la double paroi extérieure du flacon de Fisher Porter pour submerger suffisamment la paroi intérieure contenant la solution réactionnelle. La température de cette ODE est réglée sur 150°C. La solution est maintenue à 150°C durant 16h.

Pour la variation du composé HBD les masses des réactifs sont détaillés dans le **tableau 6**.

n (mmol)	HDA.HCl (mg) (X)	HFIP (mg) (X)
0.3	83.4	50.4

Tableau 6 – Masse des réactifs en fonction de leur nombre d'équivalent dans la synthèse de NPs d'InP avec le palmitate d'indium (0.3 mmol = 1 équivalent). HDA.HC : chlorure d'hexadécylammonium. HFIP : hexafluorisopropanol.

IV Expériences du Chapitre III : Étude de la synthèse de nanoparticules de phosphore d'indium à partir d'acétate d'indium commercial

IV.A Synthèse de nanoparticules d'InP avec l'acétate d'indium en présence d'HDA.HCl ou d'acide carboxylique

IV.A.1 Synthèse des cœurs d'InP

Dans la boîte à gants, 87.6 mg (0.3 mmol) d'acétate d'indium et X mg (Y mmol) de HDA.HCl ou d'acide carboxylique sont pesés dans deux piluliers différents et sont additionnés dans une bouteille Fisher-Porter (F-P) double paroi. Chaque pilulier est rincé avec 1.5 mL de mésitylène qui est ajouté à la bouteille F-P. Dans un troisième pilulier, 37.6 mg de PTMS sont pesés et 2mL de mésitylène sont ajoutés au pilulier puis transférés dans la bouteille F-P. Cette dernière est alors fermée sous argon et retirée de la boîte à gants. Sur la paillasse, du 1-octadécène (ODE) est ajouté à la double paroi extérieure du flacon de Fisher Porter pour submerger suffisamment la paroi intérieure contenant la solution réactionnelle. La température de cette ODE est réglée sur 150°C. La solution est maintenue à 150°C durant 16h.

n (mmol) (Y)	HDA.HCl (mg) (X)	PA (mg) (X)	VA (mg) (X)	BA (mg) (X)
0.3	83.4	76.9	30.6	50.4
0.6	166.8	153.8	61.3	100.8
0.9	∅	230.8	91.9	∅
1.2	∅	307.7	122.6	∅
1.5	∅	384.6	∅	∅

Tableau 5 – Masse des réactifs en fonction de leur nombre d'équivalent dans la synthèse de NPs d'InP avec l'acétate d'indium (0.3 mmol = 1 équivalent). PA : acide palmitique. HDA.HC : chlorure d'hexadécylammonium. VA : acide valérique. BA : acide butyrique.

i) Variation de température et de temps

Pour les variations de température et de temps, les mêmes quantités décrites dans le tableau 4 sont additionnées dans la F-P et la réaction est montée à la température de consigne. Les réactifs sont alors laissés à la température de consigne le temps de réaction désiré.

IV.B.1. Synthèse des cœurs/coquille d'InP/ZnS

i) Enrobage à 260°C

La synthèse d'enrobage à 260°C est décrite à la section III.C.3.

ii) Enrobage à 300°C

Dans la boîte à gants, 3 mL d'une solution de NPs d'InP sont versés dans un ballon tricol et 3 mL d'oleylamine sont ajoutés. En parallèle, 105 mg de ZnCl₂ sont pesés dans un pilulier et versés dans un Schlenk. Le pilulier est rincé avec 2 mL d'oleylamine. Le tricol et le Schlenk sont retirés de la boîte à gants et connectés à la rampe à vide. Le tricol contenant la solution d'InP est chauffé à 180°C grâce à un manteau chauffant. Le Schlenk contenant la solution de ZnCl₂ et d'oleylamine est plongé dans un bain d'huile à température ambiante puis chauffé à 130°C jusqu'à la dissolution de la poudre de ZnCl₂. Lorsque la solution d'InP atteint 180 °C, 1.4 mL de la solution de ZnCl₂ et 0.13 mL de dodécane-thiol (DDT) sont successivement ajoutés

au tricol. Le mélange est ensuite chauffé progressivement à 260°C (les vapeurs de mésitylène sont retirées du milieu réactionnel à l'aide d'une seringue). La solution est maintenue à 260°C pendant 1h. Après 1h la température de réaction est montée à 300°C. La solution est maintenue à 300°C pendant 1h.

IV.A. Synthèse de nanoparticules d'InP avec l'acétate d'indium en présence de zinc

IV.B.1. Synthèse des cœurs/coquille d'InP/ZnS

Dans la boîte à gants, 87.6 mg (0.3 mmol) d'acétate d'indium, X mg (Y mmol) d'acide valérique et Z mg (Y mmol) de précurseur de zinc sont pesés dans trois piluliers différents et sont additionnés dans une bouteille Fisher-Porter (F-P) double paroi. Chaque pilulier est rincé avec 1 mL de mésitylène qui est ajouté à la bouteille F-P. Dans un troisième pilulier, 37.6 mg de PTMS sont pesés et 2mL de mésitylène sont ajoutés au pilulier puis transférés dans la bouteille F-P. Cette dernière est alors fermée sous argon et retirée de la boîte à gants. Sur la paillasse, du 1-octadécène (ODE) est ajouté à la double paroi extérieure du flacon de Fisher Porter pour submerger suffisamment la paroi intérieure contenant la solution réactionnelle. La température de cette ODE est réglée sur 150°C. La solution est maintenue à 150°C durant 16h.

n (mmol) (Y)	VA (mg) (X)	Zn(Am) ₂ (mg) (Z)	Zn(OAc) ₂ (mg) (Z)	Zn(St) ₂ (mg) (Z)
0.15	∅	52.2	27.5	316.2
0.3	30.6	∅	∅	∅
0.6	61.3	∅	∅	∅
0.9	91.9	∅	∅	∅

Tableau 6 – Masse des réactifs en fonction de leur nombre d'équivalent dans la synthèse de NPs d'InP avec l'acétate d'indium (0.3 mmol = 1 équivalent). VA : acide valérique..

Zn(Am)₂ : amidinate d'indium. Zn(OAc)₂ : acétate d'indium. Zn(St)₂ : stéarate d'indium

i) Variation de température

Pour les variations de température, les mêmes quantités décrites dans le tableau 4 sont additionnées dans la F-P et la réaction est montée à la température de consigne désirée.

IV.B.2. Synthèse des cœurs/coquille d'InP/ZnS

La synthèse d'enrobage est décrite à la section III.C.3.

V Expériences du Chapitre III : Étude de la variation des précurseurs de phosphore dans la synthèse des nanoparticules de phosphure d'indium à partir d'amidinate d'indium

V.A. Synthèse de nanoparticules d'InP avec HT(TiPS)₂ ou PTMS-BH₃ en présence d'acide palmitique

V.A.1 Synthèse des cœurs d'InP

Dans la boîte à gants, 161.6 mg (0.3 mmol) d'amidinate d'indium et X mg (Y mmol) d'acide palmitique sont pesés dans deux piluliers différents et sont additionnés dans une bouteille Fisher-Porter (F-P) double paroi. Chaque pilulier est rincé avec 1.5 mL de mésitylène qui est ajouté à la bouteille F-P. Dans un troisième pilulier, X mg de PX₃ sont pesés et 2mL de mésitylène sont ajoutés au pilulier puis transférés dans la bouteille F-P. Cette dernière est alors fermée sous argon et retirée de la boîte à gants. Sur la paillasse, du 1-octadécène (ODE) est ajouté à la double paroi extérieure du flacon de Fisher Porter pour submerger suffisamment la paroi intérieure contenant la solution réactionnelle. La température de cette ODE est réglée sur 150°C. La solution est maintenue à 150°C durant 16h.

N (mmol) (Y)	PA (mg) (X)	HP(TiPS) ₂ (mg) (X)	PTMS-BH ₃ (mg) (X)
0.5	∅	75.5	27.5
3	230.8	∅	∅
4	307.7	∅	∅
5	384.6	∅	∅
6	461.6	∅	∅

Tableau 7 – Masse des réactifs en fonction de leur nombre d'équivalent dans la synthèse de NPs d'InP avec l'amidinate d'indium (0.3 mmol = 1 équivalent). PA : acide palmitique. HP(TiPS)₂ : di(isopropylsilyl)phosphine. PTMS-BH₃ : borane de tris(méthylsilyl)phosphine

i) Variation de température et de temps

Pour les variations de température et de temps, les mêmes quantités décrites dans le tableau 4 sont additionnées dans la F-P et la réaction est montée à la température de consigne. Les réactifs sont alors laissés à la température de consigne le temps de réaction désiré.

V.B. Synthèse de nanoparticules d'InP avec P(NEt₂)₃ et l'acide hexafluorobutyrique (HFB)

V.B.1. Synthèse sans ZnCl₂

Dans la boîte à gants, 161.6 mg (0.3 mmol) d'amidinate d'indium et 235.3 mg (1.2 mmol) de HFB sont pesés dans deux piluliers différents et sont additionnés dans un tricol paroi. Chaque pilulier est rincé avec 2.5 mL de pentane qui est ajouté au tricol. Ce dernier est alors fermé sous argon, retiré de la boîte à gants et connecté à la rampe à vide. Le tricol contenant la solution d'InP est agité à température ambiante 30 min. Le pentane est retiré sous faible pression. Le tricol est rentré en BAG. 5mL d'oleylamine sont ajoutés au tricol. Ce dernier est alors fermé sous argon, retiré de la boîte à gants et connecté à la rampe à vide. La solution est chauffé à 180°C. En BAG 0.3 mL P(NEt₂)₃ sont prélevé à l'aide d'une seringue. Lorsque la solution dans le tricol atteint 180 °C, P(NEt₂)₃ est injecté dans le tricol. Le mélange est maintenu à 180°C pendant 30 min.

V.B.2. Synthèse avec ZnCl₂

Dans la boîte à gants, 161.6 mg (0.3 mmol) d'amidinate d'indium et 235.3 mg (1.2 mmol) de HFB sont pesés dans deux piluliers différents et sont additionnés dans un tricol. Chaque pilulier est rincé avec 2.5 mL de pentane qui est ajouté au tricol. Ce dernier est alors fermé sous argon, retiré de la boîte à gants et connecté à la rampe à vide. Le tricol contenant la solution d'InP est agité à température ambiante 30 min. Le pentane est retiré sous faible pression. Le tricol est rentré en BAG. 200 mg mg de ZnCl₂ sont pesés dans un pilulier et rincé par 5mL d'oleylamine. L'oleylamine sont ajoutés au tricol. Ce dernier est alors fermé sous argon, retiré de la boîte à gants et connecté à la rampe à vide. La solution est chauffée à 180°C. En BAG 0.3 mL P(NEt₂)₃ sont prélevés à l'aide d'une seringue. Lorsque la solution dans le tricol atteint 180 °C, P(NEt₂)₃ est injecté dans le tricol. Le mélange est maintenu à 180°C pendant 30 min.

