

Table des matières

Introduction générale	11
I Nanocristaux de semi-conducteurs	15
I.1 Définition et propriétés générales	15
I.2 La synthèse colloïdale	20
I.3 Systèmes cœur/coque	23
I.4 Intérêts et applications	29
II Propriétés électroniques des nanocristaux II-VI	31
II.1 Propriétés optiques des nanocristaux de CdSe	31
II.2 Premier état excité : $1S_{3/2} - 1S_e$	41
II.3 Structure électronique : conclusion	53
III Nanocristaux CdSe/CdS à coque plate	55
III.1 Motivations	55
III.2 Nanocristaux de CdSe sphériques	57
III.3 Contrôle de la géométrie de la coque	64
III.4 Caractérisations structurales	67
III.5 Caractérisations optiques	82
III.6 Dédoublage du 1 ^o exciton	85

III.7 Mesures de polarisation	98
III.8 Orientation des nanocristaux	119
III.9 Spectroscopie à basse température	125
III.10 Étude sur la croissance anisotrope	131
III.11 Conclusion sur les nanocristaux à coque plate	139
IV Nanocristaux I-III-VI₂	143
IV.1 Introduction	143
IV.2 Synthèse de cœurs fluorescents	148
IV.3 Propriétés structurales	152
IV.4 Propriétés optiques des nanocristaux I-III-VI	166
IV.5 Synthèse d'une coque de sulfure de zinc	172
IV.6 Rôles des défauts sur les propriétés optiques	179
IV.7 Vers une application en imagerie <i>in vivo</i>	185
IV.8 Nanocristaux I-III-VI : conclusion et perspectives	196
Conclusion générale	199
Liste des publications	201
Annexes	203
Annexe I : Chimie	203
Annexe II : Instrumentation	209
Annexe III : Autres	217
Bibliographie	221

Introduction générale

Contexte scientifique

Depuis trente ans maintenant les nanocristaux colloïdaux de semi-conducteur font l'objet de développements importants et suscitent chaque jour un intérêt croissant. Leurs propriétés d'absorption et de fluorescence, accordables en longueur d'onde, se sont révélées particulièrement intéressantes dans de nombreux domaines d'application, par exemple comme source de photons en imagerie biologique, pour le développement de LEDs et de lasers ou comme absorbeurs au sein de cellules solaires ou de photo-détecteurs.

Rapidement, la croissance d'une coque d'un autre matériau semi-conducteur autour des nanocristaux initiaux est devenue une nécessité. Elle permet d'augmenter la brillance des nanocristaux et la stabilité de leurs propriétés vis-à-vis de l'environnement. En effet, celle-ci limite les effets de surface présents de par la taille réduite des particules. Mais le rôle de la coque peut aller bien plus loin que de préserver les propriétés des cœurs et peut profondément modifier les propriétés optiques des nanocristaux. Ceci est possible en jouant sur l'alignement des bandes entre les matériaux du cœur et de la coque (en anglais "*band-gap engineering*"). Les porteurs de charges, dont la recombinaison est responsable de la fluorescence, pourront notamment être séparés spatialement dans l'hétéro-structure. Cette propriété est par exemple utilisée pour réduire les phénomènes de clignotement visibles à l'échelle du nanocristal individuel.

Objectifs de cette thèse

Durant ma thèse, je me suis intéressée à deux systèmes cœur/coque différents.

J'ai d'abord travaillé sur le développement de nanocristaux pour des applications en imagerie *in vivo*, les contraintes étant de synthétiser des particules qui, 1) émettent dans le proche infrarouge avec de bons rendements quantiques de fluorescence, 2) conservent leur propriété d'émission après solubilisation en milieu aqueux et enfin 3) sont constituées d'éléments moins toxiques que le cadmium, le plomb et l'arsenic. Nous avons commencé à travailler sur un système cœur/coque composé d'un cœur de semi-conducteur I-III-VI, $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$. Afin d'atteindre des longueurs d'onde d'émission un peu plus élevées, notamment après la synthèse de coque, nous avons ensuite développé une nouvelle synthèse en remplaçant le soufre par du sélénium, afin d'obtenir des nanocristaux $\text{CuInSe}_2/\text{ZnS}$.

Je me suis ensuite intéressée à la synthèse de nanocristaux de semi-conducteurs II-VI, plus "classiques", le but étant de contrôler les propriétés d'émission de nanocristaux CdSe/CdS en modifiant la structure fine de leur premier exciton par la géométrie de la coque.

Ces deux sujets seront traités dans ce manuscrit dans l'ordre historique inverse.

Plan du manuscrit

Le manuscrit est organisé suivant quatre chapitres :

Le CHAPITRE I est une introduction sur les nanocristaux colloïdaux de semi-conducteur(s). Il décrit leurs propriétés générales, leur synthèse, l'intérêt de faire croître une coquille d'un autre matériau semi-conducteur à leur surface et présente quelques domaines d'application.

Le CHAPITRE II est un chapitre théorique qui rappelle les propriétés électroniques et optiques des nanocristaux de la classe des II-VI. Nous y détaillerons les effets de confinement quantique et les paramètres influençant la structure fine correspondant à la première transition autorisée. Il permettra de bien aborder le chapitre expérimental suivant.

Le CHAPITRE III de ce manuscrit présente la synthèse de nouveaux nanocristaux de semi-conducteurs II-VI à coque anisotrope et leurs caractérisations structurales et optiques. Ces nanocristaux sont composés d'un cœur sphérique de CdSe entouré d'une

coque plate de CdS, qui leur confère des propriétés remarquables de polarisation et d'orientation.

Le CHAPITRE IV porte sur les nanocristaux de semi-conducteurs I-III-VI passivés par une coquille de ZnS et émettant dans le proche infrarouge. Nous y présenterons la synthèse et les propriétés des cœurs de CuInS₂ et CuInSe₂, ainsi que les systèmes cœur/coque correspondants. Nous montrerons qu'il est possible de solubiliser ces derniers nanocristaux en milieu aqueux en conservant leurs propriétés d'émission et de les utiliser comme sondes fluorescentes pour l'imagerie *in vivo* du ganglion régional chez le petit animal.

Chapitre I

Généralités sur les nanocristaux colloïdaux de semi-conducteurs

I.1 Définition et propriétés générales

I.1.1 Définition et historique

Lorsque un matériau semi-conducteur est réduit à l'échelle nanométrique suivant au moins une dimension de l'espace, ses propriétés électroniques et optiques sont modifiées et dépendent alors fortement de leur taille par des effets de confinement quantique. Lorsque le confinement a lieu dans les trois directions de l'espace, nous les appelons des "*quantum dots*", mais de façon générale nous parlerons de nanocristaux de semi-conducteur (confinement de 1D à 3D). Au laboratoire, nous nous intéressons uniquement aux nanocristaux colloïdaux en solution, par opposition aux nanocristaux de semi-conducteur formés par des méthodes physiques (par épitaxie ou lithographie) ou dans des matrices solides. Ces particules inorganiques cristallines sont recouvertes à leur surface d'une couche de ligands organiques qui assure la stabilité de la particule en solution (voir figure I.1).

Les nanocristaux colloïdaux de semi-conducteur ont subi un développement très rapide depuis les premières synthèses, réalisés parallèlement au début des années 1980, dans des matrices de verre par le groupe de A. Ekimov [2] et en solution par L. Brus [3] et A. Henglein [4]. Mais ce sont les premières synthèses organo-métalliques, développées dans le groupe de M. Bawendi, qui ont permis d'atteindre des tailles nanométriques avec un

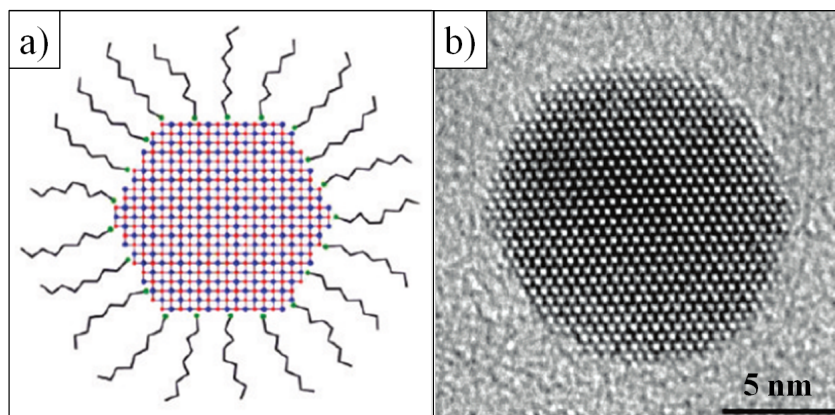


FIGURE I.1 – A gauche : schéma d'un nanocristal de semi-conducteur avec des ligands de surface. A droite : image en microscopie électronique à transmission d'un nanocristal de CdSe avec ses plans cristallins (images tirées de la réf. [1]).

meilleur contrôle de leur dispersion (écart-type de 10 % en taille typiquement) [5]. Depuis de nombreux nanocristaux de semi-conducteur ont été synthétisés par voie chimique, les plus célèbres étant les nanocristaux de CdSe. La figure I.2 est une photographie de solutions de différentes tailles de nanocristaux colloïdaux illuminés sous ultraviolet, composés d'un cœur sphérique de CdSe. Le décalage vers le rouge de la fluorescence des nanocristaux de plus gros cœur montre l'effet du confinement quantique. Aujourd'hui il est possible d'atteindre des rendements quantiques de fluorescence de tels objets de plus de 80 % à température ambiante.

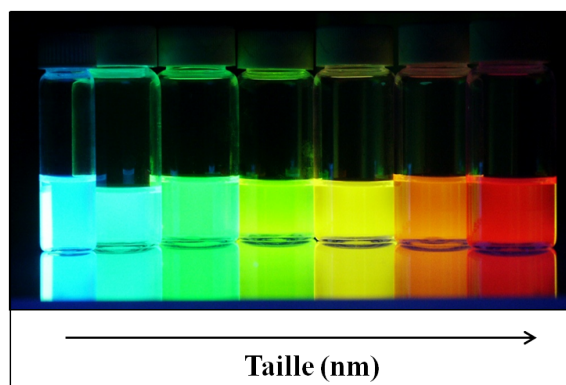


FIGURE I.2 – Nanocristaux colloïdaux de CdSe/ZnS pour différentes tailles de cœurs [6].

I.1.2 Propriétés d'absorption et de fluorescence

Le développement des synthèses de nanocristaux de semi-conducteur est particulièrement motivé par leurs propriétés de fluorescence. Celles-ci sont très intéressantes comparées à celles de fluorophores organiques. La différence principale est que leur section efficace d'absorption peut être de un à deux ordres de grandeur plus grands pour les nanocristaux. Les rendements quantiques de fluorescence de ces objets peuvent atteindre plus de 80 % à température ambiante, ce qui les rend particulièrement brillants et donc intéressants comme source de photons. De plus, la dépendance en taille de leurs propriétés d'émission et d'excitation suscite toujours de nombreuses recherches fondamentales.

Les nanocristaux de semi-conducteur sont souvent qualifiés "d'atomes artificiels" car même s'ils sont composés de milliers d'atomes arrangés périodiquement, ils présentent des niveaux d'énergie discrets. L'écartement énergétique entre ces niveaux dépend de la taille du nanocristal, par des effets de confinement quantique. Ceci aura pour conséquence principale que les transitions en absorption et en émission, liées soit à la création d'une paire électron-trou liée, soit à sa recombinaison, seront discrètes. Ces effets dus au confinement quantique seront détaillés au chapitre suivant.

I.1.3 Cristallinité des nanocristaux

La synthèse colloïdale que nous allons décrire brièvement dans la section suivante permet d'obtenir des nanocristaux avec très peu de défauts ponctuels dans le volume du cristal, sauf dans le cas de structures plus complexes comme les composés ternaires (voir chapitre IV). En effet, pour les semi-conducteurs II-VI, la formation de défauts n'est pas favorable énergétiquement et donnerait des structures cristallographiques peu stables.

Les nanocristaux synthétisés durant cette thèse présentent une structure zinc-blende ou wurtzite (semi-conducteurs binaires II-VI) ou une structure issue de ces deux structures (semi-conducteurs I-III-VI). La structure zinc-blende (groupe d'espace $F\bar{4}3m$) est formée de deux sous-réseaux cubiques faces centrées, un pour les cations, un pour les anions, décalés entre eux de $\frac{1}{4} \cdot (\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})$. La symétrie de cette structure cristalline fait que les axes a, b et c sont équivalents. La structure wurtzite est une structure hexagonale compacte de groupe d'espace $P6_3mc$. Elle présente un axe c non équivalent aux deux autres (a et b), ce qui lui confère une asymétrie intrinsèque. Cette asymétrie est utilisée

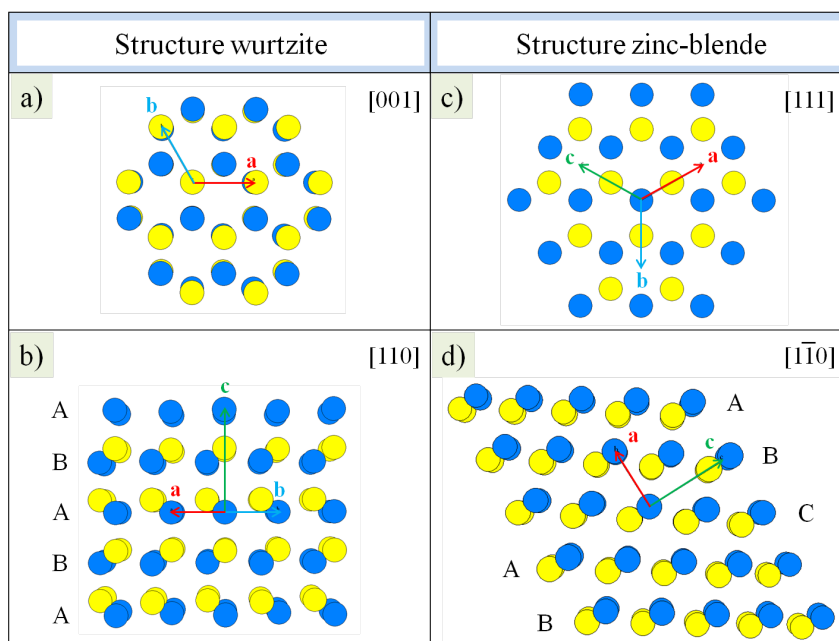


FIGURE I.3 – Schéma des structures wurtzite (a-b) et zinc-blende (c-d) sous différents axes de zone. Les cations et anions sont représentés de deux couleurs différentes.

par exemple pour synthétiser des nanocristaux allongés (nano-bâtonnets) ou aplatis (voir chapitre III).

Ces deux structures cristallographiques sont proches structurellement : dans le volume du cristal chaque cation est lié à quatre anions et réciproquement. Elles diffèrent par l'empilement compact des plans d'atomes dont le motif est hexagonal. Alors que la structure wurtzite présente une alternance de l'empilement des plans du type A, B, A, B, etc. suivant la direction [001], dans la structure zinc-blende l'alternance des plans est de type A, B, C, A, B, C, etc. suivant la direction [111] (figure I.3). La stabilité relative de ces deux structures dépend de la température et de la pression du système, ainsi que des ligands utilisés [7, 8, 9, 10]. Il n'est pas rare que des défauts d'empilement apparaissent pendant la synthèse et dans ce cas, les deux structures pourront être présentes dans un même nanocristal (polytypisme). Les différences entre les structures zinc-blende et wurtzite pourront parfois entraîner des modifications des propriétés électroniques des nanocristaux et donc des propriétés optiques résultantes.

I.1.4 Effets de surface

Alors que dans un cristal massif les propriétés dépendent essentiellement des atomes “de cœur”, dans le volume du cristal, un nanocristal possède une très grande proportion d’atomes en surface. Ces atomes présentent des liaisons pendantes. La surface va alors avoir des effets importants sur les propriétés électroniques et optiques de ces objets. Par exemple, les pièges de surface dus aux liaisons pendantes peuvent ouvrir des voies de recombinaison non radiatives de la paire électron-trou, abaissant ainsi le rendement quantique de fluorescence des nanocristaux. La passivation des liaisons pendantes à la surface des nanocristaux par les ligands et/ou par une coque inorganique est alors essentielle pour obtenir des objets brillants.

Contrairement aux nanocristaux synthétisés par épitaxie ou dans des matrices figées, les nanocristaux colloïdaux sont dans un environnement qui évolue avec le temps. Leurs propriétés optiques vont alors être modifiées. Il a été montré notamment que des fluctuations de charge autour des nanocristaux induisent une fluctuation de l’intensité d’émission des nanocristaux, y compris sous excitation continue (clignotement). Ce phénomène s’accompagne de changements brutaux (sauts) de la longueur d’onde moyenne d’émission (diffusion spectrale), les deux processus étant corrélés [11]. Le clignotement est en général associé à des processus impliquant une charge supplémentaire dans le nanocristal et qui fait passer ce dernier dans un état non émissif (effet Auger, [12]). Dans cette thèse nous n’avons pas étudié ce phénomène mais nous nous servirons du clignotement pour estimer si nous sommes en présence de nanocristaux individuels ou non (pas de corrélation entre le clignotement de nanocristaux différents).

Le photo-blanchiment des nanocristaux est aussi un problème de surface qui correspond à l’oxydation, en général photo-induite, d’éléments en surface. Ceci est particulièrement vrai pour les chalcogènes tels que le sélénium et le tellure. Le photo-blanchiment est la perte progressive et irréversible des propriétés d’émission d’un nanocristal. Il s’accompagne en général d’un décalage des spectres vers les petites longueurs d’onde, signe de la réduction en taille du cristal [13]. Afin de limiter cet effet particulièrement important dans les mesures sur nanocristaux individuels, il est recommandé de travailler sous atmosphère inerte (sans oxygène ni eau) et sous faible puissance et énergie d’excitation.

Enfin, nous noterons que dans certains cas, il est possible d’augmenter le rendement quantique des nanocristaux en les photo-activant sous illumination dans l’ultraviolet [14] ou

en changeant les ligands de surface (voir section I.2).

I.2 La synthèse colloïdale

Depuis les premières synthèses organo-metalliques de nanocristaux colloïdaux de semi-conducteur dans les années 90, de nombreuses avancées ont eu lieu, permettant un meilleur contrôle de la cristallinité, de la taille, de la forme et de la fluorescence des nanocristaux, ainsi que le développement de nouveaux matériaux (voir par exemple réf. [15, 16, 17, 18]). Dans cette section, nous décrirons de manière générale les conditions qui permettent d'obtenir de tels objets.

I.2.1 Généralités

La plupart du temps, les synthèses de nanocristaux de semi-conducteur sont réalisées à haute température ($T \gg 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), en milieu organique. De nombreuses sources de cations et d'anions appelées précurseurs sont utilisées. Les précurseurs cationiques se présentent couramment sous forme de complexes, comme les carboxylates d'ions métalliques. Ils sont en général introduits dans le même degré d'oxydation que le cation dans le cristal. Les anions utilisés durant ce travail de thèse correspondent à des éléments de la colonne VI de la classification périodique (chalcogénures). Ils sont introduits sous formes multiples, au degré d'oxydation 0, ou -II comme dans les nanocristaux. Le solvant utilisé pour la synthèse est généralement de l'octadécène, un solvant non coordinant qui permet de travailler jusqu'à des températures supérieures à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Enfin, la synthèse de cristaux de taille nanométrique n'est possible qu'en présence de ligands, molécules organiques qui vont interagir avec la surface des nanocristaux. Leur rôle sera discuté en détail par la suite dans cette section.

I.2.2 Les étapes de nucléation et croissance

Idéalement, la synthèse des nanocristaux se déroule en deux étapes distinctes : la nucléation et la croissance (théorie de V. LaMer, voir figure I.4 et réf. [19]). Lors de la montée en température ou de l'injection à haute température des anions, les précurseurs en solution

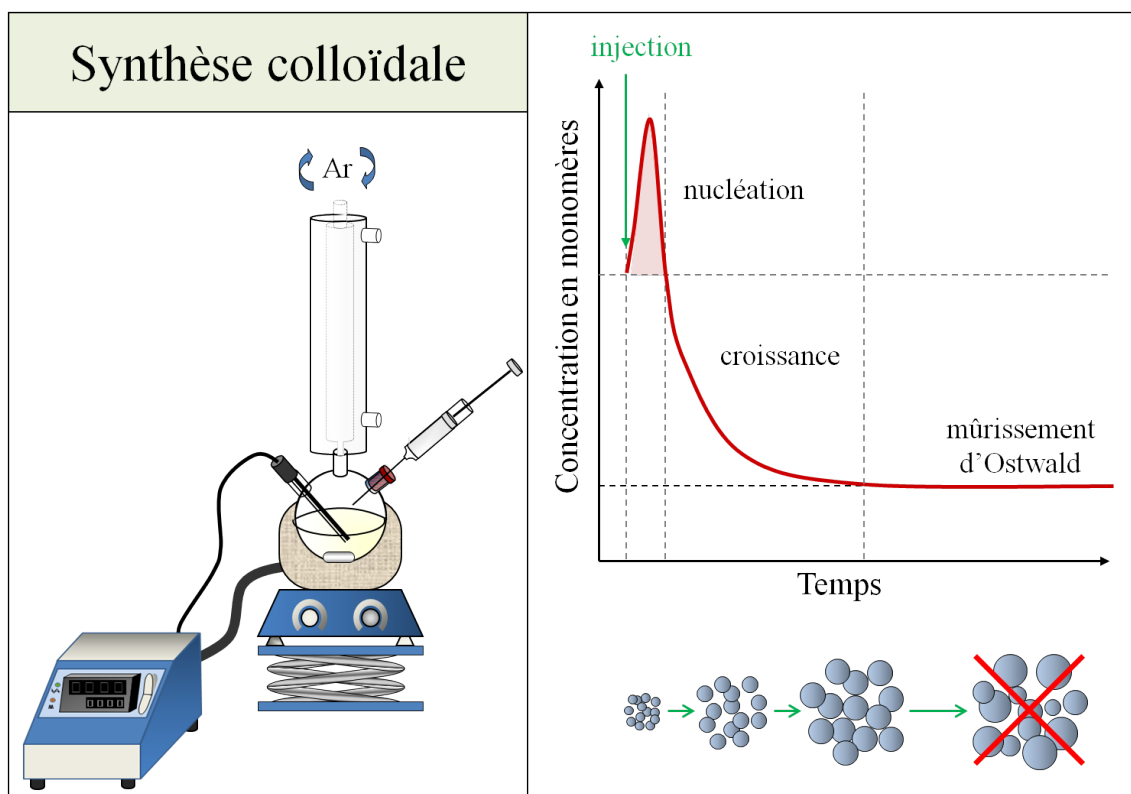


FIGURE I.4 – À gauche : montage expérimental utilisé pour la synthèse de nanocristaux de semi-conducteur avec injection à haute température. À droite : les différentes étapes de la synthèse colloïdale. Afin d'obtenir des particules monodisperses, la nucléation doit être la plus courte possible et suivie d'une croissance homogène [19]. À concentration faible en monomères, le mûrissement d'Ostwald dégrade la dispersion en taille des particules, c'est donc une étape à éviter.

forment des monomères, espèces pouvant réagir. La nucléation correspond à l'apparition des premiers germes stables d'unités périodiques qui, à plus grande échelle, composeront le nanocristal. Cette étape ne peut avoir lieu que lorsqu'une importante concentration en monomères permet de franchir la barrière énergétique de formation des *nucléi*. Dès que la nucléation commence, la concentration en monomères chute brutalement. Dans le cas d'une injection, cette chute de concentration peut être accompagnée par une nette diminution de la température du système (dépend du volume injecté). La nucléation ne devient alors plus possible énergétiquement. Nous passons alors en régime de croissance homogène, qui correspond à la consommation des monomères présents en solution en faveur de la croissance des germes, puis des nanocristaux résultants. La nucléation doit être la plus brève possible afin d'obtenir une distribution homogène en taille de particule.

Pendant les premiers temps de l'étape de croissance, la concentration en monomères est toujours relativement importante, ce qui permet aux petites particules de croître plus vite que les grosses [20]. La dispersion en taille des nanocristaux sera alors affinée. Par contre, si la réaction n'est pas stoppée lorsque la concentration en monomères devient faible, le système tombe en régime de mûrissement d'Ostwald : la croissance des particules les plus grosses se fera au profit de la dissolution des plus petites (voir schéma figure I.4). Ceci entraînera alors une dégradation de la dispersion en taille finale des particules. Afin d'obtenir des nanocristaux de taille plus importante tout en conservant une faible dispersion, il sera nécessaire de rajouter des précurseurs en solution. Bien entendu, la séparation des étapes de nucléation et de croissance n'est qu'une représentation simplifiée de ce qui se passe réellement lors de la synthèse. Par contre, la concentration et la réactivité des espèces jouent un rôle primordial dans la dispersion en taille des nanocristaux synthétisés. Grâce à de nombreuses études empiriques, nous sommes capables de synthétiser un grand nombre de matériaux de taille nanométrique avec des dispersions en taille correctes (10-15 % typiquement).

I.2.3 Le rôle des ligands dans la synthèse colloïdale

Les ligands tiennent un rôle essentiel dans la stabilité des nanocristaux. Ces molécules présentes à la surface des nanocristaux sont souvent de longues chaînes qui permettent une répulsion stérique entre particules, favorisant ainsi leur suspension dans un solvant adapté. Un manque de ligands conduit à une agrégation des particules, en général irréversible. Ceci a deux conséquences principales. Tout d'abord, le mouvement brownien qui assure la dispersion en solution des nanocristaux ne peut plus compenser la masse des agrégats, qui alors sédimentent. Ensuite l'agrégation change les propriétés optiques des objets, conduisant notamment à une perte importante de leur propriété de fluorescence. L'affinité des ligands avec la surface dépend de leur fonction d'accroche, qui décidera du type d'interaction avec la surface, mais aussi de leur longueur de chaîne.

Les ligands ne sont pas "fixés" à la surface, mais en échange constant entre une forme libre et une forme liée à la surface. Ceci permet aux particules de croître durant la synthèse, les précurseurs pouvant diffuser à travers cette couche organique. Les ligands ont alors un rôle de régulateur sur la croissance, ce qui permet d'atteindre des tailles nanométriques. En général lors d'une synthèse, plusieurs types de ligands sont utilisés. Leurs nombres et

leurs affinités relatives pour la surface sont les paramètres sur lesquels nous pouvons jouer pour modifier la réactivité des différentes faces cristallines afin d'obtenir des nanocristaux de tailles et de formes variées [17, 21, 22, 23]. Les ligands peuvent aussi jouer directement un rôle sur le mécanisme réactionnel, conduisant par exemple à différentes structures cristallines [24, 9].

Enfin, les ligands passivent la surface des nanocristaux. Les liaisons pendantes dues aux atomes de surface peuvent créer des charges qui peuvent être compensées par des ligands non neutres. De plus, ils forment une couche d'isolant qui peut permettre de confiner les charges dans le nanocristal et donc, de préserver leur fluorescence, même sans coquille.

Les ligands jouent donc un rôle essentiel lors de la synthèse des nanocristaux et dans leur utilisation.

I.3 Systèmes cœur/coque

La croissance d'une coque à la surface des nanocristaux est pratiquement indispensable pour la plupart des applications. La coque se compose en général d'un autre matériau semi-conducteur cristallin qui est déposé de manière épitaxiée sur les cœurs. Celle-ci est choisie afin de limiter les effets de l'environnement sur les propriétés du nanocristal et/ou de modifier ces dernières [25].

I.3.1 Alignement de bandes de type I

La première motivation qui a poussé à faire croître une coque d'un autre matériau semi-conducteur autour des nanocristaux était d'améliorer leur propriété de fluorescence. En effet, les cœurs synthétisés présentent en général des rendements quantiques de fluorescence très limités, de l'ordre de quelques pour cent à température ambiante. En effet, si les liaisons pendantes des atomes de surface ne sont pas passivées par les ligands, cela peut créer des pièges de surface pour l'électron ou le trou, et donc empêcher leur recombinaison par un processus radiatif. Des effets de surface peuvent aussi créer des niveaux d'énergie depuis lesquels des photons pourront être émis. L'émission correspondante qualifiée de "piège profond" (*deep trap* en anglais), est bien moins énergétique que l'émission correspondant au bord de bande (au niveau de la bande interdite) et en général très large

[26, 1]. Les premiers nanocristaux colloïdaux de semi-conducteur présentaient majoritairement cette émission, en particulier pour ceux de petite taille pour lesquels le rapport surface sur volume est gigantesque (il est possible que 50 % des atomes soient en surface). En 1996, l'équipe de P. Guyot-Sionnest est la première à publier la croissance d'une coquille d'un matériau semi-conducteur à large bande interdite, le sulfure de zinc (ZnS, bande interdite du matériau massif : 3,6 eV), à la surface de nanocristaux de CdSe [15]. Les nanocristaux CdSe/ZnS résultants voient alors leur rendement quantique augmenter jusqu'à 50 %. De plus, leur résistance au photo-blanchiment sous excitation continue est améliorée.

Dans ce type d'hétéro-structure, la bande de conduction de la coque est plus haute en énergie que celle du cœur, alors que sa bande de valence est plus basse (alignement de bandes de type I, voir schéma figure I.5). La coque crée alors une barrière de potentiel à l'interface cœur/coque, qui confine l'électron et le trou dans le cœur du nanocristal. Même si l'absorption d'un photon se fait au niveau de la coque, l'électron et le trou créés seront rapidement transférés dans le cœur (transfert de l'ordre de la picoseconde [27, 28, 29]). La probabilité que les porteurs de charge se piègent en surface diminue alors drastiquement, ce qui explique l'augmentation du rendement quantique de ces structures par rapport à celui des cœurs seuls. L'émission *via* les pièges de surface est, elle, complètement supprimée [16].

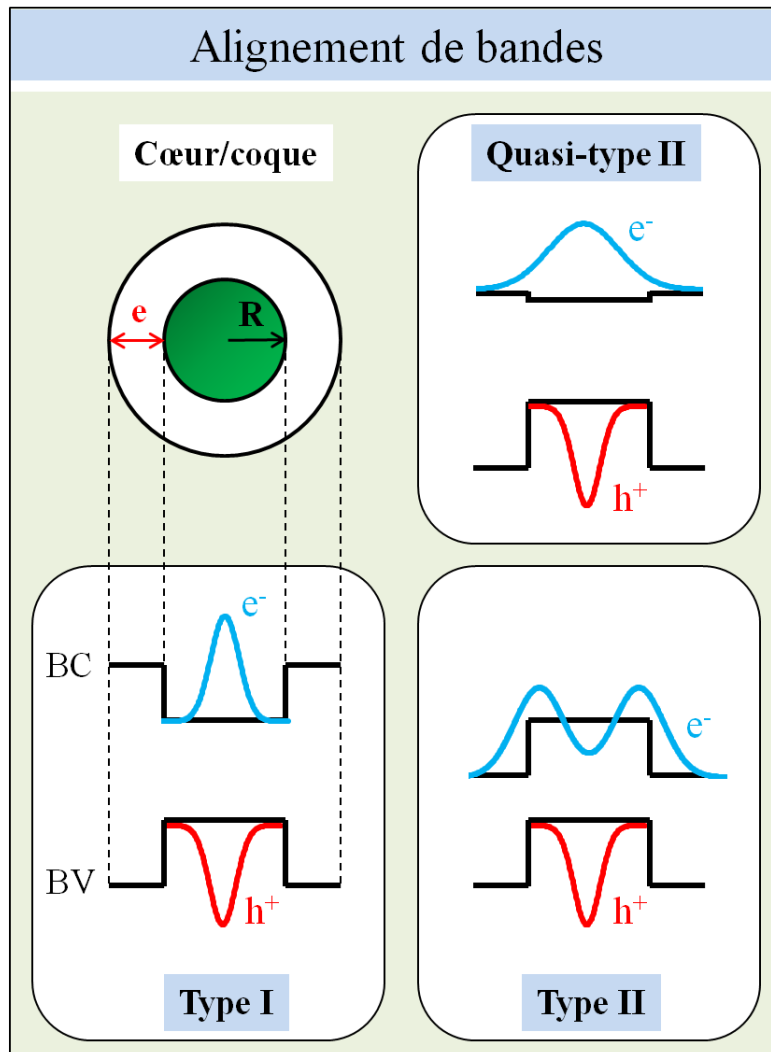


FIGURE I.5 – Schéma des alignements des bandes de conduction et de valence dans les systèmes cœur/coque de type I, avec l'électron et le trou confinés dans le cœur du nanocristal, et de type II, avec l'électron et le trou séparés spatialement. L'alignement quasi-type II correspond au cas où l'un des deux porteurs de charge est délocalisé dans l'ensemble de l'hétéro-structure.

I.3.2 Cœur/coque de type II : “*Bandgap engineering*”

L’alignement des bandes de valence et de conduction entre le cœur et la coque peut, dans certains cas, induire une séparation des porteurs de charge dans l’espace. Par exemple, si les bandes de valence et de conduction du matériau du cœur sont toutes les deux plus hautes en énergie que celles du matériau de la coque, le trou sera confiné dans le cœur, tandis que l’électron aura une probabilité de présence maximale dans la coque (voir alignement de type II, figure I.5). La croissance d’une telle coque a deux effets principaux. Le premier est le décalage des spectres d’émission vers les grandes longueurs d’onde. En effet, ce type d’alignement crée une *largeur de bande interdite effective*, entre la bande de conduction la moins énergétique et la bande de valence la plus haute en énergie. Il a été montré, par exemple avec le système CdTe/CdSe (et inversement), que la longueur d’onde maximale obtenue est supérieure à celles correspondant aux matériaux massifs du cœur et de la coque [30]. Ceci a été utilisé pour obtenir des nanocristaux émettant dans le proche infrarouge [31]. Le deuxième effet est que les temps de vie radiatifs de ces nanocristaux sont considérablement allongés par rapport à ceux des cœurs seuls (ils peuvent atteindre un ordre de grandeur de plus [30]). Ceci est dû à la réduction de l’intégrale de recouvrement entre les fonctions d’onde de l’électron et du trou (voir chapitre II) qui diminue en particulier la force d’oscillateur de la transition émissive.

Il est possible dans certains cas que l’alignement des bandes de conduction ou de valence coïncide entre les matériaux du cœur et de la coque. Ce système cœur/coque sera alors qualifié de quasi-type II, avec un porteur de charge localisé dans le cœur et l’autre délocalisé dans l’ensemble de l’hétéro-structure (voir figure I.5). Dans ces cas aussi le recouvrement des fonctions d’onde de l’électron et du trou diminue et les spectres se décalent vers le rouge tandis que le temps de vie radiatif augmente. Le système CdSe/CdS présente cette caractéristique, avec le trou confiné dans le CdSe et l’électron délocalisé. L’équipe de Mulvaney a réalisé une carte de l’évolution du premier exciton en absorbance de ce système en fonction de la taille du cœur de CdSe et de l’épaisseur de CdS déposée [32].

Les alignements de bandes de type II et quasi type II sont très intéressants lorsque l’on fait croître une coque d’épaisseur importante (plusieurs nanomètres). Il a en effet été montré qu’à basse température et à température ambiante ces systèmes présentent une forte diminution des phénomènes de clignotement [33, 34, 35]. En effet, même si le temps de vie

de l'émission augmente fortement avec la délocalisation d'un des porteurs de charge, le temps de recombinaison Auger augmente lui encore plus rapidement car il fait intervenir une charge de plus [36]. Pour les larges épaisseurs de coque, le temps de vie Auger peut alors devenir de l'ordre de grandeur du temps de vie radiatif, ce qui permet aux nanocristaux chargés d'émettre, réduisant ainsi fortement le clignotement observé [37].

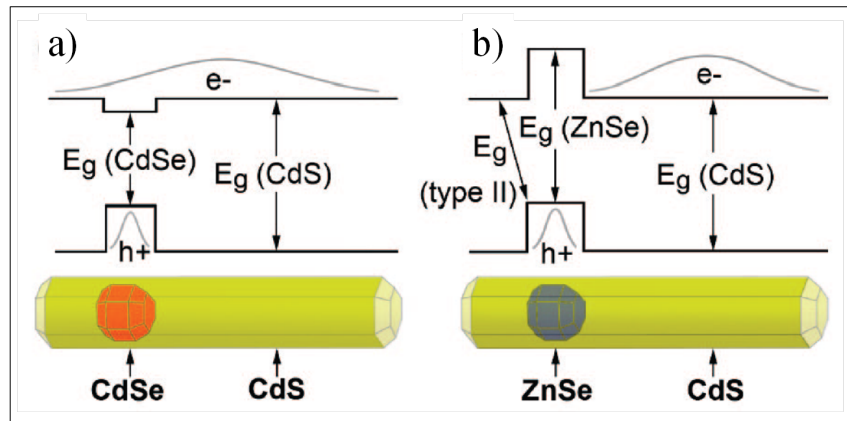


FIGURE I.6 – Hétéro-structures composées d'un cœur sphérique et d'une coque en forme de bâtonnet. Schémas de nanocristaux a) CdSe/CdS et b) ZnSe/CdS, de leur structure de bande et des fonctions d'onde de l'électron et du trou associées. D'après la réf. [38].

Nous retiendrons surtout qu'avec les systèmes où un porteur de charge est délocalisé dans la coque, la longueur d'onde d'émission des nanocristaux est accordable à la fois avec la taille du cœur et l'épaisseur de la coque. De plus, si la coque présente une forte anisotropie de forme, nous pouvons parler de systèmes à dimensionnalité mixte. Un des exemples le plus connu de nanocristaux colloïdaux présentant cette caractéristique est sûrement le système CdSe/CdS avec un cœur sphérique et une coque en forme de bâtonnet. Le trou "voit" alors un confinement à 3 dimensions alors que l'électron ressent un confinement quasiment à 2 dimensions (voir figure I.6 et réf. [38]).

I.3.3 La contrainte du paramètre de maille

Le ZnS est le premier matériau qui a été utilisé pour améliorer les propriétés optiques de nanocristaux colloïdaux [15, 16]. Avec sa largeur de bande interdite de 3,6 eV, il permet d'obtenir un alignement de bandes de type I avec de nombreux matériaux de cœur. De plus, sa résistance vis-à-vis de l'oxydation est importante, ce qui confère aux nanocristaux

présentant une telle coque une bonne photo-stabilité. ZnS est donc un bon candidat pour être utilisé comme matériau de coque. Malheureusement la croissance d'une coque de ZnS sur de nombreux matériaux comme CdSe peut être fortement limitée à cause de sa différence de paramètre de maille avec le matériau du cœur (12 % pour CdSe) [16].

Dans les hétéro-structures de matériaux massifs, les contraintes dues aux différences de paramètre de maille ne peuvent en général pas être tolérées et provoquent des dislocations au niveau de l'interface. Dans les matériaux nanométriques, la maille cristalline est plus flexible. En fonction des différences de paramètre de maille entre les matériaux, il est possible de faire croître une coque d'un matériau sur un autre matériau, de façon épitaxiée (sans apparition de défauts à l'interface) jusqu'à une certaine épaisseur critique. Ceci est possible car les deux mailles cristallines peuvent relaxer leurs contraintes en se déformant [1]. Par exemple, il n'est pas possible de déposer plus de 0,5 nm de ZnS sur un nanocristal de CdSe de 4 nm de diamètre sans faire "craquer la coque" du nanocristal [16, 39]. Par contre, nous pouvons faire croître plusieurs dizaines de nanomètres de CdS sur CdSe de façon épitaxiée [33, 40]. Les pressions résultant de la croissance d'une coque peuvent facilement atteindre le gigapascal [41, 39]. Nous noterons que la courbure de l'interface facilite la croissance épitaxiée. Il est donc plus difficile de faire croître une coque sur des cœurs de taille importante ou sur des surfaces planes.

Il est possible de créer des systèmes multicoques à interface abrupte ou sous forme de gradient afin que les différences de paramètre de maille soient plus progressives. Par exemple il n'est pas possible de synthétiser une coque épaisse de ZnS sur des cœurs de CdSe mais une coque de CdZnS permet d'obtenir un alignement de bande de type I en limitant les défauts créés à l'interface [42].

I.3.4 Synthèse d'une coque de semi-conducteur

La synthèse d'une coque autour de nanocristaux semi-conducteur consiste en l'ajout progressif de précurseurs de coque dans un ballon contenant les cœurs. En général les cœurs sont lavés avant la croissance de coque. Les nanocristaux sont introduits dans un solvant avec de nouveaux ligands permettant de préserver leur stabilité pendant la montée en température. Il est recommandé de travailler à plus basse température que celle utilisée pour la formation des cœurs afin de limiter la dissolution de ces derniers. Les précurseurs de coque doivent être assez réactifs afin de permettre la croissance mais leur lente injection

doit être maîtrisée pour que leur concentration ne franchisse pas le seuil de nucléation. Si l'introduction des précurseurs fait apparaître de la nucléation secondaire, il est des fois possible de l'éliminer par précipitation sélective (voir annexe I).

Il existe deux méthodes principales d'injection : le "goutte à goutte" ou le "couche par couche". La première consiste à utiliser un pousse seringue afin d'injecter les précurseurs continuellement et à vitesse contrôlée. La deuxième méthode est appelée SILAR pour "*Successive Ion Layer Adsorption and Reaction*" [43]. Elle consiste à introduire successivement les précurseurs cationiques et anioniques correspondants à la formation d'une "monocouche" de coque. Ceci permettrait alors d'obtenir une croissance de coque plus homogène entre les différents nanocristaux. Cependant avec cette croissance il est nécessaire de connaître la taille moyenne des cœurs et leur concentration afin de calculer les quantités de précurseurs à injecter.

I.4 Intérêts et applications

Les nanocristaux de semi-conducteur(s) présentent, grâce à leurs propriétés d'absorption et de fluorescence, de nombreux intérêts. Ils peuvent être utilisés comme source de photons pour la réalisation de diodes électro-luminescentes [44], de lasers [45] ou comme marqueurs pour la biologie [46]. Les nanocristaux colloïdaux commencent même à susciter un intérêt important comme source de photons uniques pour la cryptographie quantique [47]. Enfin en tant que semi-conducteurs à bande interdite directe de largeur accordable, ils peuvent être utilisés pour la réalisation de cellules solaires [48].

Pour chacune de ces applications, les nanocristaux colloïdaux présentent l'avantage de pouvoir être manipulés aisément : leur surface peut être modifiée, ils peuvent être déposés sur substrats et peuvent même être assemblés en super-structures.

Chapitre II

Propriétés des nanocristaux de semi-conducteur II-VI

II.1 Propriétés optiques des nanocristaux de CdSe

Les nanocristaux de semi-conducteur possèdent des propriétés optiques remarquables qui dépendent fortement de leur taille. Pour comprendre cette dépendance, il est nécessaire de se pencher sur l'organisation de la structure électronique de leurs états excités. Dans ce chapitre théorique, nous présenterons les propriétés électroniques et optiques des nanocristaux de semi-conducteur de la classe des II-VI. Nous détaillerons notamment les effets qui influencent d'une part, l'arrangement des états électroniques de la structure fine du premier état excité et d'autre part, les probabilités de transition radiative entre ces états et l'état fondamental vide d'exciton. Nous traiterons en particulier le cas du sélénure de cadmium qui sera utilisé comme matériau de cœur dans le système étudié au chapitre expérimental suivant.

II.1.1 Absorption et émission par un semi-conducteur massif

II.1.1.1 Structure de bande

Le sélénure de cadmium est un semi-conducteur direct dont l'énergie de bande interdite séparant le haut de la bande de valence (v) du bas de la bande de conduction (c) est de

$E_g = 1,74$ eV, dans le cas d'une structure cristallographique wurtzite à température ambiante. La bande de conduction est essentiellement constituée de la couche s du cadmium, correspondant à un moment orbital $l_e = 0$. Cette bande est donc simple mais dégénérée deux fois à cause du spin de l'électron. La bande de valence est principalement constituée des orbitales p_x , p_y et p_z du sélénium ($l_h = 1$). Elle est donc dégénérée 6 fois, par le spin du trou et son moment orbital. Nous verrons par la suite que cette dégénérescence est partiellement ou complètement levée, ce qui donne naissance à trois bandes de valence distinctes v_i .

D'après le *théorème de Bloch*, les fonctions d'onde Ψ^{c,v_i} , états propres du système, s'écrivent comme le produit d'une onde plane de vecteur d'onde k par une fonction périodique caractérisant la structure atomique du cristal (fonction de Bloch) [49] :

$$\Psi_k^{c,v_i}(\vec{r}) = u_k^{c,v_i}(\vec{r}) \cdot \exp(i \cdot \vec{k} \cdot \vec{r}). \quad (\text{II.1})$$

Les fonctions de Bloch u_k^{c,v_i} ont la même périodicité que la maille cristalline dans le cristal. Elles dépendent relativement peu de k , ce qui nous permet de simplifier l'équation II.1 en utilisant les fonctions de Bloch pour $k = 0$.

La bande de valence se compose de trois bandes, la bande des trous lourds ($i = hh$), la bandes des trous légers ($i = lh$) et la bande "*split-off*" ($i = so$). A $k = 0$, la dégénérescence dans la bande de valence est partiellement levée par l'interaction spin-orbite, particulièrement présente dans les semi-conducteurs II-VI comme CdSe. Cette interaction, qui couple le spin s d'une particule avec son moment orbital l donne naissance à un nouveau nombre quantique $J = s + l$. Celui-ci, dans le cas du trou, prend les valeurs $J_h = 3/2$ et $J_h = 1/2$. La projection de J_h sur l'axe de quantification, choisi pour être l'axe c dans le cas d'une structure cristallographique wurtzite, donne les valeurs M_{J_h} récapitulées dans le tableau II.1 (l'indice h est ajouté pour montrer qu'il s'agit du trou). Les états propres de J_h étant les mêmes que ceux de s_h et de l_h , l'interaction spin-orbite sépare les bandes correspondant à des J_h différents [50]. Les bandes correspondant à $J_h = 3/2$ et $J_h = 1/2$ (so) sont alors séparées de Δ_{so} en énergie, à $k = 0$ (pour CdSe $\Delta_{so} = 0,413$ eV, voir figure II.1). La différence entre les masses effectives du trou lourd et du trou léger sépare, à $k \neq 0$, ces deux bandes correspondant respectivement à $M_{J_h} = \pm 3/2$ et $M_{J_h} = \pm 1/2$ (figure II.1). Dans le cas d'une structure cristalline anisotrope comme la structure wurtzite, la dégénérescence entre les bandes HH et LH est levée également à $k = 0$ ($\Delta_{int} \approx 25$ meV, voir figure II.1 et

réf. [50]).

M_{J_h}	$m_{s_h} = +1/2$	$m_{s_h} = -1/2$
$m_{l_h} = +1$	$+3/2$	$+1/2$
$m_{l_h} = 0$	$+1/2$	$-1/2$
$m_{l_h} = -1$	$-1/2$	$-3/2$

TABLE II.1 – Valeurs possibles de la projection de $J_h = s_h + l_h$ sur l'axe de quantification (axe cristallin c pour la structure wurtzite).

Les fonctions de Bloch $u_{J,M_J}^{c,v}$ correspondant aux différentes bandes s'écrivent [51] :

– pour la bande de conduction :

$$u_{1/2,+1/2}^c = S \uparrow, \quad (\text{II.2})$$

$$u_{1/2,-1/2}^c = S \downarrow, \quad (\text{II.3})$$

– pour la bande des trous lourds :

$$u_{3/2,+3/2}^v = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (X + iY) \uparrow, \quad (\text{II.4})$$

$$u_{3/2,-3/2}^v = \frac{i}{\sqrt{2}} \cdot (X - iY) \downarrow, \quad (\text{II.5})$$

– pour la bande des trous légers :

$$u_{3/2,+1/2}^v = \frac{i}{\sqrt{6}} \cdot [(X + iY) \downarrow - 2Z \uparrow], \quad (\text{II.6})$$

$$u_{3/2,-1/2}^v = \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot [(X - iY) \uparrow + 2Z \downarrow], \quad (\text{II.7})$$

– enfin pour la bande “split-off” :

$$u_{1/2,+1/2}^v = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot [(X + iY) \downarrow + Z \uparrow], \quad (\text{II.8})$$

$$u_{1/2,-1/2}^v = -\frac{i}{\sqrt{3}} \cdot [(X - iY) \uparrow - Z \downarrow], \quad (\text{II.9})$$

avec : S, l'orbitale $l_e = 0$ de l'électron et X, Y, Z, les orbitales du trou correspondant à $l_h = 1$. Les flèches \uparrow et \downarrow correspondent respectivement aux spins “up” ($+\frac{1}{2}$) et “down” ($-\frac{1}{2}$) de l'électron et du trou. La définition des fonctions de Bloch correspondant aux bandes de valence sera particulièrement importante pour comprendre l'origine de la polarisation des transitions inter-bandes dans les nanocristaux de semi-conducteur.

A proximité des minima et maxima, ces bandes de conduction et de valence peuvent être approximées par des paraboles et peuvent donc être décrites par le modèle des *masses effectives* [49]. Nous pouvons alors écrire les relations de dispersion énergie/vecteur d'onde pour chaque bande, en prenant pour référence l'énergie de la bande des trous lourds à $k = 0$.

Pour la bande de conduction, cette dispersion s'écrit :

$$E^c(k) = E_g + \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2 \cdot m_e^*} \quad (\text{II.10})$$

De façon similaire pour les bandes de valence i ($i = hh, lh$ ou so), nous avons :

$$E^{vi}(k) = -\frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2 \cdot m_i^*} + E_0^{vi}, \quad (\text{II.11})$$

avec à $k = 0$, pour une structure cristallographique wurtzite :

$$E_0^{vi} = \begin{cases} 0 & \text{pour } i = hh \\ -\Delta_{int} & \text{pour } i = lh , \\ -\Delta_{so} - \frac{\Delta_{int}}{2} & \text{pour } i = so \end{cases} \quad (\text{II.12})$$

où \hbar est la constante de Planck réduite, et m_e^* et m_i^* sont les masses effectives de l'électron ($m_e^* = 0,14 \cdot m_0$ pour CdSe, m_0 étant la masse de l'électron libre) et du trou ($m_{hh}^* = 1,14 \cdot m_0$, $m_{lh}^* = 0,32 \cdot m_0$ et $m_{so}^* = 0,45 \cdot m_0$ pour CdSe) [52]. Le schéma figure II.1 résume l'ensemble de cette partie, avec la relation de dispersion énergie/vecteur d'onde pour chacune des bandes de conduction et de valence.

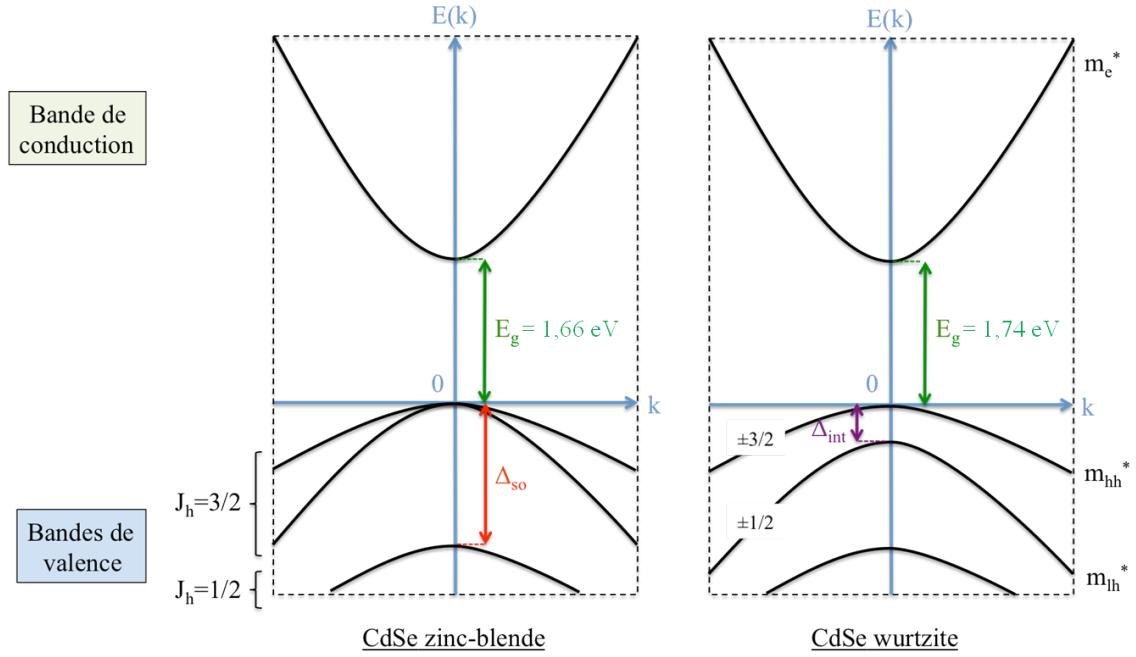


FIGURE II.1 – Structure de bande du CdSe massif de structure zinc-blende (à gauche) et wurtzite (à droite) près de $k=0$. Les bandes de valence et de conduction sont approximées par des paraboles dont la courbure correspond aux différentes masses effectives. E_g correspond à la largeur de bande interdite. Par couplage spin-orbite, la bande SO se retrouve espacée de $\Delta_{so} = 0,413$ eV des bandes HH et LH à $k = 0$. Pour la structure wurtzite, les bandes HH et LH sont séparées de $\Delta_{int} = 26$ meV à $k = 0$.

II.1.1.2 Exciton dans les semi-conducteurs massifs

L'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ au moins égale à la largeur de la bande interdite E_g va promouvoir un électron de la bande de valence dans la bande de conduction initialement vide. Ceci va créer une paire électron-trou, l'électron étant dans la bande de conduction et le trou correspondant à l'absence de cet électron dans la bande de valence, les deux étant liés par l'attraction coulombienne. Cette paire électron-trou est appelée exciton. La distance caractéristique électron-trou dans les semi-conducteurs massifs est appelée rayon de Bohr de l'exciton, par analogie avec l'électron et le proton de l'atome d'hydrogène, et vaut 5,6 nm pour CdSe [53]. Il s'écrit de la manière suivante :

$$a_B = \epsilon_r \cdot \frac{m_0}{m^*} \cdot a_0, \quad (\text{II.13})$$

avec :

- ϵ_r , la constante diélectrique du matériau semi-conducteur,
- m_0 , la masse de l'électron libre,
- $m^* = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$, la masse réduite de l'exciton,
- a_0 , le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène.

II.1.2 Structure électronique des nanocristaux de semi-conducteur

Dans les nanocristaux de semi-conducteur dont la taille est de l'ordre de grandeur ou plus petite que le rayon de Bohr de l'exciton massif, des effets de confinement quantique vont avoir lieu. En régime de confinement fort, c'est-à-dire quand la taille R du nanocristal est plus petite que a_B , les porteurs de charge (l'électron et le trou) peuvent être traités comme des particules indépendantes, chacune soumise à un potentiel sphérique infini (confinement à 3 dimensions) :

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{pour } r < R \\ \infty & \text{pour } r > R \end{cases}.$$

Dans l'ensemble de ce manuscrit, nous nous situerons uniquement dans le cas où un photon génère une unique paire électron-trou dans un nanocristal.

II.1.2.1 Confinement de l'électron

L'électron appartient à la bande de conduction qui est simple (dégénérée uniquement par le spin). En gardant le formalisme des *masses effectives*, nous pouvons écrire directement les fonctions d'onde Ψ_e de l'électron et ses énergies associées E_e . Nous noterons que cette approximation reste valable car la taille du nanocristal (rayon R de l'ordre du nanomètre) est bien plus grande que le pas du réseau cristallin ($a = 6,08 \text{ \AA}$ pour la structure zinc-blende de CdSe). Cependant, cette fois-ci, la fonction enveloppe utilisée $\phi_e(r)$ rendra compte du confinement quantique que subit l'électron suite à la taille réduite du cristal. Cette fonction doit alors satisfaire l'équation de Schrödinger suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2.m_e^*} \nabla^2 + V(r) \right] \cdot \phi_e(r) = E_e \cdot \phi_e(r). \quad (\text{II.14})$$

Cette fonction enveloppe pourra toujours s'écrire comme une combinaison linéaire d'ondes planes, chacune associée à un k et dont les coefficients traduisent le confinement. La dépendance en k de la fonction de Bloch est faible, ce qui nous permet d'écrire :

$$\Psi_e(r) = u^c(r) \cdot \phi_e(r), \quad (\text{II.15})$$

où :

- $u^c(r)$ est la même fonction de Bloch à $k = 0$ que précédemment (équations II.2 et II.3),
- $\phi_e(r)$ est la fonction enveloppe qui décrit le confinement.

Les états électroniques de l'électron seront notés $n_e L_e$ avec n_e le nombre quantique principal et L_e , le nombre quantique azimutal correspondant à la fonction enveloppe. La notation L_e correspond à la symétrie S, P, D par analogie avec la notation spectroscopiste de l'orbitale des atomes. Le potentiel étant sphérique, la solution $\phi_e(r)$ de l'équation II.14 est connue et peut s'écrire comme le produit d'une fonction radiale $R_{n_e, L_e}(r)$ par les harmoniques sphériques $Y_{L_e, M_{L_e}}$, non détaillées ici (voir réf. [51, 54]). Les énergies de l'électron s'écrivent alors :

$$E_{n_e, L_e}^e = \frac{\hbar^2 \cdot k_{n_e, L_e}^2}{2.m_e^*} + E_g. \quad (\text{II.16})$$

Nous noterons que ici k_{n_e, L_e} est quantifié mais correspond à une valeur “moyenne” de k , correspondant aux différentes ondes planes et pondérées par les coefficients traduisant le confinement. Le premier état excité de l'électron se note $1S_e$. L'énergie correspondante s'écrit pour la valeur $k_{n_e, L_e} = \pi/R$, en prenant toujours pour référence le haut de la bande de valence [51] :

$$E_{1S_e} = \frac{\hbar^2 \cdot \pi^2}{2.m_e^* \cdot R^2} + E_g. \quad (\text{II.17})$$

L'énergie du premier état excité de l'électron est alors très dépendante de la taille du cristal (en $1/R^2$). Les premiers états excités auront tous une forte dépendance vis-à-vis de

R. Pour les états très excités ($E^e \approx 2.E_g$), l'effet du confinement est faible et peut être négligé. Ceci sera utile pour la détermination de la concentration des nanocristaux par leur absorbance à haute énergie (voir annexe II et réf. [55]).

II.1.2.2 Confinement du trou

La détermination des énergies et fonctions d'onde du trou est plus compliquée du fait de la multiplicité des bandes de valence (HH, LH et SO). Celles-ci vont être “mélangées”, tout comme les fonctions enveloppes correspondant à L_h et $L_h + 2$ (mélange S-D, [51, 54]). L'hamiltonien de Luttinger est alors utilisé [51]. Un “bon nombre quantique” correspondant à l'hamiltonien de Luttinger est maintenant F_h (avec également la parité [51, 54]) :

$$F_h = L_h + J_h, \quad (\text{II.18})$$

où :

- L_h est le nombre quantique associé à la fonction enveloppe du trou et,
- J_h est le moment total du trou (somme de son spin et de son moment orbital).

Les états excités du trou seront alors notés légèrement différemment de ceux de l'électron : $n_h L_{hF_h}$, où n_h est ici le nombre quantique principal correspondant à la fonction enveloppe du trou, L_h est le nombre quantique azimutal et prend la plus petite valeur entre L_h et $L_h - 2$ (à cause du couplage S-D [53, 51]) et F_h est le moment total du trou comme défini par l'équation II.18. L'exposant “so” sera ajouté dans certains cas pour différencier les moments correspondant aux projections de J_h sur l'axe de quantification du trou léger de ceux de la bande “*split-off*”. Le premier état excité du trou se note $1S_{3/2}$. Pour cet état de symétrie S pour la fonction enveloppe ($L_h = 0$), nous avons $F_h = 3/2$.

Ici, nous noterons uniquement que l'énergie du premier niveau excité du trou s'écrit [51] :

$$E_{3/2}(\beta) = -\frac{\hbar^2 \cdot \varphi^2(\beta)}{2 \cdot m_{HH}^* \cdot R^2}, \quad (\text{II.19})$$

avec :

- $\varphi(\beta)$, une fonction qui dépend uniquement du rapport des masses effectives du trou lourd et léger : $\beta = m_{LH}^*/m_{HH}^*$ (la bande SO n'intervient pas pour ce premier niveau d'énergie),
- l'indice $3/2$ correspond à la valeur de F_h .

Ce premier état excité du trou dépend également de la taille du nanocristal, en $1/R^2$. Du fait de la multiplicité des bandes de valence et de leur faible courbure, les niveaux du trou sont beaucoup plus proches entre eux que ceux de l'électron (voir figure II.2 et réf. [53]).

II.1.2.3 État électronique de l'exciton

La différence d'énergie entre le premier état excité de l'électron $1S_e$ et le premier niveau du trou $1S_{3/2}$ s'écrit :

$$E_{1S_{3/2}-1S_e} = E_{1S_e} - E_{3/2}. \quad (\text{II.20})$$

Cette différence est donc fortement dépendante de la taille du cristal. L'attraction coulombienne entre l'électron et le trou de charge opposée va réduire l'énergie des états excitoniques. Mais ce terme, qui évolue en $1/R$, peut être traité comme une perturbation et est négligeable pour les petites tailles (le confinement évoluant, lui, en $1/R^2$). Même si en régime de confinement fort l'électron et le trou sont considérés comme des particules indépendantes, nous garderons par abus de langage le terme "exciton" pour parler de la paire électron-trou liée.

Nous pouvons remarquer que les nanocristaux ont une largeur de bande interdite effective plus grande que celle du semi-conducteur massif correspondant. De plus, cette largeur augmente quand la taille du nanocristal diminue. La forme de ce dernier peut aussi influencer la position des niveaux électroniques car elle modifie le confinement des porteurs de charge, et donc la forme de la fonction enveloppe.

Il est important de remarquer qu'expérimentalement, la hauteur de la barrière de potentiel n'est pas infinie et peut avoir une largeur variable, ce qui modifiera l'énergie des niveaux électroniques de l'électron et du trou (voir équation II.14). La conséquence la plus impor-

tante est que les fonctions d'onde de l'électron et du trou pourront déborder légèrement du cristal ($\Psi_{e,h}^{n_{e,h},L_{e,h}}$ non nulle pour $r \gtrsim R$).

II.1.3 Propriétés optiques des nanocristaux de semi-conducteur

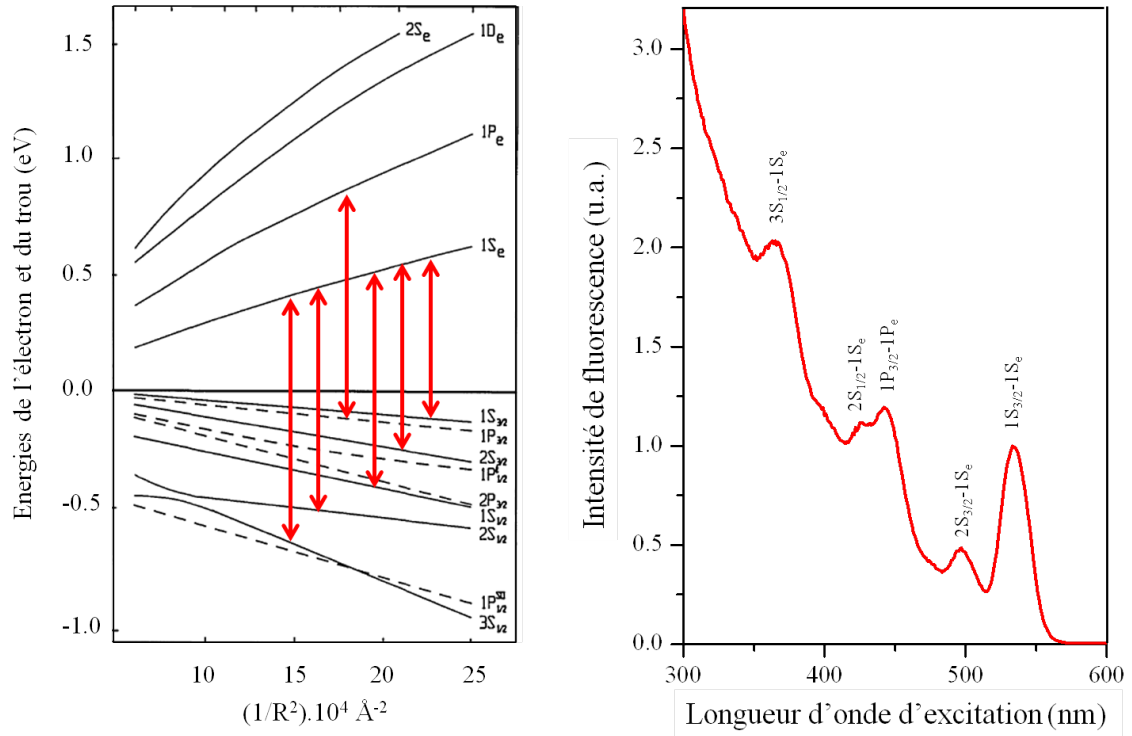


FIGURE II.2 – A gauche : dépendance en taille des niveaux électroniques de l'électron et du trou pour CdSe [53]. Quelques transitions optiques permises par rapport à l'état du vide (pas d'exciton) sont marquées en rouge. A droite : spectre d'excitation de nanocristaux de CdSe ($R \approx 1,45 \text{ nm}$), avec différentes transitions discrètes visibles, les plus intenses étant nommées. Pour comparaison, la largeur de bande interdite du CdSe massif correspond à une longueur d'onde de 710 nm .

La première conséquence de la modification de la structure électronique d'un semi-conducteur à l'échelle nanométrique est la discrétisation des transitions optiques (voir figure II.2). Les transitions inter-bandes depuis ou vers l'état non excité, impliquant l'absorption ou l'émission d'un photon d'une énergie $h\nu$ au moins égale à l'énergie du premier exciton, obéissent à des règles de sélection, tout comme dans les systèmes atomiques. En particulier, l'électron et le trou doivent posséder la même symétrie pour le moment angulaire

$L_{e,h}$ correspondant à la fonction enveloppe (qui décrit le confinement), car les probabilités de transition dépendent du recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou [53, 51]. Les nombreuses transitions visibles en absorption malgré certains effets d'élargissement de pics (dispersion en taille des échantillons et effets de température) ont permis de confirmer l'attribution des transitions permises, notamment pour CdSe (voir figure II.2 et réf. [53, 51]).

Les nanocristaux émettent des photons uniquement au niveau des états électroniques les plus bas en énergie et donc les plus sensibles aux effets de confinement quantique. En effet, l'électron et le trou relaxent rapidement vers les premiers états excités respectifs, de manière non radiative (par phonons, transfert d'énergie, etc. ; le temps caractéristique étant de l'ordre de la picoseconde [27, 28, 29]). Ces objets sont alors particulièrement intéressants car leur émission est ajustable en longueur d'onde avec la taille, la forme et la composition du nanocristal.

Afin de comprendre plus amplement les propriétés d'émission des nanocristaux de semi-conducteur comme CdSe, il est nécessaire de se pencher sur l'étude de la première transition permise, qui est l'état émissif, $1S_{3/2} - 1S_e$.

II.2 Premier état excité : $1S_{3/2} - 1S_e$

II.2.1 Structure fine du premier état excité

II.2.1.1 Origine de la multiplicité 8

Pour un nanocristal sphérique de CdSe, le premier état excité de l'électron, $1S_e$, est dégénéré deux fois à cause de son spin $s_e = 1/2$. En effet, sa multiplicité est $2s_e + 1 = 2$, qui correspond aux deux projections sur l'axe de quantification $m_{s_e} = \pm 1/2$. Le premier état excité du trou, $1S_{3/2}$, est dégénéré quatre fois avec la projection de son moment total $J_h = 3/2$ sur l'axe de quantification (axe c) (la multiplicité de cet état est $2J_h + 1 = 4$, correspondant aux différents $M_{J_h} = \pm 3/2, \pm 1/2$). La bande SO $J_h = 1/2$ n'intervient pas ici car elle est plus éloignée en énergie. La multiplicité du premier niveau excitonique $1S_{3/2} - 1S_e$ est alors de 8. Cependant, cette dégénérescence est partiellement levée par l'anisotropie de forme et/ou de structure du cristal, ainsi que par l'interaction d'échange électron-trou.

II.2.1.2 Termes perturbatifs permettant la levée partielle de dégénérescence

Interaction d'échange électron/trou

Dans le cas des nanocristaux de petite taille pour lesquels l'électron et le trou sont en confinement fort, un effet d'interaction électron-trou appelé interaction d'échange va être particulièrement important. Celui-ci couple le moment total de l'électron à celui du trou pour donner un moment total de l'exciton noté F_{exc} [56] :

$$F_{exc} = J_h + s_e. \quad (\text{II.21})$$

$M_{F_{exc}}$	$m_{s_e} = +1/2$	$m_{s_e} = -1/2$
$M_{J_h} = +3/2$	+2	+1
$M_{J_h} = +1/2$	+1	0
$M_{J_h} = -1/2$	0	-1
$M_{J_h} = -3/2$	-1	-2

TABLE II.2 – Valeurs possibles de la projection de $F_{exc} = J_h + s_e$ sur l'axe de quantification.

Nous obtenons alors deux niveaux d'énergie au lieu d'un, correspondant à $F_{exc} = 1$ (multiplicité $2.F_{exc} + 1 = 3$) et $F_{exc} = 2$ (multiplicité $2.F_{exc} + 1 = 5$, voir tableau II.2). La différence d'énergie entre ces deux états séparés par l'interaction d'échange est de 4η , avec [56] :

$$\eta = \left(\frac{a_B}{R}\right)^3 \cdot \hbar\omega_{ST} \cdot \chi(\beta). \quad (\text{II.22})$$

Ici η est le terme d'échange où a_B est le rayon de Bohr de l'exciton, $\hbar\omega_{ST}$ vaut 0,13 meV dans le cas de CdSe et $\chi(\beta)$ est une fonction sans dimension ($\approx 0,78$ pour CdSe avec $\beta = 0,28$). Le terme η évolue en $1/R^3$ et dépend fortement du recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou. Nous remarquerons que ce couplage mélange les états du trou et de l'électron (termes non diagonaux dans l'hamiltonien II.2.1.3).

Effet du champ cristallin

En plus de l'interaction d'échange, des termes perturbatifs liés à l'asymétrie de la structure cristalline vont partiellement lever la dégénérescence des niveaux $F_{exc} = 1$ et 2. C'est le cas notamment de la structure wurtzite, dont le champ cristallin non symétrique (paramètres de maille $a = b \neq c$) va induire un dédoublement des bandes du trou lourd (HH) et du trou léger (LH) à $k = 0$ (voir figure II.1). Ceci aura pour conséquence de séparer, dans la structure fine, les états formés à partir des fonctions de Bloch correspondant à HH et ceux formés à partir de LH [56]. La différence d'énergie est :

$$\Delta_{int} = \Delta_{cr} \cdot v(\beta), \quad (\text{II.23})$$

avec :

- Δ_{cr} , la valeur du dédoublement HH-LH à $k = 0$ dû au champ cristallin (= 26 meV pour CdSe wurtzite [57, 58]),
- $v(\beta)$, une fonction sans dimension qui dépend du rapport $\beta = m_{LH}^*/m_{HH}^*$, permettant de prendre en compte le mélange des bandes du trou lourd et du trou léger.

Pour CdSe, $\beta = 0,28$ et donc $v(\beta) = 0,92$ [56]. Nous obtenons alors $\Delta_{int} \approx 24$ meV. Ce terme est positif et ne dépend pas de la taille des nanocristaux. Nous verrons dans le chapitre III qu'une pression non isotrope exercée sur le cristal peut induire des déformations dans sa maille, ce qui augmentera le champ cristallin. Les bandes HH et LH seront alors séparées à $k = 0$ par $\Delta_{tot} = \Delta_{int} + \Delta_{\epsilon}$, le terme Δ_{ϵ} traduisant le décalage dû à la déformation du cristal sous contraintes non isotropes [57].

Anisotropie de forme du nanocristal

Un autre terme, lié à la forme du cristal, va engendrer également une séparation des états de la structure fine entre ceux issus de HH et ceux issus de LH. Il s'écrit [56] :

$$\Delta_{sh} = -2 \cdot \mu \cdot u(\beta) \cdot E_{3/2}(\beta), \quad (\text{II.24})$$

avec :

- $\mu = \frac{c}{b} - 1$, l'ellipticité du nanocristal, c étant le rayon du cristal suivant l'axe c et b celle suivant l'axe a ou b . L'ellipticité est donc positive pour les nanocristaux allongés (prolates) et négative pour ceux de forme aplatie (oblates).

- $u(\beta)$, une fonction sans dimension dépendante de β ,
- $E_{3/2}$, l'énergie du premier niveau excité du trou (équation II.19) correspondant à un nanocrystal sphérique de rayon "équivalent" $a = (b^2 \cdot c)^{1/3}$. Avec notre notation, $E_{3/2} < 0$, nous avons donc introduit un signe "-" dans la formule de Δ_{sh} .

Le terme Δ_{sh} est dépendant de la taille du nanocrystal cette fois-ci, *via* l'énergie $E_{3/2}$ (dépendance en $1/R^2$). Il est important de remarquer que pour un cristal de forme sphérique, le terme Δ_{sh} est nul (le trou étant dans un potentiel sphérique).

II.2.1.3 États électroniques dans la structure fine de $1S_{3/2} - 1S_e$

Si nous prenons en compte les différents termes perturbatifs, nous pouvons écrire l'éclatement en énergie des niveaux de la structure fine et leur fonction d'onde en utilisant la matrice II.2.1.3 suivante [56] :

$$\begin{bmatrix} -\frac{3}{2}\eta - \frac{\Delta}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\eta + \frac{\Delta}{2} & 0 & 0 & -\sqrt{3}.i.\eta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}\eta + \frac{\Delta}{2} & 0 & 0 & -2.i.\eta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{3}{2}\eta - \frac{\Delta}{2} & 0 & 0 & -\sqrt{3}.i.\eta & 0 \\ 0 & \sqrt{3}.i.\eta & 0 & 0 & \frac{3}{2}\eta - \frac{\Delta}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2.i.\eta & 0 & 0 & \frac{1}{2}\eta + \frac{\Delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3}.i.\eta & 0 & 0 & -\frac{1}{2}\eta + \frac{\Delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2}\eta - \frac{\Delta}{2} \end{bmatrix}$$

avec :

- les fonctions de base $|m_{s_e}, M_{J_h}\rangle$ suivantes, respectivement : $|\uparrow, +\frac{3}{2}\rangle$, $|\uparrow, +\frac{1}{2}\rangle$, $|\uparrow, -\frac{1}{2}\rangle$, $|\uparrow, -\frac{3}{2}\rangle$, $|\downarrow, +\frac{3}{2}\rangle$, $|\downarrow, +\frac{1}{2}\rangle$, $|\downarrow, -\frac{1}{2}\rangle$ et $|\downarrow, -\frac{3}{2}\rangle$, m_{s_e} étant le spin de l'électron (\uparrow ou \downarrow) et M_{J_h} le moment du trou correspondant à la projection de son moment total J_h sur l'axe de quantification. Nous noterons que cet axe est pris suivant c dans le cas de la structure cristalline wurtzite, pour un cristal allongé suivant c ou aplati dans le plan perpendiculaire.
- $\Delta = \Delta_{int} + \Delta_{sh}$. Ces termes sont uniquement des termes diagonaux.

L'hamiltonien correspondant à la matrice II.2.1.3 donne alors 8 états propres mais seulement 5 valeurs propres différentes. Le niveau $1S_{3/2} - 1S_e$ est alors éclaté en 5 niveaux

d'énergie correspondants aux états ± 2 , $\pm 1^L$, 0^L , $\pm 1^U$ et 0^U (les exposants “*L*” et “*U*”, respectivement pour “*lower*” et “*upper*”, sont utilisés pour séparer les états de même $M_{F_{exc}}$. Les énergies E_{M_F} et fonctions d'onde respectives Ψ_{M_F} des différents états $|M_{F_{exc}}\rangle$ sont les suivantes [56, 54] :

– pour les états ± 2 :

$$E_{\pm 2} = -\frac{3}{2} \cdot \eta - \frac{1}{2} \cdot \Delta, \quad (\text{II.25})$$

$$\Psi_{+2} = \Psi_{\uparrow, +3/2}, \quad (\text{II.26})$$

$$\Psi_{-2} = \Psi_{\downarrow, -3/2}, \quad (\text{II.27})$$

avec $\Psi_{m_{se}, M_{J_h}} = \Psi_{m_{se}} \cdot \Psi_{M_{J_h}}$, la fonction d'onde de l'exciton en régime de confinement fort.

Ces états ± 2 ne sont pas mélangés avec les autres (éléments non diagonaux nuls) et prennent en compte uniquement les fonctions de Bloch de la bande de valence correspondant au trou lourd $M_J = \pm 3/2$ (voir tableau II.2).

– pour les états $\pm 1^U$ et $\pm 1^L$:

$$E_{1^{U,L}} = \frac{1}{2} \eta \pm \sqrt{\frac{(2\eta - \Delta)^2}{4} + 3\eta^2}, \quad (\text{II.28})$$

$$\Psi_{+1^{U,L}} = \mp i \cdot C^{\pm} \cdot \Psi_{\uparrow, +1/2} + C^{\mp} \cdot \Psi_{\downarrow, +3/2}, \quad (\text{II.29})$$

$$\Psi_{-1^{U,L}} = \mp i \cdot C^{\mp} \cdot \Psi_{\uparrow, -3/2} + C^{\pm} \cdot \Psi_{\downarrow, -1/2}, \quad (\text{II.30})$$

avec :

$$C^{\pm} = \sqrt{\frac{\sqrt{(f^2 + d)} \pm f}{2 \cdot \sqrt{(f^2 + d)}}}, \quad (\text{II.31})$$

où :

$$f = -\eta + \frac{\Delta}{2}, \quad (\text{II.32})$$

$$d = 3\eta^2. \quad (\text{II.33})$$

Les états $\pm 1^U$ et $\pm 1^L$ sont donc des états mixtes (combinaison linéaire d'états $\Psi_{m_{se}, M_{J_h}}$) et sont issus des fonctions de Bloch correspondant au trou lourd et au trou léger.

– enfin, pour les états $0^{U,L}$:

$$E_{0^{U,L}} = \frac{1}{2}\eta + \frac{1}{2}\Delta \pm 2\eta, \quad (\text{II.34})$$

$$\Psi_{0^{U,L}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (\mp i \cdot \Psi_{\uparrow, -1/2} + \Psi_{\downarrow, +1/2}). \quad (\text{II.35})$$

Ces états 0^U et 0^L sont mixtes mais proviennent uniquement des fonctions de Bloch de la bande de valence correspondant au trou léger.

Un schéma récapitulatif est présenté figure II.3. Les deux cas limites $\Delta \gg \eta$ (à gauche sur le graphique) et $\Delta \ll \eta$ (à droite) y sont représentés, chacun donnant deux groupes de niveaux d'énergie séparés de Δ ou de 4η , respectivement. Au centre de la figure II.3 est représentée la structure fine d'un nanocristal de CdSe wurtzite, sphérique de rayon $R = 1,5$ nm. Pour ce cas intermédiaire, le premier état excitonique $1S_{3/2} - 1S_e$ est éclaté en cinq niveaux d'énergie. Le cas limite $\Delta \ll \eta$ peut être illustré par les nanocristaux de structure zinc-blende, parfaitement sphériques (dans l'idéal) et de très petite taille pour que les fonctions d'onde de l'électron et du trou se recouvrent largement (par exemple $R < 1$ nm). L'autre cas limite, $\Delta \gg \eta$, peut correspondre à des nanocristaux très aplatis pour lesquels le confinement des dimensions latérales devient faible devant celui suivant l'épaisseur. Nous citerons par exemple le cas des nano-plaquettes synthétisées au laboratoire [22, 59]. Ce cas $\Delta \gg \eta$ sera discuté plus amplement plus loin dans cette section.

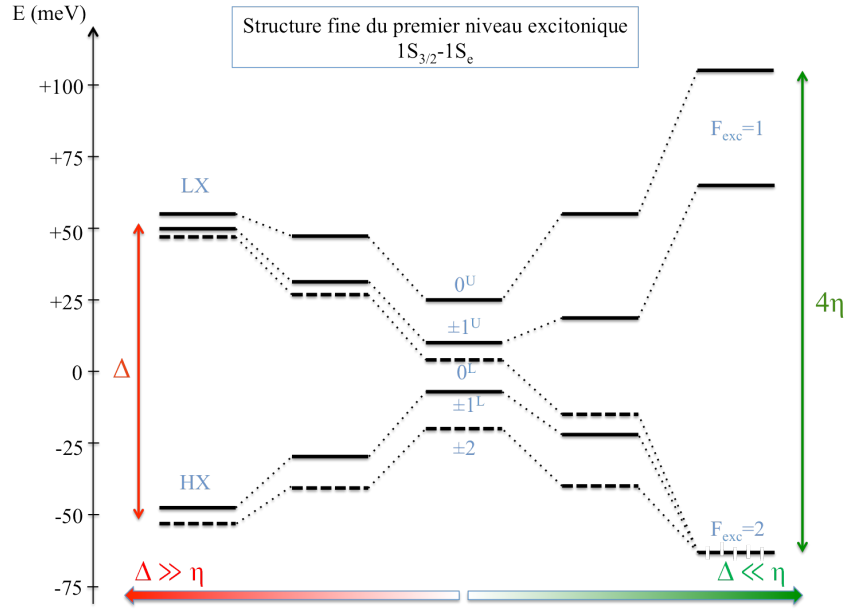


FIGURE II.3 – Évolution de la structure fine avec les termes Δ et η . Le 0 sur l'axe des énergies correspond à $E_{3/2}$ sans terme perturbatif. De gauche à droite, $\Delta/\eta = 100 \text{ meV}/2 \text{ meV}$; $70 \text{ meV}/5 \text{ meV}$; $24 \text{ meV}/5 \text{ meV}$; $24 \text{ meV}/18 \text{ meV}$ et $0 \text{ meV}/40 \text{ meV}$.

II.2.2 Force d'oscillateur des transitions et polarisation

Sur les cinq niveaux composant la structure fine du premier exciton, trois seulement sont optiquement actifs car les transitions correspondantes, vers ou depuis l'état vide d'exciton, sont autorisées. En effet, les états correspondant à $M_{F_{exc}} = \pm 2$ sont appelés états “noirs” car, dans l'approximation dipolaire électrique, ils ne peuvent donner lieu à des transitions inter-bandes radiatives, le moment du photon étant de 1. Les états $\Psi_{\uparrow, -1/2}$ et $\Psi_{\downarrow, +1/2}$ étant symétriques, les champs électriques correspondants vont interférer destructivement pour l'état 0^L (état noir) et positivement pour 0^U (état brillant). La probabilité p d'absorber ou d'émettre un photon, appelée aussi force d'oscillateur, est proportionnelle au carré de l'élément de matrice dipolaire entre l'état d'arrivée et celui de départ. Pour les transitions faisant intervenir les états $M_{F_{exc}}$, nous écrivons :

$$p_{M_F} = |\langle 0 | \hat{e} \cdot \hat{p} | \Psi_{M_F} \rangle|^2, \quad (\text{II.36})$$

avec :

- $|0\rangle$, l'état du vide (pas d'exciton),
- \hat{e} , l'opérateur champ électrique de l'onde absorbée ou émise (selon le vecteur polarisation),
- \hat{p} , l'opérateur moment dipolaire électrique, qui intervient uniquement au niveau des fonctions de Bloch de la bande de valence u_{J,M_J}^v (ici $u_{3/2,\pm 3/2}$ et $u_{3/2,\pm 1/2}$ [56]). Ces dernières seront alors responsables de la nature de la polarisation des transitions, en fonction de leur caractère Z ou X, Y [51].

Les forces d'oscillateur des différentes transitions vers les états brillants $M_{F_{exc}}$ s'écrivent [56, 54] :

$$p_{0U} = N_{0U} \cdot \cos^2(\theta) \quad (\text{II.37})$$

$$p_{+1U} = p_{-1U} = N_{1U} \cdot \sin^2(\theta) \quad (\text{II.38})$$

$$p_{+1L} = p_{-1L} = N_{1L} \cdot \sin^2(\theta) \quad (\text{II.39})$$

avec :

- $N_{0U} = \frac{4}{3} \cdot K \cdot P^2$,
- $N_{1U} = \left(\frac{2 \cdot \sqrt{f^2+d} - f + \sqrt{3d}}{6 \cdot \sqrt{f^2+d}} \right) \cdot K \cdot P^2$,
- $N_{1L} = \left(\frac{2 \cdot \sqrt{f^2+d} + f - \sqrt{3d}}{6 \cdot \sqrt{f^2+d}} \right) \cdot K \cdot P^2$,
- θ , l'angle entre l'axe cristallographique c de la structure hexagonale et le vecteur polarisation de l'onde absorbée,
- K , un terme qui ne dépend pas de la taille du cristal mais uniquement de β [56],
- $P = \langle S | \hat{p}_z | Z \rangle$ est l'élément de matrice de Kane prenant en compte le couplage entre les orbitales de l'électron et du trou [51].

Les transitions vers les états $+1^U$ et celles vers -1^U ont les mêmes forces d'oscillateur (idem pour $+1^L$ et -1^L). Nous pourrions alors utiliser leur somme :

$$p_{1^{U,L}} = p_{+1^{U,L}} + p_{-1^{U,L}}. \quad (\text{II.40})$$

La dépendance angulaire des forces d'oscillateur provient du fait que l'état $|0^U\rangle$ est associé à des transitions π , c'est-à-dire à des polarisations suivant l'axe c , alors que les états $|\pm 1^U\rangle$ et $|\pm 1^L\rangle$ sont associés à des transitions σ , soit dans le plan perpendiculaire à c . Les photons associés aux transitions vers ou depuis les états “+” ont une polarisation circulaire droite (σ^+), alors que ceux associés aux transitions vers ou depuis les états “-” ont une polarisation circulaire gauche (σ^-).

Dans le cas où les nanocristaux sont orientés aléatoirement, les probabilités de transition se réécrivent [56] :

$$\overline{p_{0^U}} = \frac{1}{3} \cdot N_{0^U}, \quad (\text{II.41})$$

$$\overline{p_{1^U}} = \frac{4}{3} \cdot N_{1^U}, \quad (\text{II.42})$$

$$\overline{p_{1^L}} = \frac{4}{3} \cdot N_{1^L}. \quad (\text{II.43})$$

Nous pouvons remarquer que p_{0^U} en absorption est indépendante de la taille du cristal, de sa forme et de sa structure (pour un nanocristal formé d'un seul matériau) alors que p_{1^U} et p_{1^L} en dépendent *via* les paramètres f et d (relations II.32 et II.33, voir figure II.4). Toutes ces probabilités sont très dépendantes de l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou et seront donc modifiées pour des systèmes cœur/coquille de type II (voir chapitre I). En effet, le paramètre η d'interaction d'échange devient négligeable devant le terme Δ dû à l'asymétrie du cristal (voir figure II.4). Ce cas est détaillé au paragraphe suivant. Dans le cas inverse où $\Delta \ll \eta$, nous pouvons remarquer que p_{1^L} s'annule. Plus aucune transition radiative vers ou depuis les états correspondants à $F_{exc} = 2$ n'est alors possible (voir figure II.4).

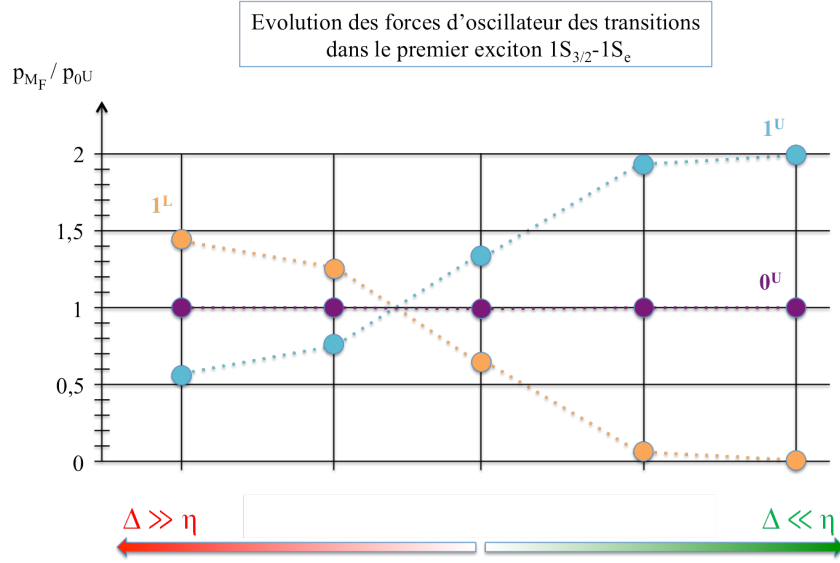


FIGURE II.4 – Évolution des forces d'oscillateur des différentes transitions vers les états 0^U , 1^U et 1^L pour différentes valeurs de Δ et η . De gauche à droite : $\Delta/\eta = 100 \text{ meV}/2 \text{ meV}$; $70 \text{ meV}/5 \text{ meV}$; $24 \text{ meV}/5 \text{ meV}$; $24 \text{ meV}/18 \text{ meV}$ et $0 \text{ meV}/40 \text{ meV}$. Les pointillés sont des guides pour les yeux.

II.2.3 Cas particulier : interaction d'échange négligeable devant les termes d'asymétrie du cristal

Certains nanocristaux peuvent être formés d'un cœur et d'une coquille dont les matériaux présentent un alignement de bande de type II ou quasi-type II (voir section I.3 chapitre I). Le recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou peut alors fortement diminuer avec la croissance d'une telle coque. Ceci aura deux conséquences principales : un décalage des spectres d'absorption et d'émission vers les petites énergies, ainsi qu'une diminution importante de l'interaction d'échange électron-trou présentée plus haut dans cette section. Pour le cas limite $\Delta = \Delta_{int} + \Delta_e + \Delta_{sh} \gg \eta$, nous pouvons réécrire les énergies correspondant aux différents états [56, 54] :

$$E_{\pm 2} \approx E_{\pm 1^L} \approx -\frac{\Delta}{2} \quad (\text{II.44})$$

et

$$E_{0^U} \approx E_{0^L} \approx E_{\pm 1^U} \approx +\frac{\Delta}{2}. \quad (\text{II.45})$$

Nous obtenons alors deux groupes de niveaux électroniques, séparés de Δ en énergie (voir figure II.3).

Les fonctions d'onde correspondantes peuvent également se réécrire [56, 54] :

$$\Psi_{+2} = \Psi_{\uparrow, +3/2}, \quad (\text{II.46})$$

$$\Psi_{-2} = \Psi_{\downarrow, -3/2}, \quad (\text{II.47})$$

$$\Psi_{+1^L} \approx \Psi_{\downarrow, +3/2}, \quad (\text{II.48})$$

$$\Psi_{-1^L} \approx +i \cdot \Psi_{\uparrow, -3/2}. \quad (\text{II.49})$$

Les états ± 2 et $\pm 1^L$ dépendent donc alors uniquement de la bande des trous lourds dans la bande de valence (avec les fonctions de Bloch $u_{+3/2}$ et $u_{-3/2}$). Ces états proches en énergie forment alors l'exciton "trou lourd", noté HX.

et :

$$\Psi_{+1^U} \approx -i \cdot \Psi_{\uparrow, +1/2}, \quad (\text{II.50})$$

$$\Psi_{-1^U} \approx \Psi_{\downarrow, -1/2}, \quad (\text{II.51})$$

$$\Psi_{0^U} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (-i \cdot \Psi_{\uparrow, -1/2} + \Psi_{\downarrow, +1/2}), \quad (\text{II.52})$$

$$\Psi_{0^L} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (+i \cdot \Psi_{\uparrow, -1/2} + \Psi_{\downarrow, +1/2}). \quad (\text{II.53})$$

Les états $\pm 1^U$, 0^U et 0^L prennent en compte uniquement les fonctions de Bloch de la bande de valence correspondant à la bande des trous légers ($u_{+1/2}$ et $u_{-1/2}$). Étant proches en énergie, ils formeront l'exciton "trou léger", noté LX.

Toujours dans l'approximation $\Delta \gg \eta$, nous pouvons écrire des relations entre les forces d'oscillateur p correspondant aux transitions du niveau fondamental (sans exciton) vers les différents états de la structure fine du premier exciton [56, 54]. En moyennant sur toutes les orientations du cristal, nous obtenons :

$$\overline{p_{0u}} + \overline{p_{1u}} = \overline{p_{1L}} \quad (\text{II.54})$$

et

$$\overline{p_{0u}} = 2 \cdot \overline{p_{1u}}. \quad (\text{II.55})$$

Ce cas limite est visible sur la figure II.4, pour le cas le plus à gauche ($\Delta = 100$ meV et $\eta = 2$ meV). Nous noterons que la transition “HX” présente une polarisation purement 2D, dans le plan perpendiculaire à l'axe c du cristal (transition σ) alors que la transition “LX” présente une polarisation mixte 1D (suivant c , transition π) et 2D (dans le plan perpendiculaire, transition σ).

II.2.4 Émission des nanocristaux de CdSe

Les propriétés optiques du premier niveau excitonique $1S_{3/2} - 1S_e$ ont une importance particulière car c'est à partir de ce niveau que les nanocristaux émettent. En effet, l'électron (et le trou) excité dans des états hauts en énergie va rapidement relaxer (de l'ordre de la picoseconde) vers les premiers états excitoniques. Le peuplement des états par l'électron et le trou suit une statistique de Maxwell-Boltzmann. Les probabilités d'émission $p_{M_F}^{em}$ à partir des états de la structures fine s'écrivent alors, en fonction des forces d'oscillateur p_{M_F} précédentes et de la température T du système, comme :

$$p_{M_F}^{em}(T) = \frac{p_{M_F^i} \cdot \exp\left(-E_{M_F^i}/k.T\right)}{\sum_j p_{M_F^j} \cdot \exp\left(-E_{M_F^j}/k.T\right)}. \quad (\text{II.56})$$

Ces probabilités dépendent donc de l'énergie $E_{M_F^i}$ de l'état i de départ. La nature et le degré de polarisation de l'émission des nanocristaux dépend alors fortement des paramètres Δ

et η car ils changent l'énergie des niveaux dans la structure fine et leur force d'oscillateur relative.

Le peuplement des niveaux les plus bas en énergie va induire un décalage entre le premier exciton visible en absorbance et le pic d'émission. Cette différence d'énergie est appelée décalage de Stokes. Ce dernier sera alors très dépendant de la température du système et de la structure fine des nanocristaux.

II.2.5 Vérifications expérimentales

Plusieurs expériences ont prouvé l'existence de cette structure fine détaillée dans les parties précédentes. Une d'entre elles consiste à étudier le décalage de Stokes à basse température en fonction de la taille des nanocristaux [60]. A basse température, tous les états de la structure fine ne sont plus mélangés thermiquement. Seuls les premiers états excités (± 2 et $\pm 1^L$ dans le cas de nanocristaux wurtzite sphériques) sont peuplés par la température et peuvent donc émettre. Plus les nanocristaux ont une taille importante, moins l'éclatement de la structure fine sera important. Le décalage de Stokes mesuré expérimentalement sera alors plus faible.

Un autre type d'étude consiste à mesurer l'évolution du temps de vie avec la température. Ces études ont notamment confirmé la présence d'un état "noir" de plus basse énergie dans la structure fine de $1S_{3/2} - 1S_e$. Celui-ci se trouve séparé de quelques millielectronvolts par l'interaction d'échange du premier état optiquement actif [61]. Des mesures à basse température sous champs magnétiques et résolues en polarisation en fonction de la forme et de la taille des nanocristaux ont également permis de vérifier la nature des états excitoniques de cette structure fine [56, 62, 63, 64].

II.3 Conclusion sur la structure électronique des nanocristaux de semi-conducteur

Dans cette partie, nous avons présenté la structure électronique des nanocristaux de semi-conducteur de type II-VI en prenant l'exemple de CdSe. La forte dépendance en taille des niveaux électroniques discrets se retrouve dans les propriétés optiques de ces objets.

Pour un même matériau, les nanocristaux pourront émettre sur une gamme importante de longueurs d'onde, jusqu'à celle correspondant au matériau massif.

La structure fine du premier exciton, $1S_{3/2} - 1S_e$ se compose de cinq niveaux d'énergie. Leur position relative et la force d'oscillateur des transitions entre eux et l'état fondamental (pas d'exciton) dépendent à la fois de termes liés à l'asymétrie du cristal, comme sa forme et sa structure cristalline, mais aussi de l'interaction d'échange électron-trou. Ce dernier terme est notamment responsable de la présence d'un état de plus basse énergie optiquement inactif.

L'existence de cette structure fine va jouer un rôle particulièrement important notamment au niveau du décalage de Stokes et de la polarisation de l'émission des nanocristaux. Nous étudierons dans le chapitre expérimental III suivant, ces différents effets sur les nanocristaux CdSe/CdS à coque plate synthétisés au laboratoire, ainsi que leurs origines.

Chapitre III

Synthèse et caractérisation de nanocristaux CdSe/CdS à coque plate

III.1 Motivations

Nous avons vu que les propriétés des nanocristaux de semi-conducteurs dépendent principalement de la composition, de la taille et de la forme du cœur et de la coque les composant. L'effet de la forme anisotrope des nanocristaux suscite toujours un fort engouement grâce à leurs propriétés optiques particulières et la possibilité de les assembler en structures organisées [65, 66, 67, 68, 59].

Pour l'instant les synthèses les plus développées pour obtenir des nanocristaux de forme anisotrope utilisent une croissance suivant un axe cristallin préférentiel, l'axe c de la structure cristallographique wurtzite (nous ne discuterons pas dans ce manuscrit des croissances assistées par particules métalliques). Les nanocristaux obtenus sont des nanobâtonnets [17, 66, 69] ; des nano-fils, dans le cas de facteur de forme de plus de 20 : 1 (notation longueur suivant c : épaisseur suivant a ou b) [70, 71] ; ou des multipodes, dans le cas de germes de départ d'une autre structure cristalline [72, 73, 74].

Les nano-bâtonnets et nano-fils peuvent être considérés comme des objets quasi unidimensionnels car leurs propriétés électroniques et optiques dépendent uniquement de leur diamètre, leur longueur étant grande devant le rayon de Bohr de l'exciton (confinement 2D). La synthèse de tels systèmes anisotropes est devenue possible grâce à la forte affi-

nit  des acides phosphoniques pour les facettes perpendiculaires à l'axe cristallin c . Ils induisent alors une vitesse de croissance suivant l'axe c bien plus importante que celle pour les directions perpendiculaires [75]. A cause de cette asymétrie, la structure fine du premier exciton de ces nanocristaux se retrouve modifiée. Ceci a notamment pour effet d'augmenter le poids des transitions faisant intervenir les dipôles de transitions linéaires suivant l'axe du nano-bâtonnet, notamment au niveau de l'émission. Cet effet lié au confinement quasi 2D est amplifié par un effet diélectrique d  à la forme anisotrope de ces objets. L'effet diélectrique est un effet classique qui, à l'interface entre un milieu diélectrique et un objet diélectrique de forme anisotrope, réduit les champs électriques polarisés perpendiculairement à l'objet [76]. Cet effet a été mis en évidence pour de nombreux nanocristaux en forme de nano-bâtonnet ou nano-fil [77, 78, 79]. Les bâtonnets de CdSe présentent alors une émission fortement polarisée rectilignement, suivant l'axe c . Cette polarisation 1D de l'émission a été mesurée expérimentalement [17, 65, 80, 81] et calculée théoriquement [82, 83, 56, 84].

En utilisant des acides phosphoniques, il est aussi possible de faire croître une coque en forme de bâtonnet autour de cœurs sphériques. Nous citerons par exemple le système le plus connu : CdSe/CdS [85, 66, 72, 78]. Il a été montré que cette hétéro-structure dans laquelle le trou est localisé dans le cœur de CdSe alors que l'électron est délocalisé dans tout le nano-bâtonnet, présente aussi une émission polarisée linéairement [85]. Il a été alors proposé que la coque, à cause de ces différences de paramètre de maille avec le cœur, induirait une pression anisotrope sur le cœur qui alors affecterait la structure fine du premier exciton dans le même sens que dans le cas de nanocristaux composés d'un cœur allongé [85]. Malheureusement, à notre connaissance, la polarisation de l'émission de ces nanocristaux par des effets de pression anisotrope n'a toujours pas été clairement isolé des effets diélectriques.

Au laboratoire, nous avons développé le système opposé des nanocristaux   cœur sphérique et coque allongée en faisant, cette fois-ci, croître une coque plate, dans le plan perpendiculaire à c . Nous pouvons alors nous demander quels sont les conséquences d'une coque anisotrope à 2D sur les propriétés optiques des nanocristaux. Nous nous attendons d'une part à obtenir une émission polarisée dans le plan de la coque (2D) et d'autre part   une orientation tridimensionnelle contrôlée de ces nanocristaux grâce à leur anisotropie de forme. Dans ce chapitre, nous étudierons toutes ces propriétés. De plus, nous verrons que ce système permet de visualiser directement, et à température ambiante, les effets de

la pression anisotrope induits par la coque sur la structure fine.

A l'inverse des systèmes de forme allongée, la synthèse de nanocristaux de semi-conducteur aplatis représente un véritable défi. En effet, peu ont été rapportées dans la littérature. En général, il s'agit soit de nanocristaux de taille importante avec une épaisseur plus grande que le rayon de Bohr du matériau (en général des chalcogénures de cuivre, voir réf. [86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94], soit au contraire de nano-rubans ou nano-plaquettes de quelques monocouches d'épaisseur [95, 22, 59, 96, 97, 98, 99, 100, 101]. Ces derniers systèmes sont assez sensibles aux modifications de surface et ce n'est que récemment que la croissance d'une coque sur des nano-plaquettes a été réalisé, au laboratoire par Benoît Mahler [102], et par Sandrine Ithurria-Lhuillier dans l'équipe de D. Talapin [103]. Dans ce chapitre, nous présenterons la synthèse de nouveaux nanocristaux cœur/coquille composés d'un cœur sphérique de CdSe et d'une coque plate de CdS de structure wurtzite. Après les avoir caractérisés et avoir présenté leurs propriétés optiques, nous discuterons des mécanismes de croissance qui permettent d'obtenir une telle croissance quasi bidimensionnelle.

III.2 Synthèse de nanocristaux sphériques de séléniure de cadmium : “Peng”

III.2.1 Choix de la synthèse de cœurs

De nombreuses synthèses de nanocristaux de CdSe sphériques sont décrites dans la littérature (dont quelques exemples réf. [5, 104, 18, 105, 24, 106, 21]). Dans le but d'obtenir des nanocristaux cœur/coque avec une coque de forme anisotrope, nous sommes partis de cœurs de CdSe dont la structure cristallographique présentait déjà une rupture de symétrie, la structure wurtzite. Celle-ci est formée d'un réseau hexagonal de cations et d'anions et dont l'axe c est non équivalent aux axes a et b (figure III.1). Les nanocristaux de CdSe existent aussi en structure zinc-blende, mais l'équivalence des axes a, b et c ne permet pas, en général, de briser la symétrie entre les directions.

Pour pouvoir ensuite suivre optiquement l'évolution des propriétés durant la croissance de coque, il est nécessaire de partir de cœurs dont la dispersion en taille est la plus faible

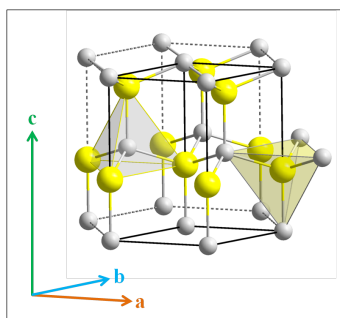


FIGURE III.1 – Schéma de la structure wurtzite dans laquelle chacun des deux types d'atomes (ex : Cd en gris et Se en jaune) forme un sous-réseau hexagonal. La maille primitive est présentée avec les liaisons pleines (image tirée de [107]).

possible et dont la fluorescence est suffisante (au moins quelques %). De manière générale, au laboratoire, nous essayons de limiter l'utilisation de précurseurs sensiblement toxiques ou pyrophoriques (ex : diméthylcadmium). Les températures de travail sont en général inférieures à 310 °C, ce qui permet d'utiliser le solvant non coordinant l'octadécène (ODE).

III.2.2 Protocole de synthèse

Pour la synthèse de cœurs sphériques de CdSe, nous avons utilisé un protocole initialement développé par Qu *et al.* [18, 108], et modifié par la suite par B. Mahler au laboratoire durant sa thèse [9, 40]. Les principales modifications étaient les suivantes : 1) l'acide oléique est utilisé à la place de l'acide stéarique pour complexer le cadmium ; l'oléate de cadmium peut alors être préparé à l'avance en grosse quantité (il était fabriqué *in situ* lors de la synthèse initialement décrite) et facilement utilisable à chaque synthèse car liquide en chauffant un peu (cireux à température ambiante) ; 2) l'amine primaire n'est pas introduite au début dans le ballon mais injectée à haute température en même temps que le précurseur de soufre, afin de limiter la formation d'oxyde de cadmium lors de la montée en température.

L'utilisation d'oléylamine pure à 75 %, d'oxyde de trioctylphosphine à 90 % et de trioctylphosphine à 95 %, d'origines choisies (voir annexe I), bien que peu recommandée si l'on veut obtenir des synthèses reproductibles dans le temps, nous permet d'obtenir des nanocristaux avec une très bonne dispersion en taille (voir spectres correspondants figures

III.4-III.5). Malgré de légères variations de réactivité des précurseurs lors de la synthèse dues aux changements de lots de ces ligands, nous pouvons adapter le temps de réaction afin d'obtenir des nanocristaux aux propriétés similaires.

Dans un ballon tricol, nous introduisons 750 μL d'oléate de cadmium à 0,5 mol/L dans l'acide oléique (préparation à 160 °C, voir annexe I), 5 mL d'octadécène et 1,3 mL d'oxyde de trioctylphosphine (chauffé pour être liquide). Le tout est dégazé sous vide (environ 30 Pa) pendant au moins 30 minutes à 70 °C. Le ballon est ensuite passé sous atmosphère d'argon et chauffé à 300 °C (montée en quelques minutes). A ce stade, la solution est incolore et limpide. Dès que le ballon atteint 300 °C, la température de consigne est fixée à 280 °C et un mélange de 4 mL de sélénium dissout à 1 mol/L dans de la trioctylphosphine avec 3 mL d'oléylamine est rapidement injecté. La formation des nanocristaux est alors initiée et la solution devient successivement jaune, orange, rouge et brune, indiquant la croissance de ces derniers. La température, ayant chuté à environ 250 °C suite à l'injection de ces 7 mL, remonte petit à petit jusqu'à 280 °C. La réaction est stoppée quand le premier exciton atteint 555-560 nm (de 2 à 6 minutes de réaction après l'injection), ce qui correspond à une taille de nanocristaux de CdSe d'environ 3-3,2 nm [109] (voir spectres correspondants figure III.6). En effet, à ce stade, la réaction évolue peu et un trop long recuit des nanocristaux entraînerait une dégradation de leur dispersion en taille (voir chapitre I, section I.2 sur le mûrissement d'Ostwald). Le manteau chauffant est donc retiré et le ballon est refroidi sous flux d'air. A température ambiante, les nanocristaux de CdSe sont précipités à l'éthanol et redispersés dans 10 mL d'hexane typiquement. Nous obtenons alors une concentration d'environ 80 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ en nanocristaux, soit presque 1 μmol par synthèse.

Il peut être intéressant de synthétiser des nanocristaux de CdSe de plus petites ou de plus grosses tailles. Dans le premier cas il suffit d'arrêter la réaction à des temps plus courts par injection d'un gros volume de solvant/ligands qui va faire descendre la température et la concentration en précurseurs très rapidement. En général il est difficile d'isoler les nanocristaux de trop petite taille (< 2 nm de diamètre). Si au contraire nous souhaitons obtenir des nanocristaux de plus de 3,5 nm, il suffit de réinjecter des précurseurs de cadmium et de sélénium, en évitant toute nucléation secondaire. Un exemple de synthèse est présentée en annexe (annexe I).

III.2.3 Caractérisations structurales

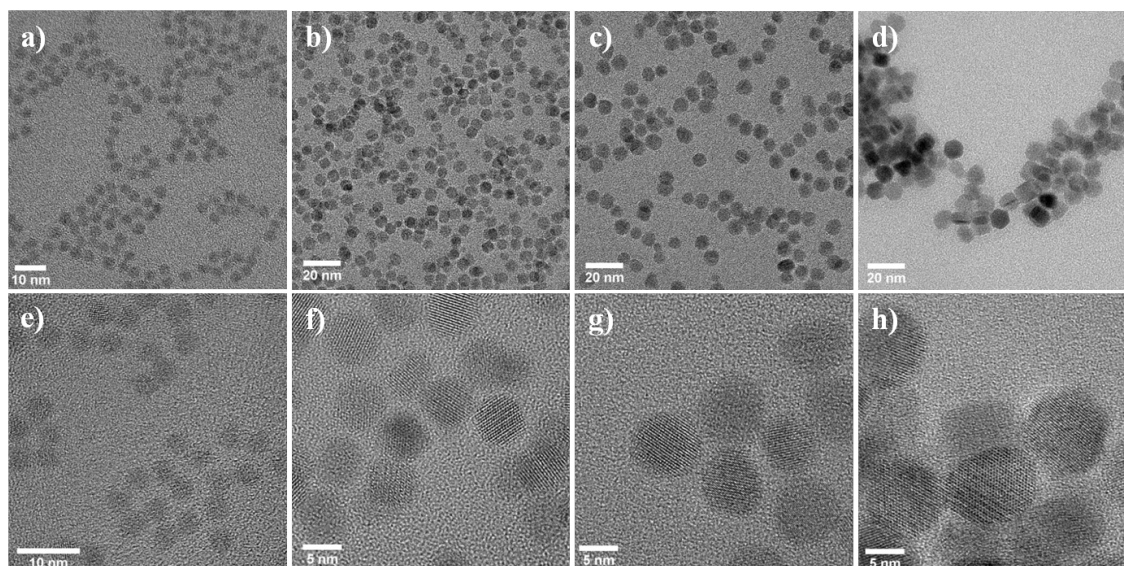


FIGURE III.2 – Images au MET de nanocristaux de CdSe “Peng” sans ou avec réinjection. La première ligne correspond à des images obtenues à faible grandissement, la deuxième ligne montre les nanocristaux correspondants à plus fort grandissement. Les tailles moyennes mesurées sont respectivement, de la première colonne à la quatrième : $(3,8 \pm 0,4) \text{ nm}$; $(6,2 \pm 0,6) \text{ nm}$; $(7,6 \pm 0,8) \text{ nm}$; $(10 \pm 1) \text{ nm}$.

La forme des nanocristaux de CdSe obtenus avec la synthèse “Peng” est plutôt sphérique mais ces derniers semblent légèrement facettés pour les tailles les plus importantes ($> 8 \text{ nm}$ de diamètre), comme le montrent les images au microscope électronique à transmission (MET) de la figure III.2. La dispersion en taille mesurée est d’environ 10 % pour les tailles supérieures à 3,5 nm. La taille peut être difficile à déterminer pour les plus petits nanocristaux en raison du manque de contraste au MET. De nombreuses courbes expérimentales d’étalonnage taille/longueur d’onde du premier exciton sont connues dans la littérature pour CdSe [109, 110, 111, 112, 113]. Nous utilisons la formule de X. Peng ([109], formule IV.10 annexe II) pour estimer leur taille (environ 10 % d’erreur par rapport à la mesure en MET, voir figure IV.31).

Le diffractogramme des cœurs de CdSe obtenus avec la synthèse “Peng” avec ou sans réinjection donne des nanocristaux de structure cristallographique wurtzite (voir figure

III.3). En effet, les pics de diffraction à $2\theta = 35,1^\circ$ et $45,8^\circ$ sont caractéristiques des plans (102) et (103) de la structure wurtzite, respectivement, dans le cas de la raie K_α de cuivre comme source de rayonnement X.

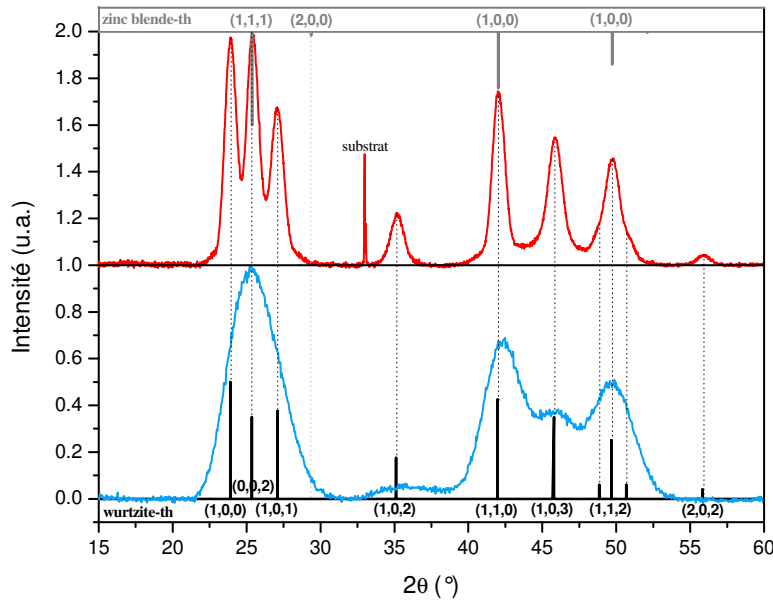


FIGURE III.3 – Diffractogrammes de nanocristaux de CdSe obtenus avec la synthèse “Peng”, avec (courbe rouge) ou sans (courbe bleue) réinjection. Les pics caractéristiques du CdSe wurtzite massif ont été ajoutés en noir (réf. PDF n°00-008-0459), avec les plans (hkl) correspondants. Pour comparaison, les pics du CdSe zinc-blende massif sont présentés en gris (réf. PDF n°00-019-0191).

III.2.4 Caractérisations optiques

L'émission des nanocristaux CdSe “Peng” se décale vers les grandes longueurs d'onde au fur et à mesure que la réaction avance (synthèse sans réinjection) ou que le volume de précurseurs injecté augmente (synthèse avec réinjection) (figure III.4). Ceci est le signe du confinement quantique qui diminue avec la taille des particules. Dans les deux cas, la largeur à mi-hauteur des spectres d'émission est inférieure à 27 nm, ce qui indique une faible dispersion en taille des nanocristaux. Pour les plus petits nanocristaux, en plus de l'émission “bord de bande”, une large bande à plus basse énergie est visible. Cette émission provient de recombinaisons par l'intermédiaire d'états créés au niveau de la surface des nanocristaux [16, 1] et devient négligeable par rapport à l'émission due à

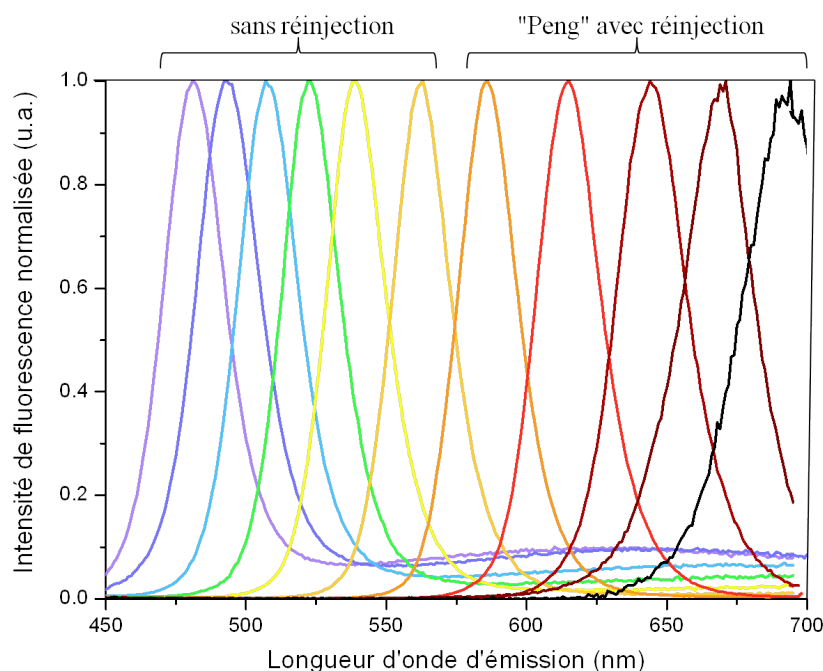


FIGURE III.4 – Spectres d’émission des nanocristaux de CdSe en fonction de leur taille (courbes du violet au noir). La largeur à mi-hauteur inférieure à 27 nm, indique une bonne dispersion en taille.

la recombinaison directe de l’électron avec le trou (bord de bande), quand le rapport surface/volume diminue.

De nombreuses transitions sont visibles sur les spectres d’absorption et d’excitation des nanocristaux de CdSe “Peng” (figure III.5). Pour les grandes tailles ($\lambda_{1S_{3/2}-1S_e} > 630$ nm), certaines transitions commencent à se chevaucher, comme par exemple les deux premiers excitons correspondant aux transitions $1S_{3/2} - 1S_e$ et $2S_{3/2} - 1S_e$ (attribution des transition détaillée annexe III, voir ref. [53, 52]). Les transitions discrètes en excitation et le décalage vers les petites énergies des spectres d’émission et d’excitation montrent clairement une dépendance en taille qui résulte du confinement quantique.

Avec les spectres d’absorption (ou d’excitation) et d’émission, nous pouvons déterminer le décalage de Stokes global, déplacement entre le premier pic excitonique et le maximum d’émission. Celui-ci varie légèrement lors de la croissance et est de 12 nm (~ 50 meV) pour les cœurs de 3,2 nm de diamètre utilisés par la suite (figure III.6). Cette valeur est en accord avec la forme isotrope des nanocristaux. La largeur à mi-hauteur de l’émission est

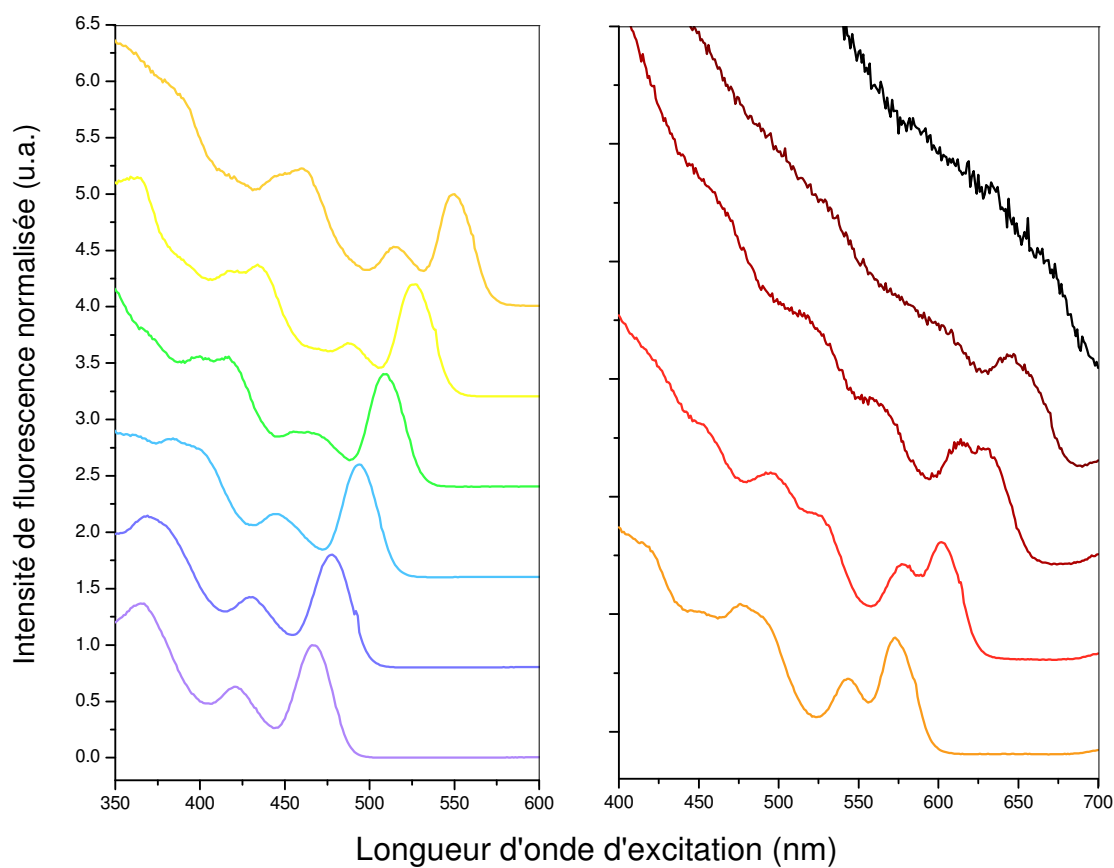


FIGURE III.5 – Spectres d'excitation des nanocristaux de CdSe "Peng" durant la synthèse (du violet au noir). La faible dispersion en taille permet de visualiser de nombreuses transitions excitoniques. A gauche : spectres des nanocristaux obtenus sans réinjection, à droite : synthèse avec réinjection.

de 25-26 nm pour tous les cœurs de CdSe "Peng" utilisés pour la suite.

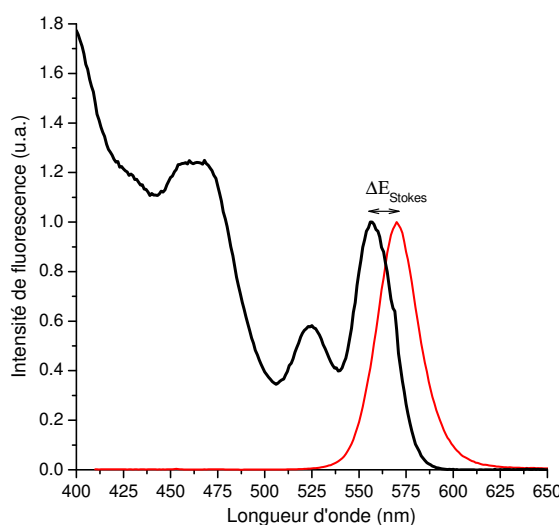


FIGURE III.6 – Spectres typiques d’excitation (courbe noire) et d’émission (courbe rouge) de nanocristaux de CdSe de $\sim 3,2$ nm, utilisés ensuite pour la synthèse d’une coque plate. Le décalage de Stokes est de l’ordre de 50 meV.

III.3 Contrôle de la géométrie de la coque

III.3.1 Choix de la méthode de croissance

Pour la croissance de la coque de CdS, nous nous sommes particulièrement intéressés à un mode de synthèse couche par couche appelé SILAR pour “*Successive Ion Layer Adsorption and Reaction*” [43]. Il s’agit en fait d’introduire la quantité en précurseurs métalliques et anioniques correspondant à la déposition d’une seule monocouche, de façon successive et répétée, en attendant entre chaque injection. L’application de cette méthode de croissance aux systèmes colloïdaux permet de contrôler plus précisément la croissance de coque par rapport à un goutte à goutte classique. La réaction “successive” du cation métallique et de l’anion permettrait de limiter la nucléation secondaire et d’obtenir des nanocristaux moins facettés et donc plus sphériques. Expérimentalement, ces deux derniers points ne sont pas toujours vérifiés. Cependant, cette méthode est particulièrement intéressante si nous voulons contrôler la composition d’une coque lors de la croissance, comme dans les systèmes à gradient d’alliages [42]. Nous nous sommes intéressés à ce mode de synthèse d’une part pour la vitesse de croissance très faible (plus de 30 minutes pour une couche) qui amplifie la croissance anisotrope et d’autre part pour la succession

des injections Cd/S, qui nous permet de mieux étudier les paramètres influençant cette anisotropie et améliore l'homogénéité de la croissance d'un nanocristal à un autre.

Nous noterons que pour ce type de croissance, il est nécessaire de connaître la concentration en nanocristaux et leur taille, afin de calculer la quantité de précurseurs à injecter à chaque couche. Nous utilisons pour cela l'absorbance, qui avec la position du premier exciton nous donne la taille des CdSe et avec la valeur à 350 nm nous donne la concentration en nanocristaux (voir annexes II et III pour les détails de calcul).

III.3.2 CdSe/CdS sphériques : protocole de synthèse

Afin de comparer les propriétés des nanocristaux CdSe/CdS à coque plate à celles des sphériques, nous avons adapté des synthèses déjà existantes dans la littérature et utilisées au laboratoire mais en procédant à quelques modifications. Le protocole permettant de faire croître une coquille sphérique de CdS sur les cœurs de CdSe "Peng", est appelé protocole *S*. Comme précurseur de cadmium, nous utilisons le même oléate de cadmium que pour la synthèse de cœurs (préparé à 160 °C, à 0,5 mol/L dans l'acide oléique) mais dilué dans l'octadécène pour obtenir un mélange liquide à 0,1 mol/L. Ceci nous permettra de l'injecter goutte à goutte sur une longue période sans boucher la seringue. Le précurseur de soufre utilisé est du soufre dissous à 0,1 mol/L dans de l'octadécène (voir préparation annexe I). Ceci nous évite d'utiliser de la trioctylphosphine, ligand toxique et qui limite très fortement la réactivité du soufre en le complexant.

Pour la synthèse de coque de CdS, 2 mL de nanocristaux de CdSe dispersés dans l'hexane à environ 80 $\mu\text{mol/L}$ sont introduits dans un ballon tricol avec 5 mL d'octadécène et 1 mL d'oléylamine (ou d'hexadécylamine préalablement chauffée). Le ballon est dégazé sous vide à 70 °C pendant 30 minutes. Sous atmosphère d'argon, la température est portée à 100 °C et un volume correspondant à la première couche de soufre (voir calcul annexe III) est injecté, goutte à goutte en quelques secondes. Le ballon est ensuite chauffé jusqu'à 260 °C et les précurseurs de Cd et de S sont successivement injectés, en attendant 5 min après le cadmium et 10-12 min après le soufre. La synthèse de coque est finie par une injection de Cd (nombre total de monocouches entier et meilleur rendement quantique de fluorescence). Avant que le ballon ne revienne à température ambiante, plusieurs millilitres d'octylamine sont ajoutés à la solution de nanocristaux cœur/coquille. Ceci permet

une meilleure extraction des carboxylates n'ayant pas réagi. Enfin, les nanocristaux sont précipités à l'éthanol et redispersés dans l'hexane.

III.3.3 CdSe/CdS à coque plate : protocole de synthèse

La synthèse développée pour faire croître une coque plate de CdS sur les cœurs de CdSe (protocole *P*) est proche de celle utilisée pour obtenir des nanocristaux sphériques. Cependant, l'oléate de cadmium utilisé comme précurseur est cette fois ci préparé à 300 °C (voir annexe I). Les nanocristaux de CdSe "Peng" sont introduits dans le ballon avec de l'octadécène et de l'oléylamine, comme dans le protocole *S*. Après dégazage, le ballon est directement chauffé à 230 °C. La première couche de Cd est alors introduite, en goutte à goutte en environ 30 secondes, et laissée à réagir pendant 15 min (même calcul de quantité de précurseurs à introduire que pour un nanocristal sphérique). Ensuite le premier volume de soufre est lui aussi injecté et la température de consigne est fixée à 240 °C, pour 15 min de réaction également. A partir de là, toute les 15 min, sont injectés successivement le Cd et le S jusqu'à obtenir le nombre voulu de "monocouches". Les échantillons obtenus avec ce protocole sont appelés *P* suivi du nombre équivalent de monocouches déposées. En général, la synthèse de nanocristaux à coque plate est finie par une injection de soufre (nombre entier de monocouche). La purification de ces nanocristaux se fait de la même manière que pour les sphériques.

Un autre protocole a été développé plus récemment pour obtenir une coque plate avec un facteur de forme plus important. Il s'agit en fait d'une légère variante au protocole *P*, appelée synthèse *Pb*, dans laquelle le précurseur de cadmium utilisé est un mélange d'oléate de cadmium ($\text{Cd}(\text{AO})_2$) et de linoléate de cadmium ($\text{Cd}(\text{AL})_2$). L'acide linoléique est un ligand similaire à l'acide oléique (fonction carboxylique $-\text{COOH}$ et même nombre d'atome de carbone que l'acide oléique, soit 18) mais présente deux insaturations au lieu d'une (voir schéma de l'AO et de l'AL figure III.44). L'intérêt de son utilisation sera discuté dans les perspectives de ce chapitre, section III.10. D'autre part, les précurseurs de CdS sont injectés encore plus lentement que pour le protocole *P*, de façon continue cette fois et en quantité moins importante que celle nécessaire à la croissance d'une monocouche. Nous introduisons alors un facteur $\times 0,6$ qui nous permet de réduire la quantité de Cd/S introduite à chaque étape (couche). La vitesse d'injection est quant à elle fixée à 0,54 mL/h (équivalent à environ 0,6 monocouche déposée en 30 min), pour

les trois premières “couches” et doublée pour le reste de la synthèse (de 3 à 6 “couches”). Nous noterons que le volume de précurseur introduit après 6 couches correspond à un volume équivalent à 4-5 monocouches dans le cas de nanocristaux sphériques. Pour ces vitesses d’injection importantes et continues, il nous a été nécessaire d’utiliser deux pousse-seringues, l’un pour le cadmium, l’autre pour le soufre. Les synthèses avec le protocole *Pb* devenant très longues (environ 6 h pour une coque de CdS équivalente à environ 4-5 couches), nous avons utilisé un programme Labview pour contrôler les injections successives, afin de ne pas être mobilisé continuellement durant la synthèse.

III.4 Caractérisations structurales des nanocristaux à coque plate

III.4.1 Formes des nanocristaux obtenus

Nous avons utilisé le microscope électronique à transmission (MET) afin de déterminer la forme des différents nanocristaux cœur/coquille synthétisés. Nous avons aussi utilisé la cryo-microscopie en collaboration avec Jean-Michel Guigner, de l’IMPMC (Paris). Cette dernière technique nous a été particulièrement utile pour résoudre la forme des nanocristaux anisotropes qui ont tendance à s’orienter préférentiellement sur substrat, ce qui limite leur analyse complète en microscopie électronique classique. En effet, en cryo-microscopie, les objets étudiés sont dans un film mince de solution vitrifiée (en général de l’eau) et sont donc orientés aléatoirement. Tous les échantillons étudiés en cryo-MET ont été préalablement solubilisés dans l’eau par échange de ligands avec du DHLA-sulfobétaïne (voir protocole section IV.7). Nous noterons qu’après cet échange les nanocristaux *P* sont toujours fluorescents.

La croissance de CdS sur les cœurs de CdSe par le protocole *S* donne des nanocristaux de forme ronde en MET et en cryo-MET (figure III.7). Nous pouvons alors en conclure que les nanocristaux sont parfaitement isotropes et sphériques. Aucune direction n’est donc privilégiée lors de la croissance de CdS avec ce protocole.

Si nous regardons maintenant au MET les échantillons obtenus avec le protocole *P*, nous voyons que ces nanocristaux présentent des tailles bien plus importantes que celles attendues pour une croissance de coque sphérique. Nous pouvons également distinguer deux

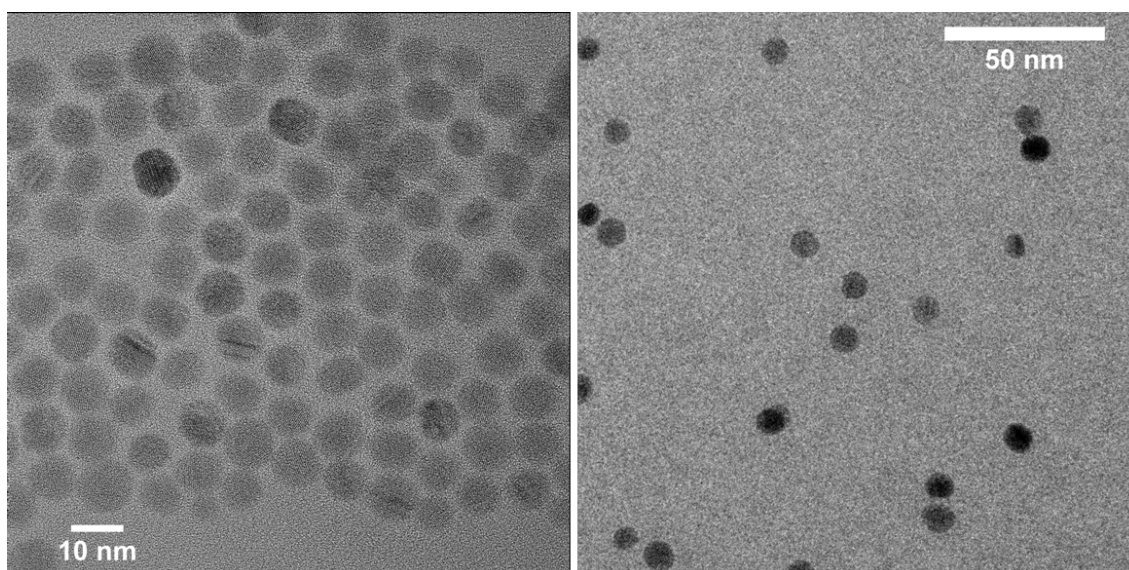


FIGURE III.7 – Nanocristaux CdSe/CdS sphériques avec ~ 6 monocouches de CdS sur des cœurs de 3,1 nm de diamètre. A gauche : image MET obtenue avec un grandissement de 120 k. A droite : image des mêmes nanocristaux en solution figée (cryo-MET), à 120 k.

formes générales de nanocristaux : une plutôt isotrope, proche d'un hexagone, et l'autre allongée, en forme de bâtonnet (figure III.8). Nous verrons par la suite que ces deux formes correspondent à une même population de nanocristaux visibles sous différentes orientations. La grande longueur des "bâtonnets" visibles présente une taille équivalente à la largeur des hexagones : nous avons obtenu des nanocristaux avec une coquille oblate, en forme d'hexagone aplati, qui se tiennent debout sur la tranche ou à plat (voir schémas figure III.8-b). Plus la croissance de coque est importante (nombre équivalent de couches de CdS déposées), plus les nanocristaux se posent à plat sur la grille de MET (voir par exemple l'échantillon P8). La cryo-microscopie nous permet alors de vérifier que la structure des nanocristaux reste bien la même, en visualisant ces mêmes nanocristaux sous toutes les orientations (figure III.8-d).

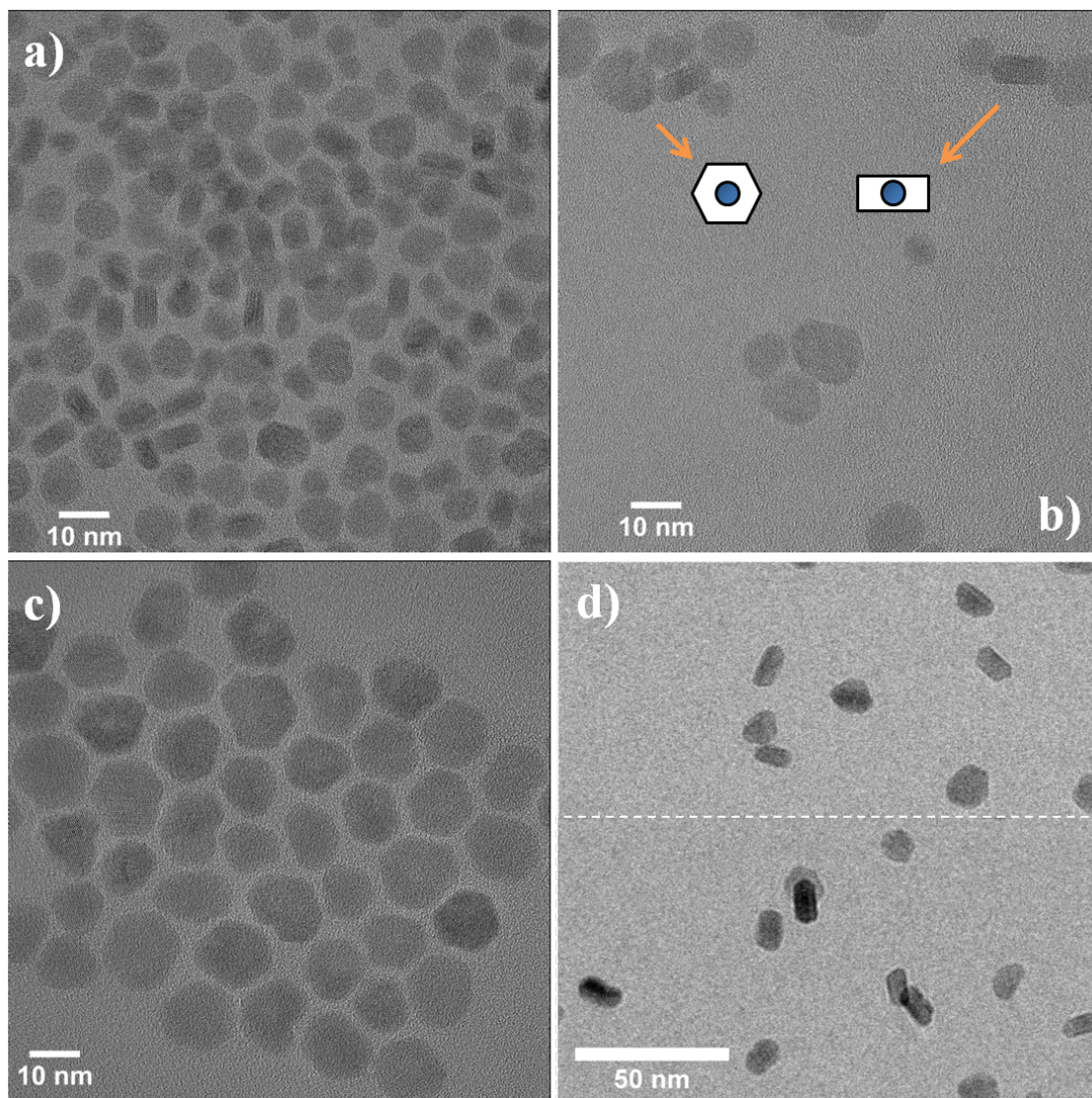


FIGURE III.8 – Images MET (a, b et c) et cryo-MET (d) de nanocristaux CdSe/CdS à coque plate avec des cœurs de 3,2 nm et une coquille équivalente à a) 4 monocouches de CdS ; b) 6 monocouches ; c) et d) 8 monocouches.

III.4.2 Directions de croissance

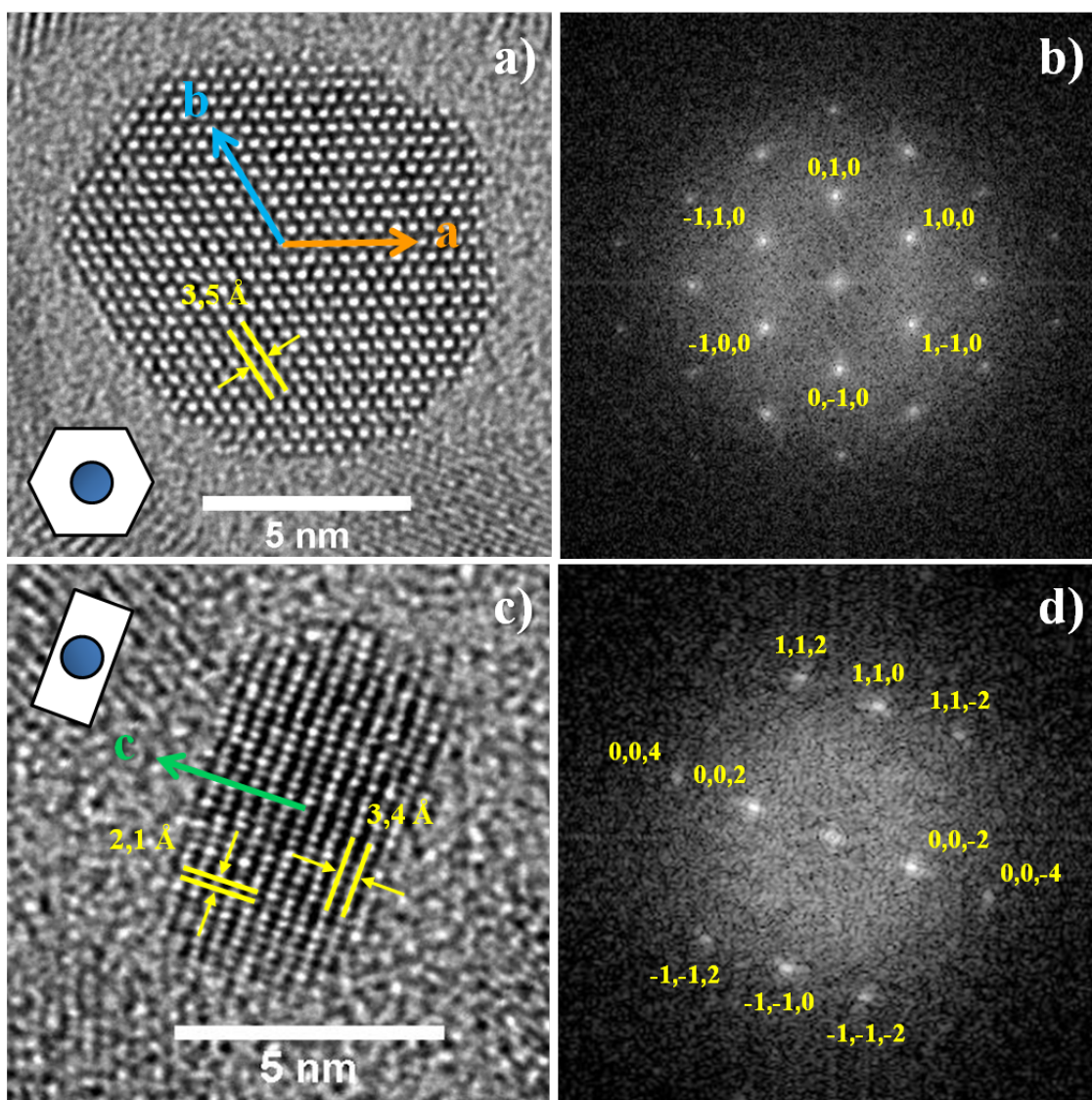


FIGURE III.9 – A gauche : image MET-HR de nanocristaux CdSe/CdS à coque plate (échantillon P4), a) à plat sur la grille, c) sur la tranche. A droite : FFT correspondantes, b) axe de zone $[001]$, d) axe de zone $[1\bar{1}0]$.

Dans la section précédente, nous avons vu qu'il était possible en jouant sur la synthèse d'obtenir des coques de forme oblate (aplatie). Afin de mieux comprendre les mécanismes de cette croissance anisotrope et de les contrôler, il est nécessaire de connaître les directions suivant lesquelles l'expansion a lieu et les facettes qui, au contraire, se retrouvent

“bloquées”. Pour ce faire, nous avons utilisé la microscopie électronique à haute résolution (MET-HR), qui permet de faire correspondre la forme des nanocristaux avec leur orientation cristallographique. Les paramètres de maille des matériaux du cœur et de la coquille étant proches (3.8 % de différence), la croissance de la coque se fait de façon épitaxiée. En effet, aucune interface n’est visible, quelle que soit l’orientation des nanocristaux.

De façon générale, les nanocristaux à plat sur la grille de MET sont légèrement facettés, en particulier pour les tailles de coque importantes, et semblent avoir une forme hexagonale. Un agrandissement typique d’un de ces cristaux est présenté figure III.9-a. La qualité des franges observées montre la très bonne cristallinité de ces matériaux. La transformée de Fourier de cette image (FFT), présentée sur la figure III.9-b, a une symétrie hexagonale avec des angles de 60° . La structure cristallographique wurtzite de ces matériaux (voir paragraphe suivant) et la distance mesurée entre les franges de $(3,58 \pm 0,05) \text{ \AA}$, sont en très bon accord avec une orientation du nanocristal suivant l’axe de zone $[001]$ du CdS (0,16 % d’erreur avec la distance théorique). Ceci indique que l’axe c du cristal est perpendiculaire au plan de l’image, et donc perpendiculaire au substrat. Pour les nanocristaux debout sur la tranche, il a été plus difficile d’obtenir des images avec deux types de franges, nécessaires pour résoudre l’orientation. Néanmoins, quelques clichés comme celui présenté figure III.9-c permettent cette identification. Deux réseaux de franges perpendiculaires sont visibles. La forme rectangulaire de la transformée de Fourier correspondante et les distances inter-franges mesurées de $(3,40 \pm 0,04) \text{ \AA}$ et $(2,05 \pm 0,02) \text{ \AA}$ sont en accord avec l’axe de zone $[1\bar{1}0]$ du CdS (0,85 % et 0,84 % d’erreur, respectivement). Ensemble, ces orientations montrent que l’axe c est suivant l’épaisseur du nanocristal plat et que les axes a et b sont dans le plan du cristal (dirigés vers les pointes de l’hexagone). Pour comparaison, nous avons fait l’image haute résolution d’un nano-bâtonnet de CdS (figure III.10, protocole de synthèse utilisé référence [114]). Si nous comparons la transformée de Fourier de cette image à celle d’un nanocristal à coque plate déposé sur la tranche, nous obtenons le même type de motif. Néanmoins, l’orientation du motif correspondant au nano-bâtonnet et l’espacement des franges dans l’image MET-HR montrent qu’à la différence des nanocristaux à coque plate, l’axe c est suivant la longueur de l’objet et non pas suivant l’épaisseur (distance interfranges de $(2,02 \pm 0,04) \text{ \AA}$ suivant le diamètre du nano-bâtonnet et $(3,20 \pm 0,03) \text{ \AA}$ suivant sa longueur, figure III.10).

Grâce à ces images haute résolution, nous avons pu déterminer les directions de la crois-

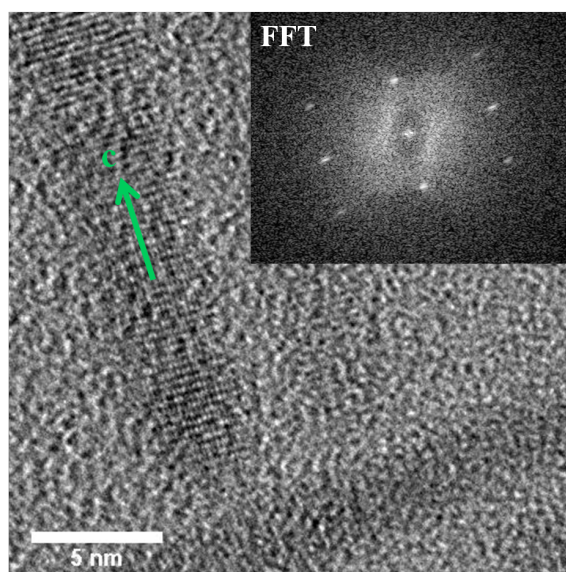


FIGURE III.10 – Image haute résolution d'un nano-bâtonnet de CdS avec la transformée de Fourier correspondante.

sance anisotrope de la coque de CdS obtenues avec le protocole de synthèse *P* (*idem* pour *Pb*) : la croissance de la coquille de CdS est particulièrement développée suivant le plan (a, b) du cristal et est fortement réduite suivant l'axe c. Nous avons donc des protocoles de synthèse de coque dont les mécanismes de croissance donnent une géométrie opposée à celle des nanocristaux en forme de bâtonnet.

III.4.3 Diffractogrammes

La structure cœur sphérique/coque plate des échantillons obtenus par le protocole *P* a été confirmée en suivant l'évolution des diffractogrammes de ces nanocristaux pendant la croissance anisotrope de CdS (figure III.11). Au fur et à mesure que les couches de CdS sont déposées, les pics de diffraction se décalent des pics théoriques du CdSe massif vers ceux du CdS massif. Ceci montre que la croissance de coque se fait de manière homogène, avec le cœur de CdSe contraint par la coque de paramètres de maille plus faibles.

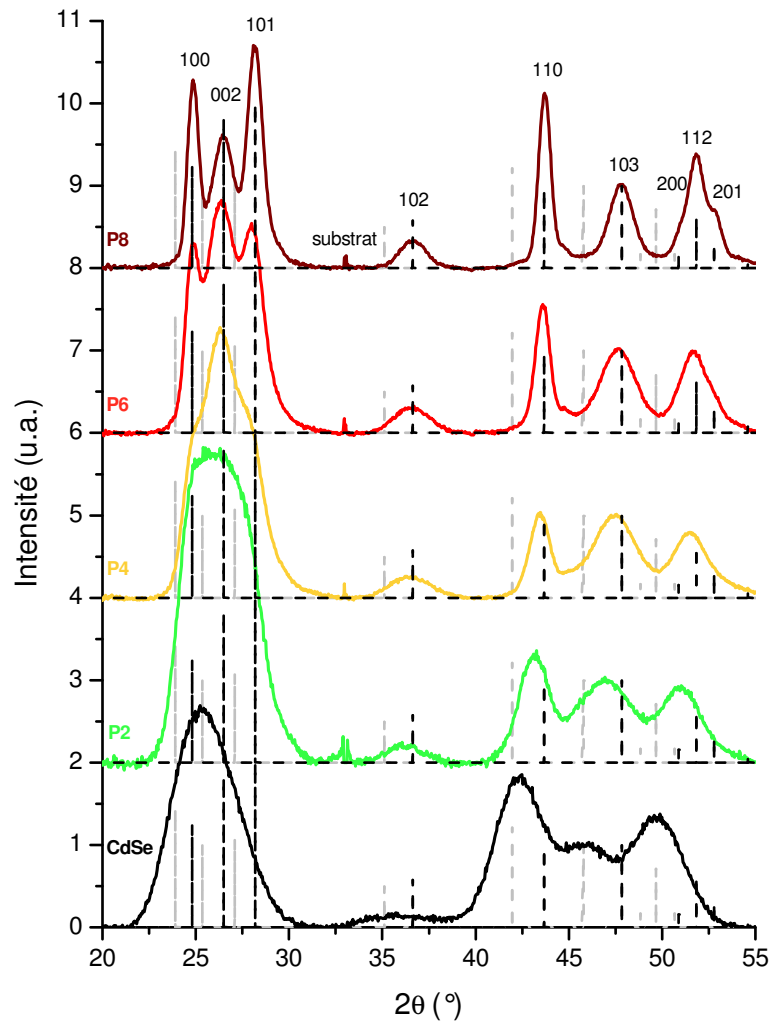


FIGURE III.11 – Diffractogrammes des cœurs de CdSe (courbe noire) et des nanocristaux CdSe/CdS à coque plate correspondant à 2, 4, 6 et 8 couches (du vert au brun) synthétisés avec le protocole P. Les traits en pointillés correspondent aux pics ($h k l$) correspondant aux diffractogrammes théoriques pour le CdSe (gris, réf. PDF n°00-008-0459) et le CdS (noir, réf. PDF n°00-041-1049) massif (source X avec la raie K_{α} du cuivre).

Pendant la croissance, nous pouvons voir que les pics de diffraction deviennent plus fins et mieux résolus. Nous remarquons notamment que les pics correspondant à la diffraction par les plans (100) et (110) sont bien plus fins que ceux dont les directions correspondantes ont une composante suivant l'axe c du cristal (par exemple (002)). La largeur des pics étant inversement proportionnelle à l'épaisseur moyenne des nanocristaux dans la

direction perpendiculaire aux plans de diffraction correspondants (voir formule de Scherrer équation IV.7 annexe II), ces diffractogrammes sont en accord avec une croissance préférentielle dans le plan (a, b) et réduite suivant c.

Le diffractogramme de nanocristaux CdSe/CdS sphériques est présenté figure III.12 pour comparaison. La largeur de pics de diffraction indique que l'échantillon est composé de nanocristaux de forme plutôt isotrope : nous avons calculé la taille correspondant à différentes directions cristallographiques en ajustant les pics de diffraction par des fonctions pseudo-Voigts et en utilisant la formule de Scherrer (équation IV.7 annexe II). Pour cet échantillon correspondant à 6 couches de CdS déposées, nous obtenons une taille moyenne de 5,8 nm avec un écart type de 0,6 nm. Ces résultats sont cohérents avec une croissance d'une coque isotrope de CdS sur les cœurs de CdSe.

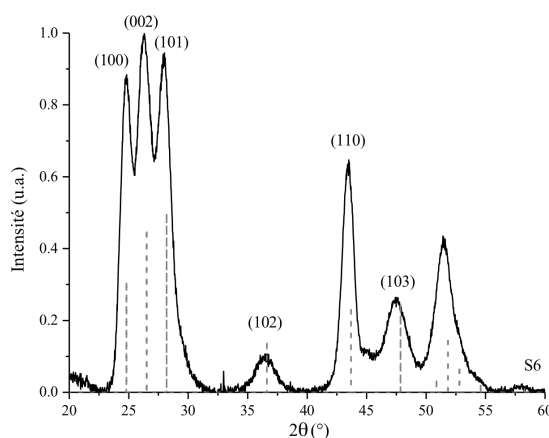


FIGURE III.12 – *Diffractogramme de nanocristaux CdSe/CdS sphériques, synthétisés avec le protocole S (6 couches de CdS déposées). La position des pics (hkl) du CdS wurtzite massif est indiqué avec les traits en pointillés gris (PDF n°00-041-1049).*

III.4.4 Tailles des nanocristaux et facteur de forme

Avec l'ensemble des images de microscopie électronique à transmission, nous pouvons mesurer les différentes tailles des nanocristaux à coque plate, afin de suivre l'évolution de la croissance anisotrope. Nous avons, pour les mêmes cœurs CdSe initiaux ($\sim 3,2$ nm de diamètre), mesuré les tailles latérales et épaisseurs des nanocristaux correspondants obtenus avec 1, 2, 4, 6 et 8 équivalents de monocouches de CdS, suivant le protocole *P* (figure III.13).

L'épaisseur des nanocristaux correspondant à l'échantillon *P8* n'étant pas directement mesurable en MET à cause de l'orientation préférentielle de ces derniers, nous l'avons estimée à partir de la largeur des pics de diffraction, en utilisant la formule de Scherrer (équation IV.7 annexe II). L'élargissement dû aux contraintes est négligé dans ce calcul et nous avons utilisé le facteur $k = 0,89$, comme dans le cas de nanocristaux sphériques.

Les différents pics du diffractogramme sont ajustés à l'aide de fonctions pseudo-Voigt. Nous obtenons des tailles moyennes correspondant aux différentes directions dans le nanocristal (tableau III.1, 3^e colonne). Les distances correspondant aux plans (100) et (110), sont proches de celles mesurées par MET, ($13,1 \pm 2,2$) nm, nous pouvons donc utiliser pour l'épaisseur suivant *c* la distance estimée avec la largeur des pics (002), soit 6,1 nm, avec une erreur de l'ordre de 10-20 %. Il est important de noter ici que cette erreur, contrairement à toutes celles des mesures de la figure III.13, ne correspond pas à une dispersion en taille mesurée.

plan (h k l)	position du pic 2θ (°)	FWHM (mrad)	taille correspondante (nm)
(1 0 0)	24,9	12,7	11,1
(0 0 2)	26,4	23,0	6,1
(1 1 0)	43,7	13,3	11,1

TABLE III.1 – Estimation de l'épaisseur de l'échantillon *P8* (cœurs 3,2 nm, coquille équivalente à 8 monocouches) avec la largeur des pics de diffraction (*h k l*) correspondant à une direction suivant *c* ou dans le plan perpendiculaire.

Sur la figure III.13, nous pouvons voir que la croissance de CdS dans le plan (a, b) avec le protocole *P* est beaucoup plus importante que celle suivant l'axe *c*. Le facteur de forme augmente au fur et à mesure des couches déposées, ce qui montre que la croissance est anisotrope (quasi 2D) durant toute la synthèse de coque. Avec le protocole *Pb*, nous obtenons une croissance encore plus anisotrope avec environ une monocouche de CdS déposées de chaque côté du cristal suivant l'axe *c*, pour plus de 2,5 nm déposé dans le plan (a, b) (soit plus de sept fois plus en taille). Nous pouvons noter aussi que la dispersion en taille latérale est moins importante que celle obtenue avec les échantillons *P*. Nous pouvons espérer qu'avec le protocole *Pb* le facteur de forme augmentera encore plus pour un nombre plus important de couches déposées (> 6).

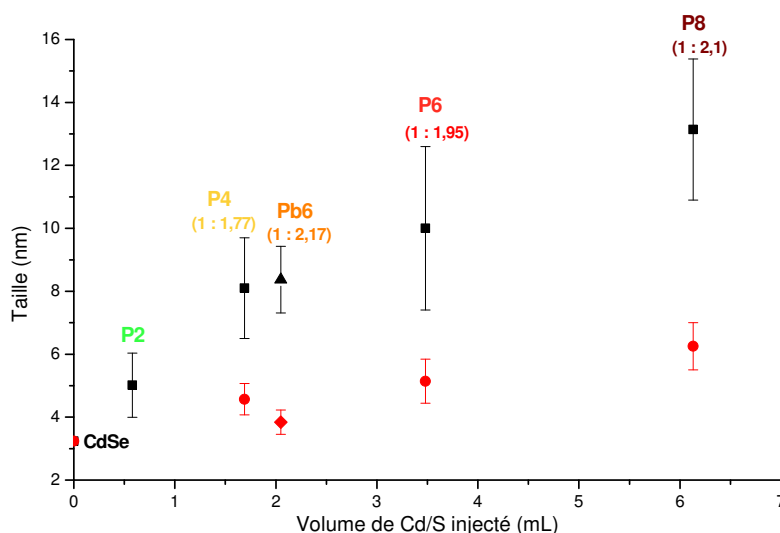


FIGURE III.13 – Évolution des tailles latérales et épaisseur des nanocristaux dot-in-plate pendant la croissance anisotrope de CdS. En noir : taille latérale ; en rouge : épaisseur. Les rapports de forme pour chaque échantillon sont notés entre parenthèses. Tous les échantillons P ont été obtenus avec le protocole P, l'échantillon Pb6 a été obtenu avec le protocole Pb.

III.4.5 Localisation du cœur de CdSe dans la coque plate

III.4.5.1 Motivations et problèmes rencontrés

Grâce à la microscopie électronique à transmission, nous avons pu déterminer la forme des nanocristaux synthétisés avec les protocoles *P* et *Pb*, leur tailles latérales et épaisseurs, ainsi que les directions de croissance par rapport aux axes cristallins. Ces nanocristaux étant des hétéro-structures, composées d'un cœur et d'une coquille de deux matériaux différents, nous avons voulu déterminer la position du cœur sphérique de CdSe dans la coque plate. Cette localisation nous sera essentielle pour discuter des effets de pressions de la coquille de CdS sur les cœurs de CdSe (voir section III.6).

A cause de la symétrie de la structure wurtzite et des facettes exhibées perpendiculairement $(1\bar{1}0)$, nous nous attendons à ce que la croissance dans le plan (a, b) du cristal soit homogène autour des cœurs de CdSe (cœurs centrés). En revanche, suivant l'axe c, les facettes (001) et $(00\bar{1})$ présentent des différences, notamment au niveau du nombre de liaisons pendantes sur les cadmiums de surface [75]. Cette différence est donc susceptible de favoriser une croissance asymétrique, comme il a été montré dans le cas des nanocris-

taux CdSe/CdS cœur sphérique/coque allongée, où le cœur de CdSe est localisé à $1/4 - 1/3$ de l'une des extrémités du nano-bâtonnet [66, 72, 115].

Il est parfois possible de localiser directement un cœur dans une hétéro-structure en regardant les différences de contraste à l'intérieur du nanocristal sur une image haute résolution de microscope électronique à transmission. La différence de contraste entre deux matériaux est encore plus visible sur des images prise en champ sombre avec la technique HAADF (acronyme de "*High-Angle Annular Dark-Field*"), qui détecte les électrons diffusés par l'échantillon (intensité proportionnelle au carré des numéros atomiques des atomes). Pour notre système CdSe/CdS à coque plate, les différences de contraste ne sont pas assez importantes pour pouvoir conclure sur la localisation du cœur. Les problèmes majeurs sont :

- la quantité de coque de CdS qui domine le signal de CdSe, notamment dans le cas des nanocristaux déposés sur la tranche,
- les nanocristaux posés à plat sur la grille de MET, c'est à dire avec leur axe c perpendiculaire à l'image, présentent des colonnes d'atomes mixtes (anions/cations). Il est donc difficile de voir la différence entre le sélénium et le soufre en présence des atomes lourds de cadmium.

Grâce au travail de Gilles Patriarche au LPN (Marcoussis), nous avons pu localiser avec succès le cœur de CdSe dans les nano-structures synthétisées, en utilisant deux techniques différentes, l'EDX ("*Energy Dispersive X-ray spectroscopy*", spectroscopie X) et la GPA (analyse de phase géométrique). Dans les deux cas, il a été nécessaire de bien relaver nos échantillons afin de limiter la contamination sous le faisceau d'électrons. Pour cela, nous avons ajouté un large excès d'octylamine à la solution de nanocristaux dans l'hexane et nous avons chauffé une nuit à 65 °C, afin de réaliser un échange de ligands partiel. L'échantillon est alors précipité plusieurs fois à l'aide d'éthanol et d'isopropanol puis resuspendu dans l'hexane. L'octylamine étant une amine primaire à chaîne courte, elle pourra être évaporée sous vide après avoir déposé une goutte diluée de ces nanocristaux sur une grille de MET.

III.4.5.2 Analyse de composition : EDX

Il est possible de sonder localement la composition d'un nanocristal en utilisant un microscope électronique à transmission en mode balayage (STEM), équipé d'un détecteur EDX (voir annexe II pour les détails de la mesure). Cette méthode nécessite d'avoir une épaisseur d'échantillon suffisante afin d'obtenir un signal sur bruit correct tout en évitant la destruction de l'échantillon sous le faisceau électronique. Plusieurs équipes ont montré qu'il était possible d'utiliser cette technique d'analyse de composition sur les nanocristaux colloïdaux cœur sphérique-coque allongée, afin de localiser le cœur dans l'hétéro-structure [115, 72].

Dans le cas des nanocristaux CdSe/CdS à coque plate, nous avons utilisé pour la mesure les raies X de la K_{α} du soufre et de la L_{α} du sélénium et du cadmium. L'échantillon étudié (*Pb6*) a été synthétisé avec le protocole *Pb* (rapport de forme $\approx 1 : 2,2$), afin de limiter au maximum la croissance de CdS en épaisseur, le but étant de localiser le sélénium dans le plan (a, b) du cristal. La réalisation d'une cartographie des éléments permet directement de visualiser les différents domaines d'un échantillon. Afin de limiter les problèmes de dérive de l'échantillon liés au temps d'acquisition (au moins 30 min pour une zone contenant quelques nanocristaux), le logiciel prend une image HAADF de temps en temps afin de recalibrer l'image.

Sur la figure III.14, nous pouvons voir que le signal correspondant au sélénium est plus important au centre des nanocristaux. Le signal du soufre est quant à lui légèrement moins intense sur ces zones alors que celui du cadmium est à peu près homogène sur l'ensemble des nanocristaux. Ces résultats montrent que les cœurs de CdSe sont localisés près du centre des hétéro-structures. Les analyses de proportions en différents éléments en fonction de la localisation dans le plan (a, b) confirme la localisation du CdSe au centre [116].

Il faut noter que si nous avons pu détecter le signal du sélénium dans les nanocristaux c'est grâce à la très faible épaisseur de CdS déposée suivant c (1 à 2 monocouches maximum). En effet, pour ces tailles de cœurs (environ 3,2 nm de diamètre), le volume de matière à analyser est très faible et quelques nanomètres de CdS par dessus auraient complètement masqué le signal. Il n'est donc bien sûr pas envisageable de pouvoir faire une telle mesure sur un nanocristal à coque plate déposé sur la tranche. De plus, la limitation en résolution latérale aurait rendu impossible une interprétation claire des résultats.

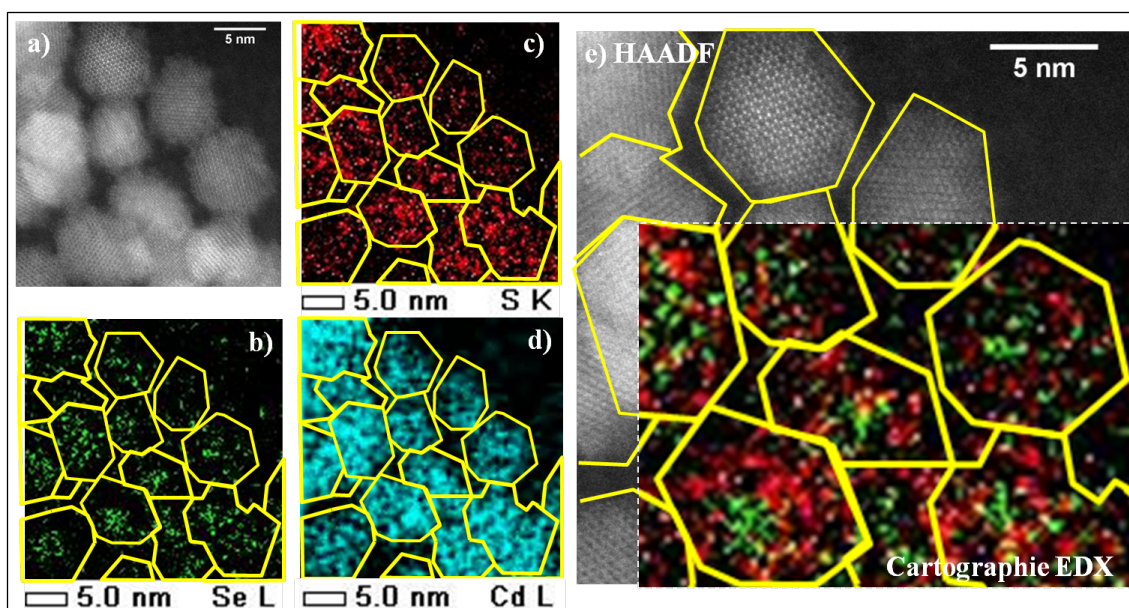


FIGURE III.14 – Analyse STEM-EDX des nanocristaux CdSe/CdS à coque plate : a) image des nanocristaux en champ sombre (HAADF) ; b), c) et d) cartographie des éléments Se, S et Cd, respectivement ; insertion e) superposition des cartographies du sélénium (vert) et du soufre (rouge). Les contours des nanocristaux, déterminés à l'aide de l'image a), sont indiqués à chaque fois pour une meilleure visualisation.

III.4.5.3 Analyse de contraintes et déformations : GPA

La GPA (analyse de phase géométrique) est une technique qui permet de mesurer les déformations et donc les contraintes présentes dans un cristal en mesurant localement les variations des distances inter-franges. Elle est applicable sur une image MET haute résolution ou STEM-HAADF, dans l'espace de Fourier [117]. Cette technique est devenue un outil de référence pour déterminer localement les changements de paramètres de maille dans les systèmes à hétéro-structure formés par épitaxie [118, 119, 120] ou dans les systèmes colloïdaux avec coquilles en forme de bâtonnet [66, 115].

Nous avons utilisé cette technique afin de localiser le cœur de CdSe dans le plan (a, b) du nanocristal à coque plate, toujours avec l'échantillon *Pb6* présentant peu de CdS en épaisseur. Les pics FFT analysés pour la mesure sont deux pics $1\bar{1}0$ d'une image HAADF-STEM (bruit réduit par rapport à une carte effectuée à partir d'une image HR-MET). La mesure est réalisée sur une zone de 1,2 nm d'épaisseur, ce qui correspondra à la résolution de la mesure.

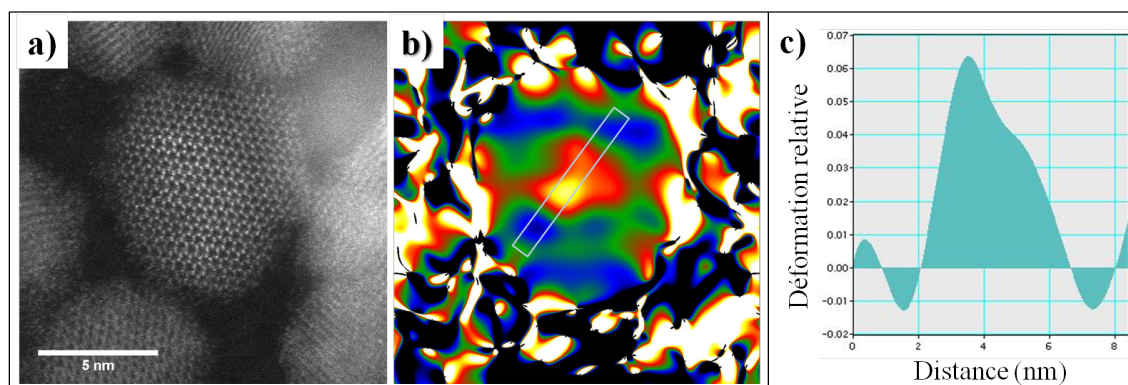


FIGURE III.15 – a) Image STEM-HAADF d'un nanocristal CdSe/CdS à coque plate (P6b) utilisé pour la mesure de GPA. b) carte des déformations obtenue par GPA. Le profil de déformation correspondant à la zone rectangulaire est présenté en c).

Nous avons représenté sur la figure III.15-b un exemple de carte de déformation obtenue sur un nanocristal à coque plate déposé à plat sur la grille de MET. Une déformation de la maille cristalline est clairement visible au centre des nanocristaux. Cette déformation, positive, montre qu'un matériau de paramètres de maille plus grand est présent au centre de la nano-structure, ce qui confirme que les cœurs de CdSe sont situés au centre du plan (a, b) de la nano-structure. De plus, l'amplitude de la déformation mesurée, autour de 5-6 %, est cohérente avec la différence entre le paramètre de maille non contraint du cœur et de la coque (4 %) à laquelle s'ajoute la dilatation du cœur dans le plan (a, b) (1,3 % pour l'échantillon P6b, voir section III.6 et figure III.21 pour l'explication de cette dilatation).

III.4.6 Analyse de l'interface par spectroscopie Raman

L'interface entre le cœur d'un nanocristal et sa coquille est souvent mal connue. Pourtant celle-ci peut avoir une influence non négligeable sur les propriétés optiques des nanocristaux [121, 35]. Dans le cas de systèmes cœur/coquille où les deux matériaux ne présentent pas le(s) même(s) paramètre(s) de maille, les propriétés électroniques comme la largeur de bande interdite peuvent être modifiées [122]. Il a été montré que la spectroscopie Raman qui étudie les résonances de phonons permet de sonder l'interface cœur/coquille en estimant si cette dernière est abrupte ou au contraire présente un alliage, avec apparition de nouvelles résonances [123, 124, 125]. L'évolution de la fréquence de raie du matériau du cœur permet également d'évaluer la pression subie par ce dernier sous l'influence de la

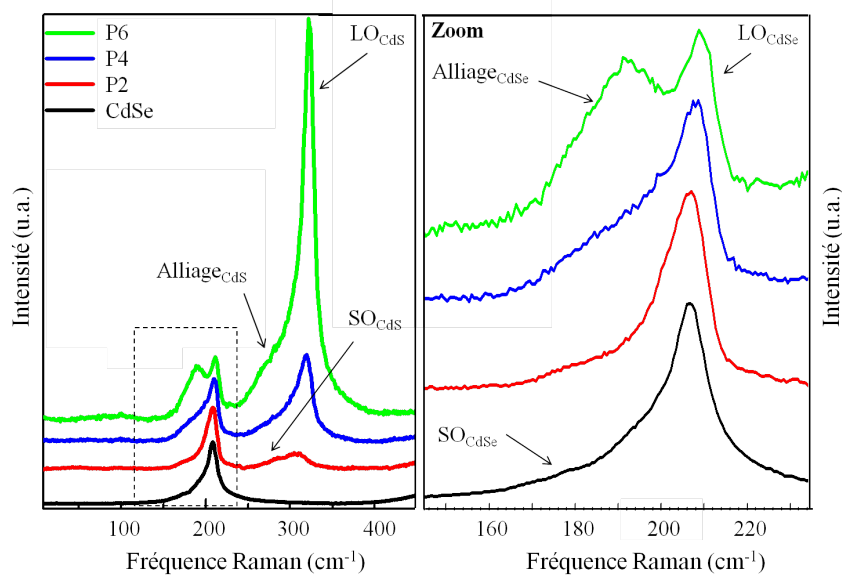


FIGURE III.16 – Spectre Raman des nanocristaux CdSe (courbes noires) et CdSe/CdS à coque plate synthétisés à partir du protocole P. Les pics correspondant aux phonons optiques longitudinaux du CdSe, CdS et des alliages y sont identifiés avec les pics des phonons optiques de surface de CdSe et CdS.

coque [126, 125, 123]. Dans les nanocristaux CdSe/CdS à coque plate, nous verrons que la pression non isotrope exercée par la coque va avoir une influence très importante sur la structure fine du premier exciton. Nous avons donc voulu connaître l'ordre de grandeur de cette pression et évaluer l'interface de ce système.

En collaboration avec Volodymir Dzhagan (Ukraine, expériences dans le groupe de D. Zhan en Allemagne), nous avons étudié, à basse température, ces deux paramètres sur les échantillons CdSe/CdS à coque plate de différentes tailles, synthétisés suivant le protocole P (figure III.16). L'augmentation de l'intensité du pic à $\sim 295 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux phonons optiques longitudinaux (LO) du CdS par rapport au même pic correspondant à CdSe (environ 208 cm^{-1}) montre le dépôt progressif de la coque sur les cœurs de CdSe. Parallèlement à la croissance de CdS, deux larges résonances (ajustées par des Gaussiennes, contrairement aux autres pics ajustés par des Lorentziennes) à $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ (zoom figure III.16) et $\sim 285 \text{ cm}^{-1}$ apparaissent et augmentent en intensité. Ces bandes sont attribuées à un alliage CdSeS dont les fréquences rapportées dans la littérature sont en accord avec celles mesurées expérimentalement [125]. Nous avons donc un alliage à l'interface CdSe-CdS dont la teneur en soufre augmente avec la quantité de coque déposée. D'autre part,

le pic LO du CdS se décale vers les hautes fréquences, vers la résonance du CdS massif ($\sim 304\text{ cm}^{-1}$). Conjointement, le pic LO du CdSe se décale légèrement vers les hautes fréquences de $207,5$ à 209 cm^{-1} (après ajustement du pic par deux Lorentziennes et une Gaussienne correspondant aux phonons LO du CdSe, aux phonons optiques de surface SO et aux phonons LO de l'alliage, respectivement). Ceci correspond à une pression sur le cœur de CdSe de $0,1$ à $0,5\text{ GPa}$ pour les échantillons *P2* et *P6*, respectivement (voir réf. [Dzagan *à venir*] pour le calcul). Il faut cependant noter que ces valeurs très élevées ne sont qu'une estimation moyenne de la pression anisotrope subie par le cœur.

III.5 Propriétés optiques des nanocristaux à coque plate

Les caractérisations structurales détaillées précédemment nous montrent que nous avons synthétisé des nanocristaux CdSe/CdS à coque plate, avec un cœur centré dans l'hétérostructure. Nous présentons maintenant les propriétés optiques de ces nouveaux objets.

III.5.1 Évolution des spectres pendant la croissance

L'évolution de la croissance de coque de CdS sur les cœurs de CdSe a été suivie en émission et excitation à température ambiante. Dans les deux cas de croissance, isotrope (sphérique, figure III.17-gauche) et anisotrope (oblate, protocole *Pb*, figure III.17-droite), les spectres se décalent au fur et à mesure vers les grandes longueurs d'onde, signe de la délocalisation progressive de l'électron dans ce système cœur/coquille de quasi-type II (voir chapitre I section I.3). En même temps, la contribution du CdS sur les spectres d'absorption est de plus en plus visible à haute énergie ($\lambda < 500\text{-}520\text{ nm}$, voir figure III.18). Les nanocristaux composés d'un cœur sphérique et d'une coque en forme de bâtonnet présentent en général une signature caractéristique d'un système 1D au niveau de l'absorption de la coque [66, 72, 69]. Les nanocristaux à coque plate synthétisés ne présentent pas à ces longueurs d'onde, de pic excitonique caractéristique d'un système dont deux dimensions sur trois sont plus grandes que le rayon de Bohr de l'exciton. Ceci est probablement dû à l'épaisseur de ces objets, qui est du même ordre de grandeur que les dimensions latérales. Cependant, des différences majeures sont visibles entre les spectres des nanocristaux CdSe/CdS sphériques et ceux à coque plate. Nous utiliserons les spectres

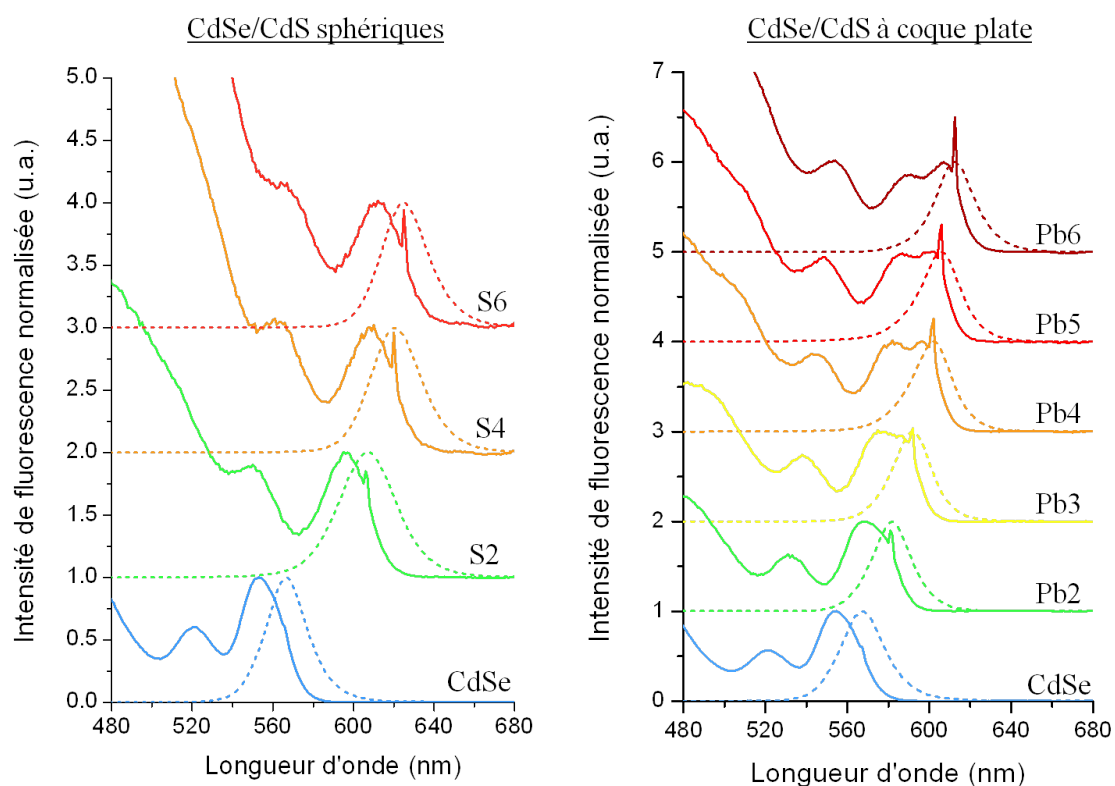


FIGURE III.17 – Évolution des spectres d'excitation (lignes pleines) et d'émission (lignes en pointillés) des nanocristaux CdSe/CdS sphériques (à gauche, protocole *S*) et à coque plate (à droite, protocole *Pb*), pendant la croissance de CdS. En bleu : spectres des cœurs de CdSe correspondants (3,12 nm). De vert à brun : spectres de 2 à 6 couches de CdS déposées. Le pic fin sur les spectres d'excitation correspond à du signal diffusé à la longueur d'onde d'émission.

d'excitation plutôt que ceux d'absorption afin de limiter les effets d'élargissement dus à la distribution en taille des cœurs et de la coque.

La forme générale des spectres d'émission et d'excitation ne change pas dans le cas d'une croissance sphérique (figure III.17-gauche). Les pics d'émission et ceux des différentes transitions en excitation s'élargissent légèrement (27 nm de largeur à mi-hauteur pour le pic d'émission de *S6*) et le décalage de Stokes reste quasiment constant (~50 meV). Dans le cas de la croissance d'une coque plate avec le protocole *Pb*, l'émission s'affine jusqu'à 22,5 nm de largeur à mi-hauteur (figure III.17-droite). Elle est de 23-24 nm avec le protocole *P*. Cet affinement est accompagné par une réduction drastique du décalage de Stokes global, de 50 meV à 17 meV environ. De plus, le dépôt anisotrope de CdS conduit à un dédoublement progressif du premier pic excitonique. L'écart énergétique maximum

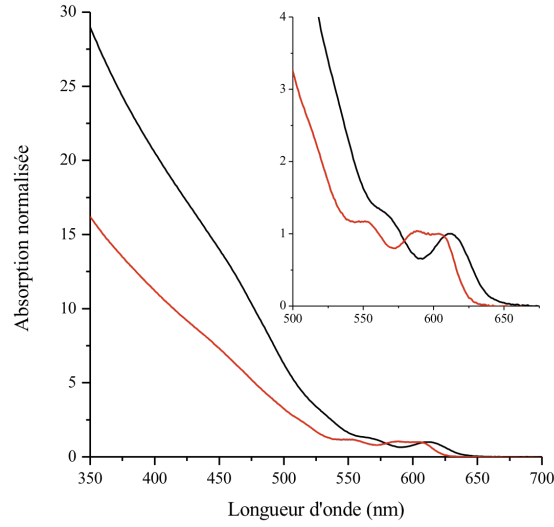


FIGURE III.18 – Spectres d’absorbance normalisés au premier exciton. En rouge, nanocristaux CdSe/CdS à coque plate (échantillon P6b), en noir nanocristaux CdSe/CdS sphériques (S6). En-cart : zoom au niveau du premier exciton.

entre ces deux pics est de 70 meV environ (~ 65 meV avec le protocole *P*). L’origine de ce dédoublement hors du commun, visible à température ambiante est étudié en détail dans la section suivante.

III.5.2 Dédoublément du premier pic excitonique

Nous avons vu dans le chapitre II que le premier niveau excitonique $1S_{3/2} - 1S_e$ (premier exciton) était dégénéré huit fois à cause de l’orbitale et du spin des porteurs de charge. Cette dégénérescence est partiellement levée avec les termes d’asymétrie du cristal (forme, structure cristalline) et l’interaction d’échange électron-trou. Le premier exciton se retrouve alors composé de cinq états, dont deux “noirs”. Dans le cas des nanocristaux sphériques et prolates (en forme de bâtonnets) de 3 nm de diamètre environ, l’éclatement de la structure fine est de l’ordre de 20-30 meV et ne peut donc pas être résolu à température ambiante [56]. Lors de la croissance de CdS sur CdSe, l’électron se délocalise dans l’ensemble de la nano-structure alors que le trou reste confiné dans le cœur de CdSe (alignement de bande de type quasi type II). Le terme d’interaction d’échange diminue alors, à cause de la réduction de l’intégrale de recouvrement des fonctions d’onde de l’électron et du trou [56, 127]. Le terme d’asymétrie lié à la structure cristallographique

wurtzite des nanocristaux a pour effet de séparer à $k = 0$ les bandes de valence correspondant à un moment total du trou de $J_h = 3/2$ (voir section II.1). La bande du trou lourd (HH, $m_J = \pm 3/2$) se retrouve alors séparée de celle du trou léger (LH, $m_J = \pm 1/2$) d'environ 25 meV. Un décalage du même ordre de grandeur (Δ_{int}) a alors lieu entre les niveaux de la structure fine du premier exciton, qui vont se séparer en deux groupes correspondant aux états ± 2 et $\pm 1^L$ d'une part et aux états 0^L , $\pm 1^U$ et 0^U d'autre part (voir section II.2 et réf. [56]). En plus de ce terme, il faut ajouter celui lié à la forme anisotrope des nanocristaux qui augmentera l'écart énergétique (nanocristaux aplatis, $\Delta_s > 0$) ou diminuera voire inversera la position relative de ces deux groupes de niveaux électroniques (nanocristaux allongés, $\Delta_s < 0$) ([56], voir section II.2). Pour les systèmes très anisotropes, le dédoublement peut être visible directement en absorbance (et donc sur les spectres d'excitation). Dans le cas des nanocristaux CdSe/CdS à coque plate avec le trou localisé dans le cœur sphérique de CdSe, le terme de forme Δ_s devrait être proche de zéro. En effet, tous les termes Δ interviennent uniquement dans l'hamiltonien du trou [50, 128, 56]. Nous avons interprété le dédoublement du premier pic excitonique comme l'effet indirect de la forme anisotrope de la coque de CdS, qui induit une pression non isotrope sur les cœurs de CdSe. Nous verrons que cette pression à l'interface cœur/coque est de l'ordre du gigapascal et sépare encore plus la bande du trou lourd de celle du trou léger à $k = 0$.

III.6 Dédoubllement du premier exciton induit par la pression anisotrope de la coque

III.6.1 Les effets de pression dans la littérature

Les effets de pression hydrostatique dans les hétéro-nanostructures colloïdales sphériques sont très importants. Ils peuvent induire un changement des propriétés optiques tels que la longueur d'onde d'émission et le temps de vie radiatif avec passage d'un système à alignement de bande de type I à alignement de bande de type II (ou réciproquement) [122]. La pression exercée par la coque sur le cœur peut atteindre plusieurs gigapascals ce qui induit une déformation de la maille cristalline du cœur et de la coque [41]. Nous pouvons alors nous demander quels sont les effets de la croissance d'une coque de forme anisotrope sur les propriétés des nanocristaux.

Les effets de contraintes anisotropes ont été particulièrement étudiés dans les nanocristaux épitaxiés comme ceux formés par croissance physique “Stranski-Krastanov” [129, 130]. Dans ce dernier cas, les îlots formés subissent des contraintes biaxiales qui modifient leur propriétés électroniques, notamment au niveau des bandes du trou lourd et du trou léger [131, 132, 133, 134].

Dans cette section nous montrerons comment une coque anisotrope peut influencer l’ordre et l’énergie relative des états de la structure fine du premier exciton.

III.6.2 Éclatement de la structure fine du 1° exciton

Pour calculer la valeur de la séparation des bandes du trou lourd et du trou léger dû à la pression anisotrope, il est nécessaire de reprendre l’hamiltonien correspondant aux nanocristaux de semi-conducteur wurtzite, en y ajoutant les termes dus au potentiel de déformation sous contraintes (modèle Bir-Pikus). Comme nous nous intéressons uniquement à l’énergie correspondant au bord de bande, nous nous placerons à $k = 0$.

La matrice de l’hamiltonien correspondant aux bandes de valence s’écrit sous contrainte et à $k = 0$ [57] :

$$\begin{bmatrix} E_v + \Delta_1 + \Delta_2 + \lambda_\epsilon + \theta_\epsilon & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_v + \Delta_1 - \Delta_2 + \lambda_\epsilon + \theta_\epsilon & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}.\Delta_3 \\ 0 & 0 & E_v & 0 & \sqrt{2}.\Delta_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_v + \Delta_1 + \Delta_2 + \lambda_\epsilon + \theta_\epsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2}.\Delta_3 & 0 & E_v + \Delta_1 - \Delta_2 + \lambda_\epsilon + \theta_\epsilon & 0 \\ 0 & \sqrt{2}.\Delta_3 & 0 & 0 & 0 & E_v \end{bmatrix} \quad (\text{III.1})$$

avec les fonctions de base suivantes :

$$|u_1\rangle = \left| -\frac{(X + iY)}{\sqrt{2}} \uparrow \right\rangle \quad (\text{III.2})$$

$$|u_2\rangle = \left| \frac{(X - iY)}{\sqrt{2}} \uparrow \right\rangle \quad (\text{III.3})$$

$$|u_3\rangle = |Z \uparrow\rangle \quad (\text{III.4})$$

$$|u_4\rangle = \left| \frac{(X - iY)}{\sqrt{2}} \downarrow \right\rangle \quad (\text{III.5})$$

$$|u_5\rangle = \left| -\frac{(X + iY)}{\sqrt{2}} \downarrow \right\rangle \quad (\text{III.6})$$

$$|u_6\rangle = |Z \downarrow\rangle. \quad (\text{III.7})$$

E_v est l'énergie à $k = 0$ des bandes du trou lourd et du trou léger pour une structure zinc-blende ($\Delta_{int} = 0$), en l'absence de contrainte. Cette énergie est prise pour référence et sera donc fixée à 0 (n'intervient pas par la suite). Le paramètre Δ_1 correspond à la séparation HH-LH en énergie due au champ cristallin de la structure wurtzite (= 0,039 eV pour CdSe, [58]). Les termes Δ_2 et Δ_3 proviennent de l'interaction spin-orbite, nous utiliserons pour CdSe $\Delta_2 = \Delta_3 = 0,416$ eV [58]. Les termes correspondant au potentiel induit par les contraintes s'écrivent de la manière suivante [57] :

$$\lambda_\epsilon = D_1 \cdot \epsilon_{zz} + D_2 \cdot (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) \quad (\text{III.8})$$

$$\theta_\epsilon = D_3 \cdot \epsilon_{zz} + D_4 \cdot (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) \quad (\text{III.9})$$

avec D_1 , D_2 , D_3 et D_4 les potentiels de déformation et ϵ_{ii} ($i = x, y, z$), les composantes diagonales du tenseur de contraintes, en coordonnées cartésiennes :

$$\epsilon_{xx} = \frac{\partial v_x}{\partial x}, \epsilon_{yy} = \frac{\partial v_y}{\partial y} \text{ et } \epsilon_{zz} = \frac{\partial v_z}{\partial z} \quad (\text{III.10})$$

v_i étant le déplacement du cristal suivant la direction i .

Nous pouvons alors déduire les fonctions propres et valeurs propres associées à cet hamiltonien [57] :

Les fonctions de Bloch correspondant au trou lourd (HH) s'écrivent directement u_1 et u_4 (voir chapitre II). L'énergie correspondante est :

$$E_{HH} = \Delta_1 + \Delta_2 + \lambda_\epsilon + \theta_\epsilon. \quad (\text{III.11})$$

A cause des termes non diagonaux de l'Hamiltonien, les fonctions u_{J_h, m_J} (voir chapitre II pour les notations) correspondant au trou léger (LH) s'écrivent sous forme de combinaison linéaire des fonctions de la base précédente :

$$u_{3/2, +1/2} = b.u_3 + a.u_5 \quad (\text{III.12})$$

$$u_{3/2, -1/2} = a.u_2 + b.u_6 \quad (\text{III.13})$$

$$\text{avec } a = \frac{E_{LH} - \lambda_\epsilon}{\sqrt{(E_{LH} - \lambda_\epsilon)^2 + 2.\Delta_3^2}} \text{ et } b = \frac{\sqrt{2}.\Delta_3}{\sqrt{(E_{LH} - \lambda_\epsilon)^2 + 2.\Delta_3^2}}.$$

L'énergie correspondante s'écrit alors :

$$E_{LH} = \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2} + \lambda_\epsilon + \frac{\theta_\epsilon}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta_1 - \Delta_2 + \theta_\epsilon}{2}\right)^2 + 2.\Delta_3^2}. \quad (\text{III.14})$$

Une séparation HH-LH importante peut donner un dédoublement dans la structure fine très grand devant le terme dû à l'interaction d'échange électron-trou. Dans notre cas, le dédoublement visible est supérieur à 60 meV pour une coque oblate de plus de deux couches. Le terme d'interaction d'échange peut alors être négligée (elle n'est que de quelques milli-électronvolts dans les systèmes CdSe/CdS [127]). Les états propres de l'Hamiltonien deviennent des états "purs trou lourd" ou "purs trou léger", formant les excitons trou lourd (HX) et trou léger (LX), respectivement (voir chapitre II dans le cas où $\Delta \gg \eta$).

La différence d'énergie correspondant aux excitons HX et LX peut s'écrire en fonction de la différence d'énergie des deux bandes de valence correspondantes à $k = 0$ comme :

$$E_{LX} - E_{HX} = -(E_{LH} - E_{HH}) \quad (\text{III.15})$$

Nous noterons ici que la différence d'énergie des excitons LX et HX ne dépend pas du rapport des masses effectives du trou lourd et du trou léger car dans le cas $\Delta \gg \eta$, les bandes LH et HH ne sont plus mélangées (voir chapitre II et réf. [50]). Cette différence ne dépend également plus du terme λ_e (équations III.11 et III.14). Quand $\theta_e = 0$, le système n'est soumis à aucune contrainte et le dédoublement est uniquement dû à l'asymétrie de la structure cristallographique wurtzite (26 meV environ). Pour une contrainte isotrope ($\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz}$), $\theta_e = \epsilon_{ii} \cdot (D_3 + 2.D_4)$ et comme $D_4 = -D_3/2$ [58], θ_e est nul. Il n'y a donc pas de dédoublement supplémentaire. Il est donc normal qu'aucun dédoublement n'ait été visible sur les spectre de nanocristaux sphériques comme CdSe/CdS ou CdSe/ZnS. Afin de vérifier que la séparation en deux du premier pic excitonique est cohérente avec le dédoublement attendu pour une pression anisotrope exercée par la coquille de CdS sur les cœurs de CdSe, nous devons évaluer les contraintes ϵ_{xx} , ϵ_{yy} et ϵ_{zz} présentes dans le terme θ_e .

III.6.3 Modèle de contraintes utilisé

Pour le système CdSe/CdS, la différence de paramètre de maille entre les matériaux du cœur et de la coque est de l'ordre de 3,8 %. Afin de modéliser notre système cœur sphérique/coque plate, nous avons utilisé une géométrie simple : un cylindre dans un cylindre (figure III.19). Bien que le cœur dans la coquille soit sphérique au lieu de cylindrique, nous pouvons grâce à cette approximation suivre l'évolution des contraintes avec la croissance anisotrope de CdS afin de vérifier si elles peuvent ou non engendrer un tel éclatement dans la structure fine. Pour les calculs, nous avons négligé l'épaisseur de CdS déposée suivant l'axe c. Son effet sera discuté avec les résultats expérimentaux. Nous n'avons également pas pris en compte les effets de gradient CdSeS à l'interface, qui sera considérée comme abrupte.

Le modèle de contraintes utilisé est basé sur le calcul des déformations de deux cylindres imbriqués, l'un creux (celui à l'extérieur), l'autre plein (cylindre interne). Le but est d'écrire les contraintes en fonction du rayon du cœur (R_0) et de la coquille (R_S).

A l'aide des coordonnées cylindriques (r, θ, z) et du livre de A. E. Love [135], nous pouvons écrire les déplacements radial et vertical, respectivement u_r et u_z , pour le matériau i (cœur de CdSe et coquille de CdS) :

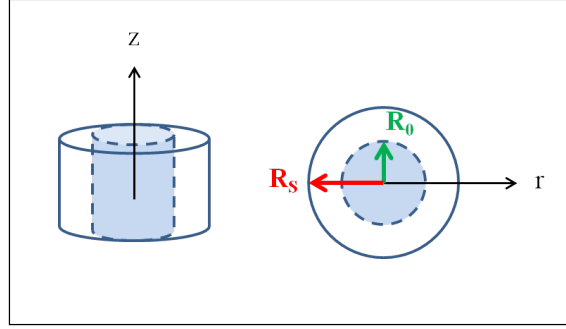


FIGURE III.19 – Géométrie utilisée pour le modèle de contraintes : un cylindre dans un cylindre, avec une épaisseur de coque nulle suivant z . Le cœur de CdSe est représenté en bleu et délimité par des pointsillés. La coque est représentée en traits pleins.

$$u_r^i = A_i \cdot r + \frac{B_i}{r}, \quad (\text{III.16})$$

$$u_z^i = e_i \cdot z. \quad (\text{III.17})$$

Ici nous n'avons pas de déplacement suivant θ [135].

Nous utilisons les propriétés suivantes [136, 39] :

- la pression à l'interface $r = R_0$ est continue entre le cœur et la coque et est notée P_0 ;
- la pression en dehors du cylindre externe est considérée nulle pour les calculs (nous négligeons l'effet des ligands de surface) ;
- la croissance de la coque est épitaxiale, c'est à dire que le cœur et la coque vont être déformés de façon continue, sans apparition de dislocation. Cette condition impose la relation suivante :

$$u_r^{CdSe}(R_0) - u_r^{CdS}(R_0) = \varepsilon \cdot R_0 \quad (\text{III.18})$$

où $\varepsilon = \frac{(a_{CdSe} - a_{CdS})}{a_{CdSe}} \approx 3,8 \%$ correspond à la différence relative des paramètres de maille du cœur et de la coque.

Il est alors possible d'écrire les différentes constantes A_i , B_i et e_i du matériau i , en utilisant les relations précédentes [135] :

$$A_{CdSe} = -\frac{P_0}{2 \cdot (\lambda_{CdSe} + \mu_{CdSe})} \cdot \left(1 + \frac{\lambda_{CdSe}^2}{\mu_{CdSe} \cdot (3 \cdot \lambda_{CdSe} + 2 \cdot \mu_{CdSe})} \right) \quad (\text{III.19})$$

$$B_{CdSe} = 0 \quad (\text{III.20})$$

$$e_{CdSe} = \frac{\lambda_{CdSe} \cdot P_0}{\mu_{CdSe} \cdot (3 \cdot \lambda_{CdSe} + 2 \cdot \mu_{CdSe})} \quad (\text{III.21})$$

et

$$A_{CdS} = \frac{P_0}{2 \cdot (\lambda_{CdS} + \mu_{CdS}) \cdot (\alpha^2 - 1)} \cdot \left(1 + \frac{\lambda_{CdS}^2}{\mu_{CdS} \cdot (3 \cdot \lambda_{CdS} + 2 \cdot \mu_{CdS})} \right) \quad (\text{III.22})$$

$$B_{CdS} = \frac{P_0 \cdot R_S^2}{2 \cdot \mu_{CdS} \cdot (\alpha^2 - 1)} \quad (\text{III.23})$$

$$e_{CdS} = \frac{-\lambda_{CdS} \cdot P_0}{\mu_{CdS} \cdot (3 \cdot \lambda_{CdS} + 2 \cdot \mu_{CdS}) \cdot (\alpha^2 - 1)} \quad (\text{III.24})$$

en notant α , le rapport du rayon de la coquille par celui du cœur : $\alpha = R_S/R_0$; λ_i et μ_i sont les paramètres de Lamé des matériaux.

Nous utiliserons par simplification uniquement les paramètres du cœur de CdSe (environ 2 % d'erreur sur λ et 30 % sur μ), ce qui n'aura que peu d'effet sur l'estimation des contraintes. Ces derniers peuvent être écrits en fonction du module de Young de CdSe $E = 53$ GPa et de son coefficient de Poisson $\nu = 0,37$:

$$\lambda_{CdSe} = \frac{\nu_{CdSe} \cdot E_{CdSe}}{(1 - 2 \cdot \nu_{CdSe}) \cdot (1 + \nu_{CdSe})} \quad (\text{III.25})$$

$$\lambda_{CdSe} = 55,05 \text{ GPa}$$

$$\mu_{CdSe} = \frac{E_{CdSe}}{2 \cdot (1 + \nu_{CdSe})} \quad (\text{III.26})$$

$$\mu_{CdSe} = 19,34 \text{ GPa}$$

A l'aide de la relation III.18, nous pouvons écrire la pression P_0 à l'interface entre le cœur et la coque, en fonction des paramètres λ_{CdSe} , μ_{CdSe} , ε et du rapport α :

$$P_0 = \frac{-2 \cdot \varepsilon \cdot (\lambda + \mu) \cdot \mu}{\mu - \frac{\lambda^2}{(3 \cdot \lambda + 2 \cdot \mu)} + \frac{1}{(\alpha^2 - 1)} \cdot \left(\mu + \frac{\lambda^2}{(3 \cdot \lambda + 2 \cdot \mu)} \right) + \frac{\alpha^2}{(\alpha^2 - 1)} \cdot (\lambda + \mu)} \quad (\text{III.27})$$

Nous pouvons alors en déduire les contraintes ε_{rr} et ε_{zz} (supposées homogènes dans tout le cœur) :

$$\varepsilon_{rr} = \frac{\partial u_r}{\partial r} = A_{\text{cœur}} \quad (\text{III.28})$$

$$\varepsilon_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z} = e_{\text{cœur}} \quad (\text{III.29})$$

Celles-ci sont négatives s'il s'agit d'une compression et positives pour une dilatation. A partir de ces contraintes, nous pouvons déterminer la séparation en énergie des excitons HX et LX, en fonction de la quantité de coque déposée dans le plan (a, b) du cristal.

Nous noterons qu'il est possible de passer des coordonnées cylindriques aux coordonnées cartésiennes (ou réciproquement) pour les contraintes diagonales grâce à la propriété d'invariance de la trace :

$$\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz} = \varepsilon_{rr} + \varepsilon_{\theta\theta} + \varepsilon_{zz} \quad (\text{III.30})$$

et comme dans notre cas $\varepsilon_{\theta\theta} = 0$, nous obtenons $\varepsilon_{rr} = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}$.

III.6.4 Conclusion sur le rôle de la pression anisotrope

III.6.4.1 Calcul des contraintes

En utilisant les potentiels de déformation du CdSe, $D_3 = -2,94 \text{ eV}$ et $D_4 = 1,47 \text{ eV}$ [58], nous avons calculé pour chaque rapport $\alpha = R_S/R_0$, l'évolution théorique des contraintes ε_{zz} et ε_{rr} dans le cœur (figure III.20). Alors que dans ce modèle la croissance de CdS a lieu dans le plan (a, b) du cristal, autour des cœurs de CdSe, le signe des contraintes diagonales montre que le cœur subit une compression suivant l'axe c du cristal ($\varepsilon_{zz} < 0$) et une dilatation dans les directions radiales ($\varepsilon_{rr} > 0$, visible en GPA dans le plan (a, b) figure III.15 avec une déformation relative mesurée supérieure à 4 %). En effet, la compression

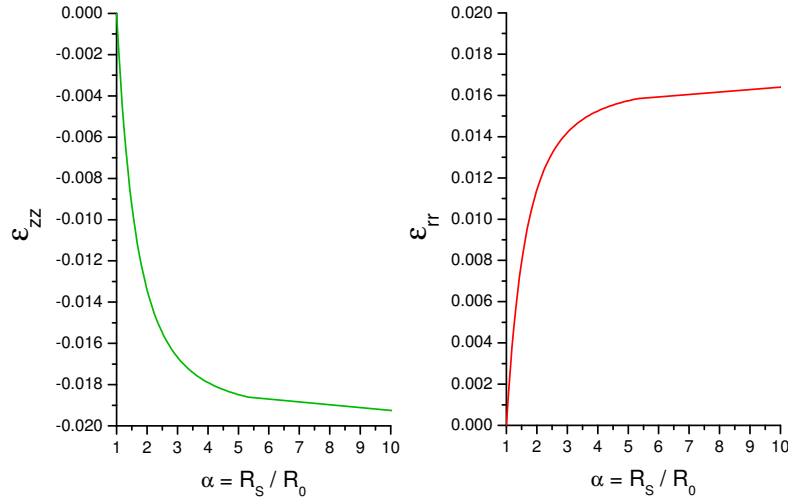


FIGURE III.20 – Évolution des contraintes diagonales ϵ_{zz} et ϵ_{rr} en fonction de la quantité de coque déposée dans le plan (a, b) du cristal. Une contrainte négative correspond à une compression du cœur alors qu’une contrainte positive correspond à une dilatation.

du CdSe se fait suivant le plan parallèle à l’interface cœur/coque où le CdS est déposé (voir schéma figure III.21, [1]).

III.6.4.2 Résultats expérimentaux

Expérimentalement nous attendons une évolution similaire du dédoublement LX-HX, concernant son signe et l’ordre de grandeur de sa valeur, dans le cas d’un cœur sphérique dans une coque cylindrique qui correspond mieux à notre configuration. La valeur de la dilatation mesurée en GPA dans le plan (a, b) du cristal est cohérente par rapport au modèle utilisé. Par contre, la croissance de CdS en épaisseur suivant l’axe c de nos nanocristaux à coque plate devrait réduire le dédoublement car la pression exercée sur le cœur devient un peu plus isotrope. Les résultats expérimentaux du dédoublement LX-HX en fonction de la quantité de coque de CdS déposée dans le plan (a, b) avec le protocole P, sont présentés figure III.22 (ronds bleus) avec la courbe théorique du modèle utilisé (en noir).

Pour évaluer le dédoublement LX-HX, nous avons ajusté les spectres d’excitation par des Gaussiennes : deux pour la transition $1S_{3/2} - 1S_e$ (LX et HX), une pour $2S_{3/2} - 1S_e$ et une ou deux pour les hautes énergies avec les contributions de CdS et CdSe. Nous imposons

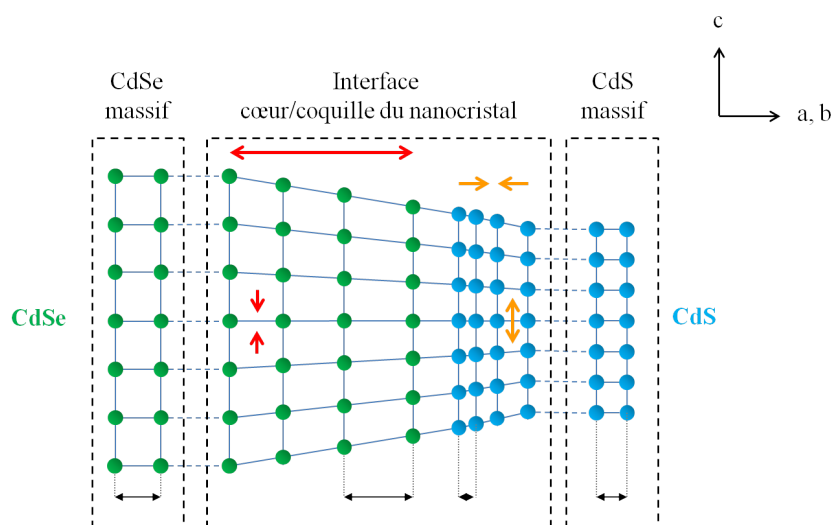


FIGURE III.21 – Schéma d'une interface CdSe/CdS (croissance épitaxiée). La différence de paramètre de maille des deux matériaux induit une compression du cœur de CdSe suivant c (flèche rouge vers l'intérieur) et une dilatation suivant les directions perpendiculaires (flèche rouge vers l'extérieur). Les mailles cristalline du CdSe et du CdS massifs (sans déformation) sont schématisées à gauche et à droite de l'interface pour comparaison.

une largeur à mi-hauteur de l'ordre de celle de l'émission pour les trois transitions de plus basse énergie (les deux transitions permises dans LX n'étant écartées que de quelques milli-électronvolts, elles ne doivent sensiblement pas élargir le pic correspondant). Il est possible de fixer le poids relatif des transitions LX et HX à 1 (limite pour une interaction d'échange électron-trou nulle, voir chapitre II, équations II.54-II.55) sans changer sensiblement le décalage LX-HX : l'erreur sur le dédoublement obtenu reste très faible, inférieur à 2 meV. Par contre, l'erreur sur le ratio $\alpha = R_s/R_0$ est assez important (voir figure III.22). Ce dernier correspond à la distribution en tailles latérales mesurée au MET ou à une erreur estimée dans le cas des plus petits échantillons où la taille exacte est difficile à déterminer.

Tout comme le modèle théorique, le dédoublement LX-HX augmente très rapidement pour les échantillons de faible épaisseur de coque. Cependant, il est difficile d'évaluer précisément cette augmentation à cause des problèmes de détermination du rapport de la taille de l'hétéro-structure sur celle du cœur (α) pour les faibles épaisseurs latérales de coque et la difficulté d'ajuster le pic élargi par deux Gaussiennes (LX et HX). Il semble néanmoins que le dédoublement soit plus rapide que celui prédit théoriquement. Ceci

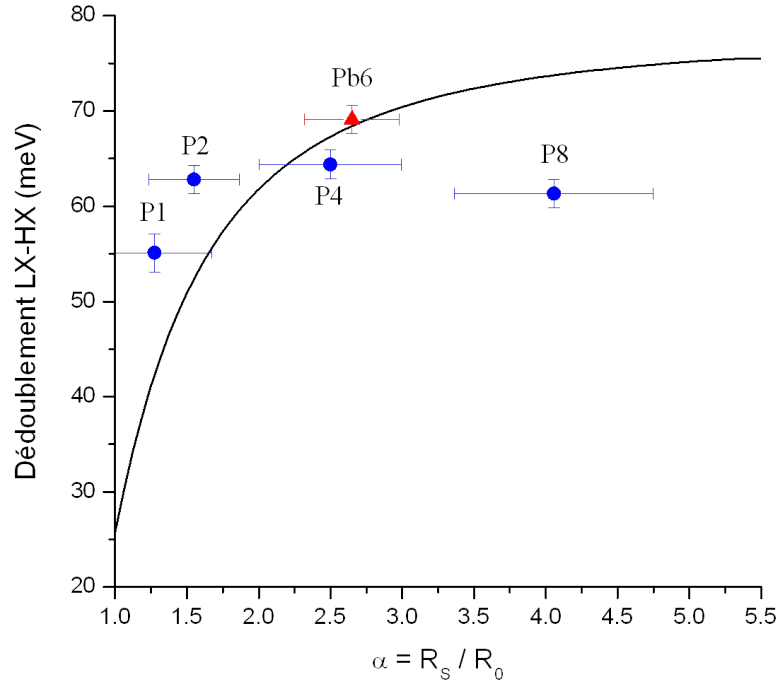


FIGURE III.22 – Évolution du dédoublement des excitons trou lourd-trou léger durant la croissance de coque anisotrope suivant le protocole *P* (en bleu) et *Pb* (en rouge). La courbe théorique correspondant au modèle d'un cylindre contraint dans un cylindre est présentée en noir.

pourrait être expliqué par la différence de géométrie entre notre système cœur/coque qui présente un cœur sphérique et le modèle qui correspond à un cœur cylindrique. La valeur du dédoublement sature assez rapidement après quelques couches de CdS déposées. Avec le modèle théorique, le décalage maximum prédit est de ~ 78 meV. Pour les échantillons obtenus avec la croissance de coque par le protocole *P*, nous obtenons un maximum de 64 meV pour un équivalent de quatre couches de CdS et qui diminue très légèrement pour les plus grandes épaisseurs de coque (60 meV pour l'échantillon *P8*). Nous avons attribué cette différence majoritairement à la croissance de CdS suivant les facettes (001) et/ou (00 $\bar{1}$), qui réduit l'asymétrie de la pression exercée par le CdS sur le cœur (voir figure III.13). En effet, nous pouvons remarquer que pour l'échantillon *Pb6* qui présente bien moins de CdS suivant l'épaisseur (environ une monocouche de CdS de chaque côté, voir figure III.13), le décalage LX-HX est de 69 meV et donc plus proche de la valeur théorique (voir figure III.22). La coquille de cet échantillon ayant été synthétisée en un temps plus long que pour celle de l'échantillon *P8*, il semble que l'effet du gradient formé à l'interface ait un effet moindre sur la pression que la croissance de CdS suivant l'axe

c. L'ordre de grandeur du dédoublement trou lourd-trou léger est en bon accord avec le modèle théorique utilisé même si le système cœur/coque plate présente une géométrie un peu différente.

III.6.4.3 Augmentation de la pression avec une coquille de ZnS

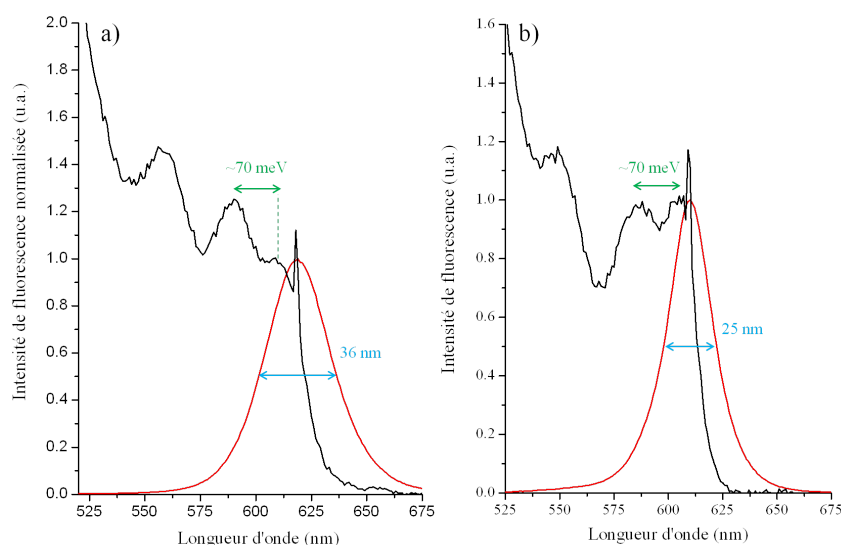


FIGURE III.23 — Spectres d'excitation (noir) et d'émission (rouge) a) de nanocristaux CdSe/CdS/ZnS avec 4 couches de CdS déposées avec le protocole P puis 2 couches de ZnS et b) de nanocristaux CdSe/CdZnS avec gradient d'alliage. Le pic étroit sur les spectres d'excitation correspond à du signal diffusé à la longueur d'onde d'émission.

Afin de vérifier le rôle de la pression sur ce dédoublement, nous avons choisi de faire croître une coque en augmentant la différence de paramètres de maille entre les matériaux du cœur et de la coque, tout en essayant de garder la même structure anisotrope. Nous avons alors choisi de déposer autour des nanocristaux CdSe/CdS à coque plate, quelques couches de sulfure de zinc, qui possède environ 12 % de différences de paramètre de maille avec CdSe. Nous avons donc repris le protocole P en ajoutant, à la suite de 4 couches de CdS, 2 couches de ZnS déposées avec du zinc oléate et du soufre dissous dans l'octadécène (voir annexe I). Sur le spectre d'excitation figure III.23-a, nous pouvons voir que le dédoublement augmente jusqu'à ~70 meV après la déposition du ZnS. Malheureusement, celui-ci est accompagné d'un élargissement important de la largeur à mi-hauteur des transitions ainsi que de l'émission (jusqu'à 36 nm). Afin de réduire cet

élargissement dû à l'inhomogénéité de la croissance, nous avons préféré augmenter plus doucement la différence de paramètres de maille (voir chapitre I, section I.3). Nous avons pour cela utilisé un pseudo gradient d'alliage : cette fois ci, après 2 équivalents de monocouches de CdS déposées avec le protocole *P*, nous incorporons progressivement du zinc dans la coque avec, en ratios de précurseurs Cd :Zn, deux couches à 2 :1, deux couches à 1 :1 puis enfin deux couches à 1 :2 (voir synthèse annexe I). Le dédoublement obtenu est alors de 70 meV alors que la largeur à mi-hauteur de l'émission reste à 25 nm (figure III.23-b). L'augmentation du dédoublement du premier exciton avec l'incorporation de zinc confirme le rôle de la pression dans cet effet. Malheureusement, une analyse au cryo-MET montre que les nanocristaux obtenus ne conservent pas leur forme oblate (figure III.24) même si spectralement nous nous attendons à une asymétrie de forme encore plus présente.

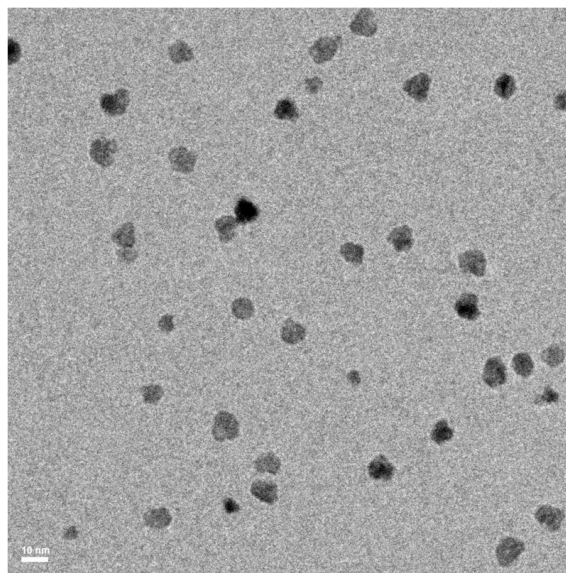


FIGURE III.24 – Image cryo-MET de nanocristaux CdSe/CdZnS synthétisés avec le protocole *P* en augmentant les proportions Zn/Cd toutes les deux monocouches déposées.

III.7 Vérification du modèle : mesures de polarisation à l'excitation et à l'émission

III.7.1 Niveau émissif unique

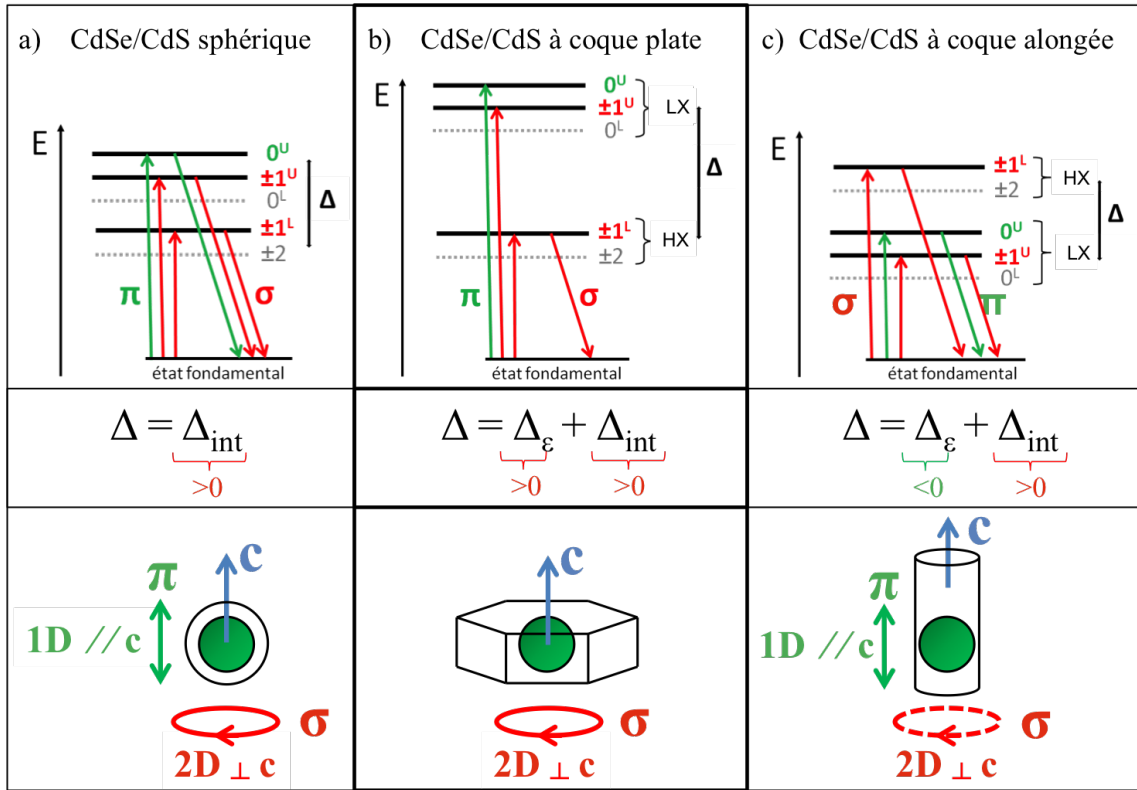


FIGURE III.25 – Schéma de l'évolution de la structure fine du premier exciton en fonction de la forme de la coquille (système CdSe/CdS) : a) coquille sphérique, b) coquille oblate (aplatie), c) coquille prolata (allongée). La polarisation des nanocristaux correspondants dépend de la valeur et du signe du terme d'anisotropie total (Δ), et est définie par rapport aux axes du cristal.

Contrairement aux nanocristaux de CdSe/CdS sphériques ou à cœur sphérique et coque allongée, où la levée de dégénérescence des niveaux dans la structure fine est de l'ordre d'une vingtaine de milli-électronvolts, le dédoublement trou lourd-trou léger est bien plus grand que l'énergie thermique à température ambiante dans le cas du système CdSe/CdS à coque plate (jusqu'à presque 3 fois plus). D'après la statistique de Maxwell-Boltzmann, seuls les états $\pm 1^L$ et ± 2 se retrouvent alors peuplés (équation II.56 chapitre II, relaxation très rapide pour les niveaux au-dessus en énergie, de l'ordre de la picoseconde

[27, 28, 29]). La force d'oscillateur des transitions à partir des niveaux ± 2 étant négligeable (voir chapitre II), les niveaux $\pm 1^L$ sont les seuls à participer à l'émission à température ambiante. Par conséquent, l'émission devrait être polarisée dans le plan (a, b) du cristal (polarisation 2D, voir figure III.25-b et section II.2).

Pour tester la validité de ce modèle et confirmer l'identification des différents niveaux d'énergie dans la structure fine, nous avons d'une part vérifié que l'émission de ces nouveaux nanocristaux cœur/coque est bien polarisée dans un plan (2D) et d'autre part que les différentes transitions correspondantes au trou lourd et au trou léger présentent la polarisation attendue (1D *versus* 2D) et correctement définie par rapport au cristal (parallèle à c ou dans le plan perpendiculaire).

III.7.2 Mesure de polarisation de nanocristaux individuels

III.7.2.1 Principe de mesure

Il est possible de connaître la nature de la polarisation d'un dipôle d'émission, c'est à dire s'il présente un caractère unidimensionnel ou bidimensionnel, en mesurant son degré de polarisation p (voir équation III.31), en particulier quand l'orientation de l'émetteur est connue (en général c'est plutôt l'orientation que l'on détermine à partir de p , [137, 138, 139]).

$$p = \frac{I_x}{I_x + I_y} \quad (\text{III.31})$$

avec I_x et I_y , les composantes de l'intensité d'émission polarisées suivant les axes perpendiculaires x et y , respectivement.

Dans le cas d'une orientation de l'émetteur non connue, il est également possible de déterminer la nature de sa polarisation en faisant une statistique sur un ensemble de ces émetteurs orientés de façon aléatoire. En effet, malgré le moyennage des orientations observées, l'histogramme des degrés de polarisation d'un émetteur 1D est très différent de celui d'un émetteur 2D (voir calculs au chapitre suivant et figure III.29).

Pour obtenir des mesures sur un ensemble de nanocristaux, nous avons utilisé la microscopie plein champ. Les nanocristaux individuels (faible concentration) sont observés dans

un film épais de polymère (entre 200 nm et 1 μm) afin d'obtenir des orientations isotropes. Leur fluorescence est détectée avec un microscope inversé sur lequel est monté un objectif à huile de grande ouverture numérique (100x, ON 1,4). L'émission est ensuite séparée en deux composantes suivant des polarisations perpendiculaires x et y (voir figure III.26).

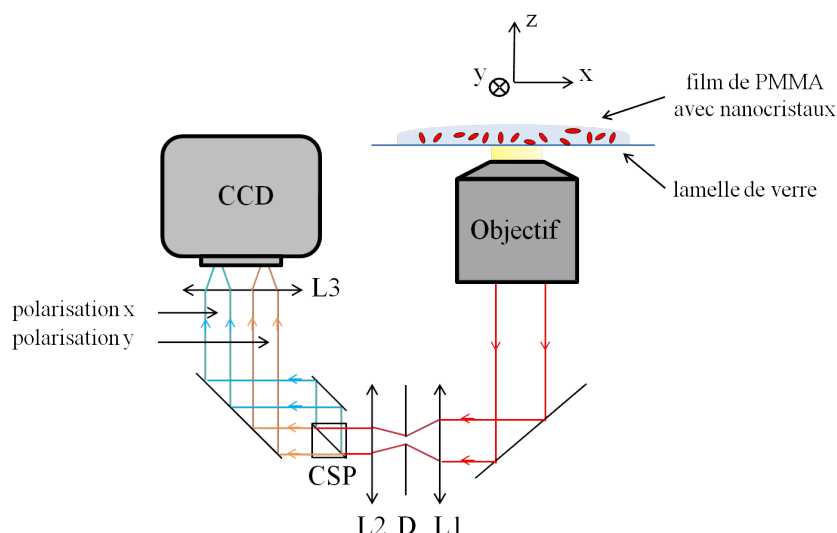


FIGURE III.26 – Schéma du montage pour la mesure de degré de polarisation sur nanocristaux individuels. Le cube séparateur de polarisation (CSP) permet de détecter simultanément les intensités I_x et I_y . La zone de mesure est limitée grâce à un diaphragme (D).

L'excitation a été choisie à haute énergie, à (450 ± 25) nm. L'intensité de fluorescence des nanocristaux polarisée suivant x et y est séparée à l'aide d'un cube polariseur et les deux composantes sont enregistrées simultanément à l'aide d'une caméra CCD. Les intensités résultantes I_x et I_y , sont enregistrées sous forme de film sur deux zones différentes de l'image. Une image typique d'un instant t est présentée figure III.27. Nous pouvons y voir clairement des différences d'intensité entre la polarisation suivant x et y de l'émission d'un même nanocristal. Deux traces d'intensité correspondant à deux orientations différentes sont présentées figure III.29 pour exemple. Les fluctuations d'intensité (clignotement, voir partie I.1.4 chapitre I) correspondant aux deux polarisations sont corrélées, ce qui montre que la détection est bien simultanée et que la mesure se fait sur un même nanocristal. Sur plus de 300 nanocristaux, les intensités I_x et I_y , moyennées sur le temps (quelques minutes) et corrigées par le bruit de fond, sont comparées pour obtenir un histogramme, révélant la fréquence des degrés de polarisation mesurés (figure III.29).

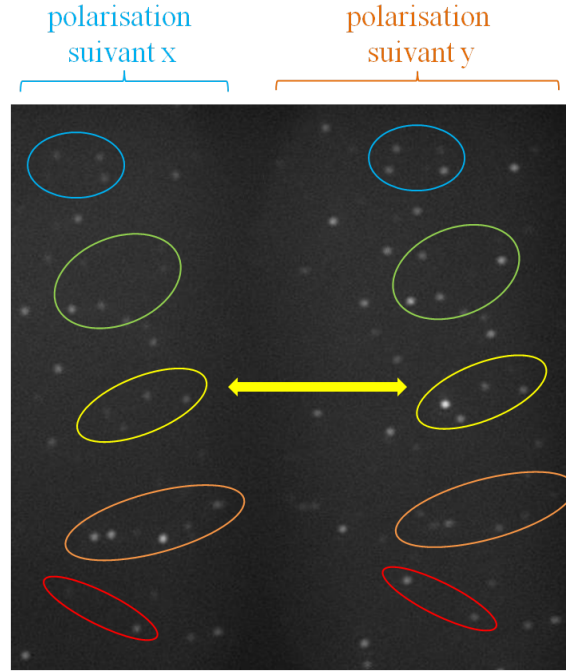


FIGURE III.27 – Image au microscope optique des nanocristaux à un instant t . La partie de gauche correspond à une détection avec une polarisation suivant l'axe x , la partie de droite correspond à celle suivant l'axe y (l'axe z étant l'axe de l'objectif). Les zones en couleur sont une aide visuelle pour montrer les différences d'intensités I_x et I_y des nanocristaux sur une même zone.

III.7.2.2 Calculs théoriques et résultats expérimentaux

Pour connaître la nature de la polarisation de l'émission des nanocristaux CdSe/CdS à coque plate, nous avons comparé l'histogramme des degrés de polarisation obtenus avec les histogrammes théoriques d'un émetteur 1D, 2D et isotrope (3D). Pour obtenir l'intensité de fluorescence polarisée suivant l'axe x ou y , il suffit de calculer le carré de la projection du champ électrique sur cet axe.

Pour un émetteur 1D, les intensités I_x et I_y mesurées dépendent de l'orientation de l'émetteur par rapport à la direction z de l'objectif du microscope et aux axes x et y du plan de l'image (figure III.28-a). En notant $\theta \in [0; 2\pi]$, l'angle entre le dipôle d'émission et l'axe z , et $\phi \in [0; \pi]$, l'angle entre la projection du dipôle sur le plan (x, y) et l'axe x , on peut écrire :

$$I_x^{1D} = A \cdot \cos^2(\phi) \cdot [1 - \cos^2(\theta)] \quad (\text{III.32})$$

et

$$I_y^{1D} = A. \sin^2(\phi) \cdot [1 - \cos^2(\theta)] \quad (\text{III.33})$$

avec A , une constante.

Le degré de polarisation $p^{1D} = \frac{I_x^{1D}}{I_x^{1D} + I_y^{1D}} = \cos^2(\phi)$, ne dépendant que de ϕ , il est facile d'obtenir la fréquence de ses valeurs, dans le cas d'une orientation aléatoire des dipôles. L'histogramme correspondant est tracé en vert figure III.29.

Dans le cas d'un émetteur ayant une polarisation bidimensionnelle cette fois, nous pouvons écrire avec l'aide du schéma figure III.28-b :

$$I_x^{2D} = A. [\sin^2(\phi) + \cos^2(\phi) \cdot \cos^2(\theta)] \quad (\text{III.34})$$

et

$$I_y^{2D} = A. [\cos^2(\phi) + \sin^2(\phi) \cdot \cos^2(\theta)] \quad (\text{III.35})$$

Cette fois-ci le degré de polarisation $p^{2D} = \frac{\sin^2(\phi) + \cos^2(\phi) \cdot \cos^2(\theta)}{1 + \cos^2(\theta)}$ dépend à la fois de ϕ et de θ , mais en faisant un tableau de toutes les valeurs possibles, nous pouvons retrouver la fréquence de chaque valeur (figure III.29, courbe rouge).

Enfin dans le cas d'un émetteur isotrope en polarisation, quelque soit son orientation $I_x^{3D} = I_y^{3D}$ et donc $p^{3D} = 1/2$.

a) Dipôle linéaire (1D)	b) Dipôle dégénéré (2D)
$p^{1D} = \cos^2(\phi)$	$p^{2D} = \frac{\sin^2(\phi) + \cos^2(\phi) \cdot \cos^2(\theta)}{1 + \cos^2(\theta)}$

FIGURE III.28 – Schéma de la projection des coordonnées utilisées pour un dipôle linéaire et un dégénéré. Le degré de polarisation correspondant est indiqué dans les deux cas.

Si nous comparons l'histogramme expérimental obtenu pour les nanocristaux à coque plate avec les histogrammes théoriques (figure III.29), il est clair que la polarisation de ces objets n'est pas unidimensionnelle. En effet, si c'était le cas l'histogramme devrait présenter plus de valeurs proches de 0 ou de 1, comme le montre la courbe verte et moins vers $1/2$. La polarisation n'est pas isotrope non plus au vu de l'étalement de l'histogramme par rapport aux valeurs à 0,5. Il est cependant difficile avec ces résultats de connaître à quel point l'émission de ces nanocristaux anisotropes est polarisée. Une petite déviation par rapport à la courbe rouge (émetteur 2D) peut provenir du fait que l'échantillon analysé (P4) ne présente un dédoublement LX-HX que de 64 meV. Théoriquement, en utilisant les hypothèses sur les forces d'oscillateur (équations II.54-II.55 et II.56), l'émission de cet échantillon devrait être polarisée à plus de 95 % (97 % en prenant en compte l'effet de forme détaillé après, équation III.56).

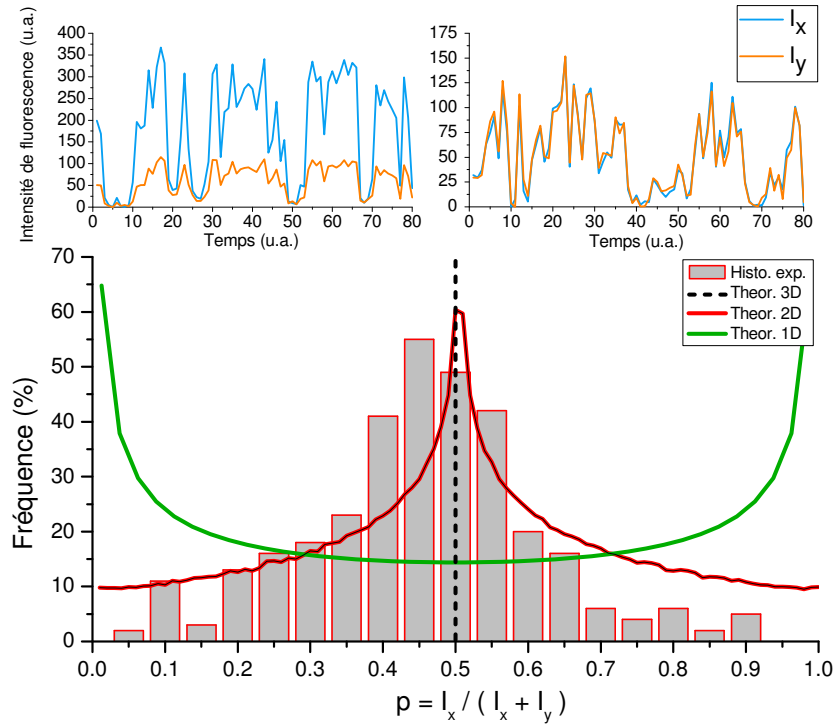


FIGURE III.29 – En haut : traces d'intensité de fluorescence polarisée suivant x (courbes vertes) et suivant y (courbes rouges) d'un nanocristal individuel (mesure toute les 200 ms). Les courbes de gauche et de droite correspondent à deux orientations différentes de nanocristal. En bas : histogramme des degrés de polarisation mesurés (en gris) avec les courbes théoriques calculées pour un dipôle d'émission linéaire (1D), dégénéré 2D et 3D (isotrope).

Afin de connaître plus précisément le taux de polarisation à deux dimensions de ces nanocristaux à coque plate, il est possible d'utiliser leur propriété d'orientation spontanée (voir section III.8). C'est la technique utilisée dans le groupe de Jean-Pierre Hermier au GEMac à Versailles et qui consiste à vérifier que l'intensité de fluorescence de ces nanocristaux déposés avec leur axe cristallin c perpendiculaire au substrat (soit parallèle à l'axe z du microscope) est constante quelque soit l'orientation d'un analyseur placé dans le plan (x, y) (données non montrées ici).

Dans la section III.8, nous verrons qu'il est également possible de confirmer la nature 2D de la polarisation de ces émetteurs en mesurant leur diagramme de rayonnement.

III.7.3 Spectres d'anisotropie

Après avoir caractérisé la polarisation de l'émission des nanocristaux CdSe/CdS à coque plate, nous avons cherché à analyser la polarisation des transitions à l'excitation dans la structure fine du premier exciton, afin de vérifier notre modèle de niveaux d'énergie présenté figure III.25-b. Nous utiliserons pour cela la technique d'anisotropie de fluorescence.

III.7.3.1 Principe de la mesure

Le principe et la mesure d'anisotropie sont particulièrement bien décrits et détaillés dans un ouvrage intitulé "Principles of Fluorescence Spectroscopy" de J. R. Lacowicz [140]. Cette mesure est basée sur le principe que les particules fluorescentes (fluorophores organiques, nanocristaux...) ont des dipôles d'excitation et d'émission bien définis par rapport à leurs axes de symétrie. Ainsi, même pour une solution de particules présentant des orientations aléatoires, il est possible de mesurer une polarisation de leur émission si ces dernières sont excitées en lumière polarisée. En effet, les particules ayant un dipôle d'excitation colinéaire au champ électrique excitateur seront préférentiellement excitées et vont pouvoir émettre par la suite [140]. L'émission résultant de ces particules photo-sélectionnées sera alors elle aussi polarisée. Le facteur d'anisotropie R (voir formule III.36) permet de connaître, grâce à son signe et sa valeur, d'une part la nature de la polarisation d'un émetteur (1D, 2D ou isotrope) et d'autre part l'angle entre les dipôles d'excitation et d'émission.

$$R = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad (\text{III.36})$$

avec I_{\parallel} , l'intensité de fluorescence polarisée parallèlement à l'excitation et I_{\perp} , l'intensité polarisée perpendiculairement.

Dans le cas des nanocristaux de semi-conducteur wurtzite, nous avons vu que les dipôles de transition étaient soit linéaires suivant l'axe c de la structure wurtzite (transitions π) soit bidimensionnels dans le plan perpendiculaire (a, b) (transitions σ) (voir chapitre II et figure III.25). En mesurant le spectre d'anisotropie de nanocristaux à coque plate, c'est à dire R en fonction de la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon, nous pouvons sonder les niveaux de la structure fine par la polarisation de l'excitation par rapport à celle de l'émission, notamment au niveau des transitions “trou léger” LX.

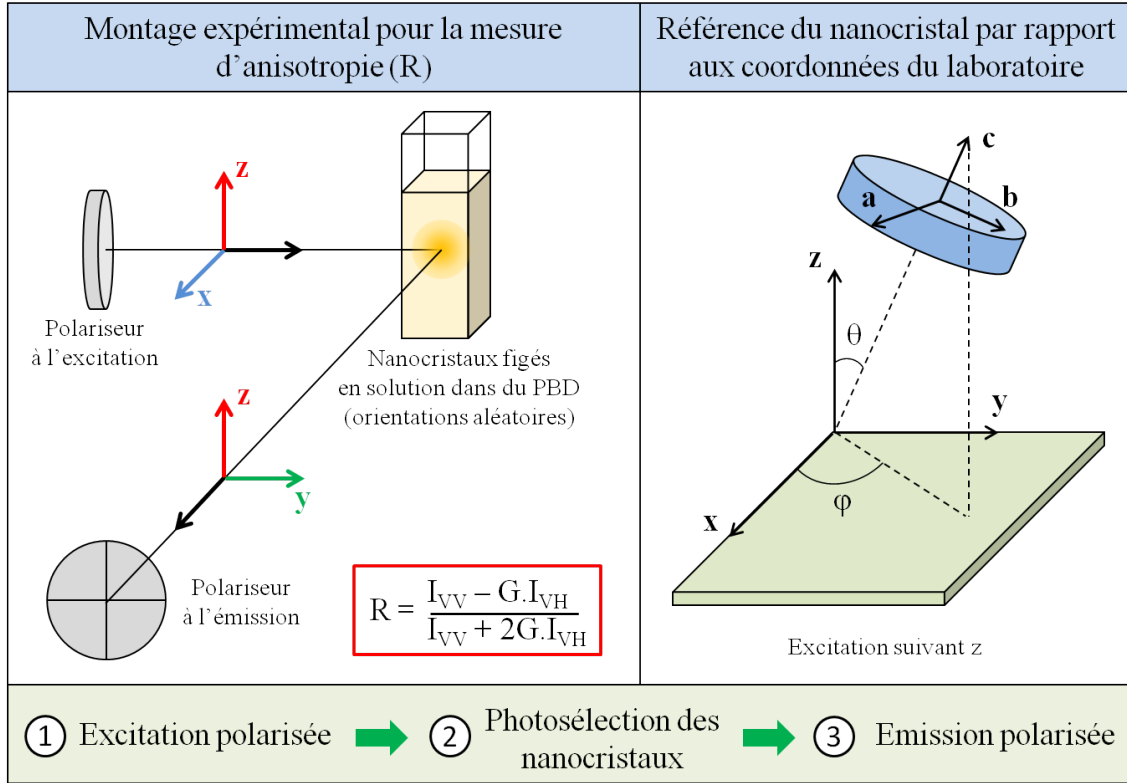


FIGURE III.30 – A gauche, schéma du montage d'anisotropie avec une excitation polarisée verticalement (suivant z) et une émission polarisée parallèlement (pour I_{\parallel}) ou perpendiculairement suivant y (pour I_{\perp}). A droite, schéma des coordonnées du cristal par rapport à la référence du laboratoire.

Expérimentalement, nous avons utilisé pour la mesure d'anisotropie un spectrophotomètre avec un montage en L (détection perpendiculaire à l'excitation), en utilisant un jeu de deux polariseurs, un à l'excitation, l'autre à l'émission (voir schéma figure III.30). Les intensités correspondant à une polarisation parallèle à l'excitation et perpendiculaire sont mesurées l'une après l'autre. En l'absence de différence d'intensité introduite par l'instrumentation, le facteur d'anisotropie R peut être déterminé en mesurant la fluorescence en excitant uniquement avec une polarisation verticale (V) et en détectant avec une polarisation parallèle (V) puis perpendiculaire (à l'horizontal, H), afin d'obtenir les intensités I_{VV} et I_{VH} , respectivement. Cependant, les optiques correspondant aux deux polarisations à la détection n'étant pas identiques, il est nécessaire d'introduire le facteur correcteur $G = I_{HV}/I_{HH}$ pour obtenir l'anisotropie intrinsèque à l'échantillon [140]. En effet, les intensités I_{HV} et I_{HH} , mesurées avec une excitation polarisée horizontalement sont toutes les deux dans une configuration perpendiculaire à l'excitation. En principe les intensités I_{HV} et I_{HH} ne dépendent pas de la longueur d'onde d'excitation. Le facteur d'anisotropie peut alors être réécrit avec les quatre combinaisons de polariseurs de la façon suivante [140] :

$$R = \frac{I_{VV} - G.I_{VH}}{I_{VV} + 2G.I_{VH}} \quad (\text{III.37})$$

Plusieurs facteurs peuvent induire une dépolarisation partielle, réduisant $|R|$, ou complète, avec facteur d'anisotropie proche de 0. Par exemple, si les particules excitées préférentiellement voient leur orientation dans l'espace modifiée de façon aléatoire avant qu'elles ne réémettent, la polarisation de l'émission peut alors être perdue. Pour ce type de mesure, il est donc nécessaire que le temps typique de diffusion rotationnelle des particules en solution soit grand devant leur temps de vie de fluorescence. Il est possible de bloquer la rotation des particules en les "figeant" dans une solution (pour avoir toutes les orientations), par exemple en utilisant des solvants très visqueux. D'autres facteurs possibles de dépolarisation peuvent faire intervenir un transfert d'énergie entre particules espacées d'une distance r (processus en $1/r^6$) ou la réabsorption d'un photon émis par une particule proche (en $1/r^2$). Dans les deux cas nous pouvons négliger cet effet en augmentant la distance inter-particules, en travaillant à faible concentration.

III.7.3.2 Calcul théoriques

Facteur d'anisotropie des nanocristaux CdSe/CdS à coque plate

Dans cette partie, nous détaillons le calcul théorique de l'anisotropie d'un émetteur à deux dimensions, dans le cas particulier des nanocristaux à coque plate. L'anisotropie d'un émetteur linéaire (1D) est particulièrement bien connue et détaillée dans la littérature. Dans le cas où l'orientation de ces émetteurs 1D est aléatoire, la valeur de R est supposée varier entre $-0,2$ (dipôle d'excitation perpendiculaire à celui de l'émission) et $+0,4$ (dipôles d'excitation et d'émission parallèles) [140].

Pour les nanocristaux à coque plate ayant une émission polarisée à 2D, nous avons utilisé la même démarche que celle utilisée pour les émetteurs 1D afin de réécrire les intensités I_{\parallel} et I_{\perp} : En choisissant (x, y, z) les coordonnées du laboratoire avec une excitation polarisée verticalement suivant z et (a, b, c) les axes de la structure cristalline wurtzite, nous pouvons définir θ , l'angle entre les axes z et c , et φ , l'angle entre la projection de l'axe c sur le plan (x, y) et l'axe x (voir figure III.30).

projections au carré	plan (a, b)	axe c
Excitation suivant z	$p_{\perp} \cdot f_{\perp} \cdot \sin^2(\theta)$	$p_{\parallel} \cdot f_{\parallel} \cdot \cos^2(\theta)$
Émission suivant z	$p_1 \cdot t_1 \cdot f_{\perp} \cdot \sin^2(\theta)$	$p_0 \cdot t_0 \cdot f_{\parallel} \cdot \cos^2(\theta)$
Émission suivant y	$p_1 \cdot t_1 \cdot f_{\perp} \cdot [1 - \sin^2(\theta) \cdot \sin^2(\varphi)]$	$p_0 \cdot t_0 \cdot f_{\parallel} \cdot [\sin^2(\theta) \cdot \sin^2(\varphi)]$

TABLE III.2 – Dépendances angulaires des transitions à l'excitation et à l'émission.

L'intensité détectée étant proportionnelle au produit du carré de la projection du champ exciteur sur le nanocristal par le carré du champ émissif sur le polariseur à la détection, nous pouvons écrire à l'aide du tableau III.2 l'intensité émise avec une polarisation parallèle à l'excitation (I_{\parallel}) et l'intensité émise avec une polarisation perpendiculaire (I_{\perp}) :

$$I_{\parallel} \propto \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [p_{\perp} \cdot f_{\perp} \cdot \sin^2(\theta) + p_{\parallel} \cdot f_{\parallel} \cdot \cos^2(\theta)] [f_{\perp} \cdot p_1 \cdot t_1 \cdot \sin^2(\theta) + f_{\parallel} \cdot p_0 \cdot t_0 \cdot \cos^2(\theta)] \sin(\theta) \cdot d\theta \cdot d\varphi \quad (\text{III.38})$$

et

$$I_{\perp} \propto \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [p_{\perp} \cdot f_{\perp} \cdot \sin^2(\theta) + p_{\parallel} \cdot f_{\parallel} \cdot \cos^2(\theta)] [f_{\perp} \cdot p_1 \cdot t_1 \cdot [1 - \sin^2(\theta) \cdot \sin^2(\varphi)] + f_{\parallel} \cdot p_0 \cdot t_0 \cdot \sin^2(\theta) \cdot \sin^2(\varphi)] \sin(\theta) \cdot d\theta \cdot d\varphi \quad (\text{III.39})$$

avec :

- p_{\perp} , la probabilité d'exciter une transition avec une polarisation dans le plan (a,b), ce facteur dépend de la longueur d'onde d'excitation (voir plus loin) ;
- p_{\parallel} , la probabilité d'exciter une transition polarisée suivant l'axe c du cristal (dépend de la longueur d'onde d'excitation) ;
- f_{\perp} , facteur diélectrique au carré correspondant à l'exaltation du champ électrique dans le plan (a, b) (dépend de la géométrie moyenne des nanocristaux, calcul détaillé plus loin) ;
- f_{\parallel} , facteur diélectrique au carré correspondant à la réduction du champ électrique pour une polarisation parallèle à c (calcul détaillé plus loin) ;
- p_1 , somme des forces d'oscillateur de l'émission depuis les états $\pm 1^L$ et $\pm 1^U$;
- p_0 , force d'oscillateur de la transition de l'état 0^U au niveau fondamental (pas d'exciton) ;
- t_1 , facteur de Maxwell-Boltzmann correspondant à la population des états $\pm 1^L$ et $\pm 1^U$ à l'équilibre thermodynamique (voir ci-dessous) et
- t_0 , facteur de population de l'état 0^U à l'équilibre thermodynamique.

Nous noterons qu'avec cette notation, $p_{\perp} + p_{\parallel} = 1$, $p_1 + p_0 = 1$ et $t_1 + t_0 = 1$.

Pour des nanocristaux orientés aléatoirement, l'intégration est faite sur l'ensemble de l'espace ($\varphi \in [0; 2\pi]$ et $\theta \in [0; \pi]$). Comme le facteur d'anisotropie ne dépend pas de l'intensité totale de l'échantillon, nous pouvons réécrire I_{\parallel} et I_{\perp} directement en fonction des paramètres p_{\perp} , p_{\parallel} , f_{\perp} , f_{\parallel} , p_1 , p_0 , t_1 et t_0 , pour en déduire $R(\lambda_{exc})$:

$$I_{\parallel} \propto \frac{4\pi}{15} \left[p_1 \cdot t_1 (8p_{\perp} \cdot f_{\perp}^2 + 2p_{\parallel} \cdot f_{\parallel} \cdot f_{\perp}) + p_0 \cdot t_0 (2p_{\perp} \cdot f_{\perp} \cdot f_{\parallel} + 3p_{\parallel} \cdot f_{\parallel}^2) \right] \quad (\text{III.40})$$

$$I_{\perp} \propto \frac{4\pi}{15} \left[p_1 \cdot t_1 (6p_{\perp} \cdot f_{\perp}^2 + 4p_{\parallel} \cdot f_{\parallel} \cdot f_{\perp}) + p_0 \cdot t_0 (4p_{\perp} \cdot f_{\perp} \cdot f_{\parallel} + p_{\parallel} \cdot f_{\parallel}^2) \right] \quad (\text{III.41})$$

alors :

$$R = \frac{2}{5} \cdot \frac{\left[p_1 \cdot t_1 \cdot (p_{\perp} \cdot f_{\perp}^2 - p_{\parallel} \cdot f_{\parallel} \cdot f_{\perp}) + p_0 \cdot t_0 \cdot (-p_{\perp} \cdot f_{\perp} \cdot f_{\parallel} + p_{\parallel} \cdot f_{\parallel}^2) \right]}{\left[p_1 \cdot t_1 (4 \cdot p_{\perp} \cdot f_{\perp}^2 + 2 \cdot p_{\parallel} \cdot f_{\parallel} \cdot f_{\perp}) + p_0 \cdot t_0 (2 \cdot p_{\perp} \cdot f_{\perp} \cdot f_{\parallel} + p_{\parallel} \cdot f_{\parallel}^2) \right]} \quad (\text{III.42})$$

Cas limites : valeurs minimale et maximale du facteur d'anisotropie

Nous pouvons obtenir en particulier la valeur d'anisotropie des nanocristaux à coque plate pour deux cas limites, en négligeant les effets de formes ($f_{\parallel} = f_{\perp}$, voir plus loin dans le texte) et pour une émission polarisée purement à 2D ($p_0 = 0$) (voir figure III.31).

La valeur maximale du facteur d'anisotropie est obtenue quand les dipôles d'excitation et d'émission sont parallèles, dans le plan (a, b) du cristal. Nous avons alors ($p_{\perp} = 1$, $t_1 = 1$) :

$$I_{\parallel} = \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot \int_0^{\pi} \sin^2(\theta) \cdot \sin^2(\theta) \cdot \sin(\theta) \cdot d\theta$$

$$I_{\parallel} = 2\pi \cdot \frac{16}{15} \quad (\text{III.43})$$

et

$$I_{\perp} = \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot \int_0^{\pi} \sin^2(\theta) \cdot [1 - \sin^2(\theta) \cdot \sin^2(\varphi)] \cdot \sin(\theta) \cdot d\theta \cdot d\varphi$$

$$I_{\perp} = 2\pi \cdot \frac{4}{3} - \pi \cdot \frac{16}{15} \quad (\text{III.44})$$

Alors :

$$R_{\max(2D)} = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2 \cdot I_{\perp}} = +0,1 \quad (\text{III.45})$$

La valeur minimale de R pour un dipôle 2D est obtenue quand le dipôle d'excitation est perpendiculaire à celui de l'émission. L'excitation est alors polarisée suivant c et l'émission dans le plan (a, b) . Les intensités I_{\parallel} et I_{\perp} s'écrivent alors ($p_{\parallel} = 1$, $t_1 = 1$) :

$$I_{\parallel} = \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot \int_0^{\pi} \cos^2(\theta) \cdot \sin^2(\theta) \cdot \sin(\theta) \cdot d\theta$$

$$I_{\parallel} = 2\pi \cdot \frac{4}{15} \quad (\text{III.46})$$

et

$$I_{\perp} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \cos^2(\theta) \cdot [1 - \sin^2(\theta) \cdot \sin^2(\varphi)] \cdot \sin(\theta) \cdot d\theta \cdot d\varphi$$

$$I_{\perp} = 2\pi \cdot \frac{2}{3} - \pi \cdot \frac{4}{15} \quad (\text{III.47})$$

Alors :

$$R_{\min(2D)} = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2 \cdot I_{\perp}} = -0,2 \quad (\text{III.48})$$

D'autre part, à haute énergie, où il n'y a pas d'orientation spécifique pour le dipôle d'absorption, le facteur d'anisotropie doit être nul si nous ne prenons pas en compte les effets de forme (décrits plus loin dans cette section) car il n'y a pas de photo-sélection des nanocristaux.

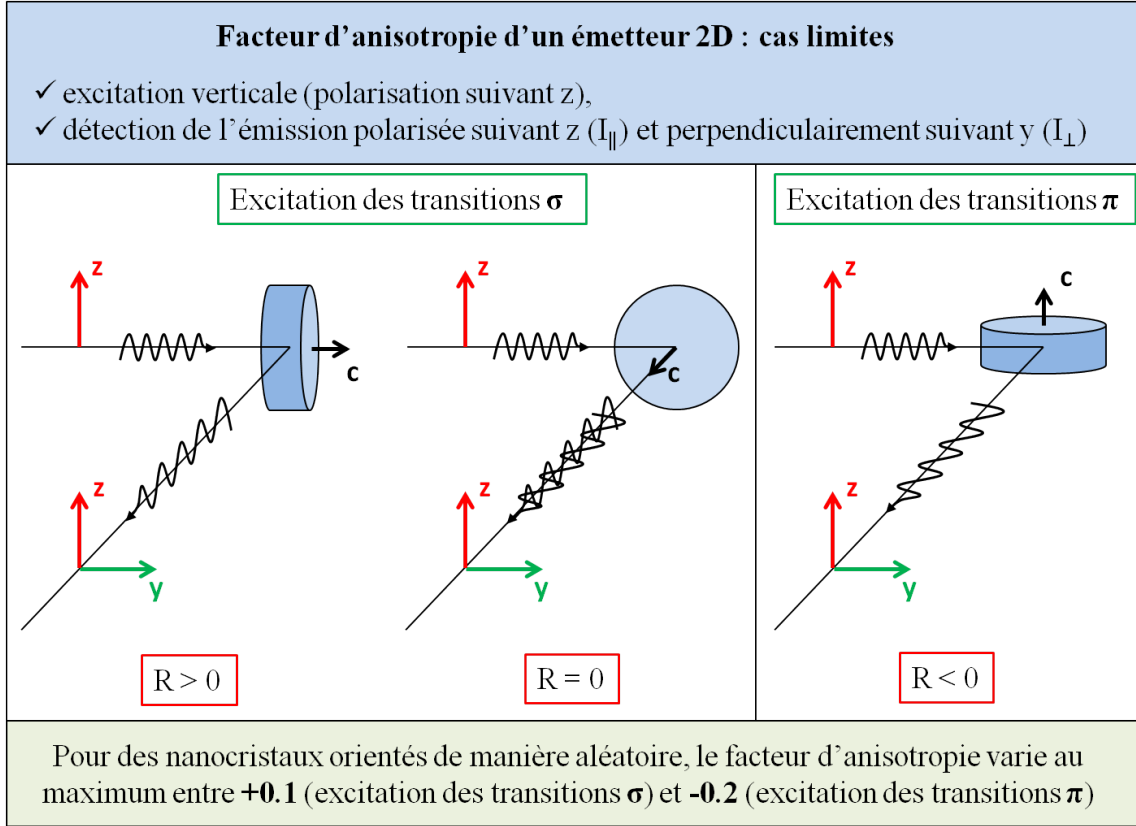


FIGURE III.31 – Schéma représentant différents cas limites d'anisotropie dans le cas d'une excitation d'un nanocristal en lumière polarisée. Comme les transitions sont définies par rapport aux axes du cristal, l'orientation de ce dernier joue un rôle important sur le signe de R .

Spectre d'anisotropie : dépendance en longueur d'onde d'excitation

Si nous reprenons l'expression III.42, les seuls paramètres dépendants de la longueur d'onde d'excitation sont les forces d'oscillateurs p_{\parallel} et p_{\perp} (t_1 et t_0 dépendent uniquement de la valeur du dédoublement LX-HX et de la température). Pour les transitions à haute énergie, les contributions électroniques sur les polarisations sont isotropes (pas d'orientation préférentielle des dipôles d'excitation). Nous avons alors $p_{\parallel} = \frac{1}{3}$ (suivant c) et $p_{\perp} = \frac{2}{3}$ (dans le plan (a, b)). Il en est de même pour la transition correspondant au deuxième exciton $2S_{3/2} - 1S_e$. Nous avons vu que les forces d'oscillateur des transitions dans la structure fine du premier exciton dépendent du facteur total Δ lié à l'asymétrie du cristal (structure, forme et pression anisotropes) et d'un terme lié à l'interaction d'échange électron-trou (voir chapitre II, et réf. [56]). Nous n'avons pas cherché à estimer ce dernier terme avec l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou à cause de la

géométrie moins “classique” de notre système à coque plate. Cependant, ce terme étant bien plus petit que Δ , de l’ordre de quelques milli-électronvolts par rapport à 60-70 meV, nous l’avons négligé. Il en résulte les relations suivantes sur les forces d’oscillateurs p des transitions dans la structure fine (voir chapitre II, équations II.54 et II.55) :

$$p_{0^U} + p_{1^U} = p_{1^L}, \quad (\text{III.49})$$

$$p_{0^U} = 2 \cdot p_{1^U}. \quad (\text{III.50})$$

D’autre part, nous pouvons alors aussi négliger la séparation énergétique des états 0^U et $\pm 1^U$ dans la transition “trou léger”. Pour les calculs, il sera donc nécessaire d’additionner les contributions des dipôles correspondants pour la transition “LH”(résumé complet tableau III.3).

Forces d’oscillateur	$2S_{3/2} - 1S_e$	$0^U + 1^U$ (LX)	1^L (HX)
p_{\parallel}	1/3	2/3	0
p_{\perp}	2/3	1/3	1

TABLE III.3 – *Tableau récapitulatif des forces d’oscillateur p_{\parallel} et p_{\perp} pour les différentes transitions visibles sur les spectres d’excitation.*

Les transitions visibles sur les spectres d’excitation présentent des largeurs à mi-hauteur de plus de 20 nm. Afin d’estimer le poids relatif des différentes transitions σ et π pour chacune des longueur d’onde d’excitation, nous avons ajusté le spectre d’excitation par plusieurs gaussiennes (voir figure III.34).

Taux de polarisation : statistique de Maxwell-Boltzmann

L’écart en énergie entre niveaux de la structure fine et la température vont avoir une grande influence sur la polarisation éventuelle de l’émission d’un nanocristal. A une température T non nulle, la distribution des porteurs de charges suit une statistique de Maxwell-Boltzmann qui va, avec les forces d’oscillateurs des différentes transitions, pondérer la probabilité qu’un niveau émette.

Nous pouvons alors écrire la probabilité t_F de peuplement des différents états :

$$t_{1U} = \frac{2 \cdot \exp \left[- \left(\frac{E_{1U} - E_{1L}}{k.T} \right) \right]}{2 \cdot \exp \left[- \left(\frac{E_{1U} - E_{1L}}{k.T} \right) \right] + \exp \left[- \left(\frac{E_{0U} - E_{1L}}{k.T} \right) \right] + 2} \quad (\text{III.51})$$

$$t_{0U} = \frac{\exp \left[- \left(\frac{E_{0U} - E_{1L}}{k.T} \right) \right]}{2 \cdot \exp \left[- \left(\frac{E_{1U} - E_{1L}}{k.T} \right) \right] + \exp \left[- \left(\frac{E_{0U} - E_{1L}}{k.T} \right) \right] + 2} \quad (\text{III.52})$$

$$t_{1L} = \frac{2}{2 \cdot \exp \left[- \left(\frac{E_{1U} - E_{1L}}{k.T} \right) \right] + \exp \left[- \left(\frac{E_{0U} - E_{1L}}{k.T} \right) \right] + 2}. \quad (\text{III.53})$$

En écrivant $t_1 = t_{1L} + t_{1U}$ et $t_0 = t_{0U}$, nous obtenons :

$$\frac{t_0}{t_1} = \frac{\exp \left[- \left(\frac{E_{0U} - E_{1L}}{k.T} \right) \right]}{2 \cdot \left[1 + \exp \left[- \left(\frac{E_{1U} - E_{1L}}{k.T} \right) \right] \right]}. \quad (\text{III.54})$$

Ce rapport dépend donc uniquement de la séparation énergétique entre les niveaux 0^U , $\pm 1^U$ et $\pm 1^L$ et de la température du système. Pour les calculs de probabilités totales, nous ne prendrons pas en compte les facteurs de multiplicité 2 pour t_{1L} et t_{1U} qui sont retranscrits dans les forces d'oscillateurs p_{1L} et p_{1U} correspondantes.

Effet diélectrique : rôle de la forme des nanocristaux

En plus du rôle des contributions électroniques sur la polarisation des nanocristaux s'ajoute un effet diélectrique. En effet, l'amplitude d'un champ électrique à l'interface entre deux diélectriques va être modifiée si l'un des deux diélectriques a une forme anisotrope. Dans le cas des nanocristaux en forme de bâtonnets, il a été montré que le champ polarisé suivant l'axe du bâtonnet (axe c dans la structure cristallographique wurtzite) était exalté à l'excitation et à l'émission alors que le champ polarisé perpendiculairement était notablement réduit [77, 78, 79].

Pour les nanocristaux CdSe/CdS à coque plate en solution dans un solvant, nous avons voulu prendre en compte la contribution de cet effet diélectrique dans le calcul du spectre d'anisotropie (à l'absorption et à l'émission). Nous avons utilisé pour les calculs un ellipsoïde aplati de demi-axes $a = b > c$ comme approximation des nanocristaux oblates.

La réduction ou l'exaltation du champ dépend du facteur de forme de l'ellipsoïde par un facteur d'excentricité e défini par la relation suivante [76] :

$$e = \sqrt{\left(\frac{a}{c}\right)^2 - 1} \quad (\text{III.55})$$

Le rapport entre le champ électrique interne (dans l'ellipsoïde diélectrique) polarisé suivant l'axe c ($E_{\parallel(int)}$) et celui polarisé perpendiculairement ($E_{\perp(int)}$) s'écrit alors [76] :

$$\frac{E_{\perp(int)}}{E_{\parallel(int)}} = \frac{E_{\perp(ext)}}{E_{\parallel(ext)}} \cdot \frac{\epsilon^m + (\epsilon^{int} - \epsilon^m) \cdot n_{\parallel}}{\epsilon^m + (\epsilon^{int} - \epsilon^m) \cdot n_{\perp}} \quad (\text{III.56})$$

avec :

- $n_{\parallel} = \frac{1+e^2}{e^3} \cdot [e - \arctan(e)]$ et $n_{\perp} = \frac{1}{2} \cdot (1 - n_{\parallel})$ sont les coefficients de dépolarisation parallèle et perpendiculaire à l'axe c ($n_{\parallel} = n_{\perp}$ pour des particules isotropes) ;
- ϵ^{int} et ϵ^m sont les constantes diélectriques de la “plate” (= 5,5 pour CdS) et du solvant ($\approx 2,2$ pour le polybutadiène, solvant visqueux utilisé), respectivement ;
- $E_{\parallel(ext)}$ et $E_{\perp(ext)}$ sont les champs électriques externes, suivant l'axe c et dans le plan perpendiculaire, respectivement.

L'émission polarisée dans le plan (a, b) est exaltée alors que celle polarisée linéairement suivant c sera réduite. L'émission des nanocristaux CdSe/CdS à coque plate est alors encore plus polarisée à 2D, dans le plan (a, b) . Cependant, cet effet diélectrique sur la polarisation de l'émission est bien moins important que celui dû aux contributions électroniques détaillées précédemment.

Nous noterons que pour le cas limite $a, b \gg c$ (plaque plane), $e = +\infty$ et donc $n_{\parallel} = 0$ et $n_{\perp} = 1$. Dans le cas d'un champ électrique extérieur non polarisé ($E_{\parallel(ext)} = E_{\perp(ext)} = E_0$), nous obtenons $E_{\parallel(int)} = \frac{E_0}{\epsilon^m}$ et $E_{\perp(int)} = \frac{E_0}{\epsilon^{int}}$.

Cet effet diélectrique va cependant être assez important dans la mesure du spectre d'anisotropie aux hautes énergies. En effet, alors que nous nous attendons à un facteur R nul pour les transitions correspondantes à une orientation isotrope des dipôles d'absorption, l'effet diélectrique lié à la forme anisotrope des nanocristaux va permettre une photo-sélection, ce qui conduira à un facteur d'anisotropie non nul. L'excitation des transitions σ devenant plus que deux fois plus probable que l'excitation des transitions π , nous obtiendrons un facteur d'anisotropie positif.

III.7.3.3 Résultats expérimentaux et discussion

Nous avons réalisé le spectre d'anisotropie sur un échantillon présentant un dédoublement LX-HX important (64 meV, échantillon *P4*). Afin de limiter au maximum la diffusion rotationnelle des nanocristaux durant la mesure, nous avons utilisé un solvant très visqueux, le polybutadiène. Quelques gouttes de nanocristaux concentrés dans l'hexane sont mélangés au polybutadiène. Le mélange est alors légèrement chauffé ($\approx 60^\circ\text{C}$) et homogénéisé en remuant. Les bulles présentes sont éliminées en dégazant sous vide. Nous avons mesuré l'absorbance de cette solution limpide afin qu'elle soit inférieure à 0,1 à la longueur d'onde minimale d'excitation (pour éviter les effets de filtre optique et les interactions entre particules). Le polybutadiène fluoresce dans le bleu-vert quand il est excité à haute énergie ($\sim 400\text{ nm}$). Nous avons donc réalisé nos mesures en excitant à des longueurs d'onde supérieures à 500 nm et en détectant l'émission des nanocristaux uniquement (plage d'émission de 608-635 nm pour les sphériques et 600-630 pour les nanocristaux à coque plate).

Pour la mesure du spectre d'anisotropie, nous avons mesuré le spectre d'émission correspondant à une configuration VV et VH pour chaque longueur d'onde d'excitation (tous les 1 nm). Le facteur G ne devant pas dépendre de la longueur d'onde d'excitation mais fortement de la longueur d'onde d'émission, nous mesurons deux spectres d'émission correspondant à I_{HH} et I_{HV} , en excitant à 500 nm. Nous obtenons alors $G(\lambda_{\text{émission}})$. Chaque spectre "V-H" est alors corrigé par ce facteur. Les intensités totales I_{VV} et $G.I_{VH}$ sont alors obtenues en sommant les intensités correspondantes sur la longueur d'onde d'émission et sont tracées en fonction de la longueur d'onde d'excitation (voir forme des courbes figure III.32). Le facteur d'anisotropie résultant, $R(\lambda_{\text{excitation}})$, est présenté figure III.34, au-dessus du spectre d'excitation obtenu sans polariseur.

Pour comparaison, nous avons effectué la même mesure sur des nanocristaux CdSe/CdS sphériques (6 monocouches de CdS sur des cœurs de 3,1 nm). Nous obtenons alors la figure III.33.

Le spectre d'anisotropie des nanocristaux sphériques est pratiquement constant et proche de 0 (figure III.33, courbe noire). Ceci montre qu'à n'importe quelle longueur d'onde d'excitation, le dipôle d'absorption est isotrope et ne conduit donc pas à une photo-sélection de nanocristaux. L'écart entre le facteur théorique ($R = 0$, courbe rouge) et celui mesuré expérimentalement ($< 0,02$) peut provenir d'une petite erreur sur la détermination

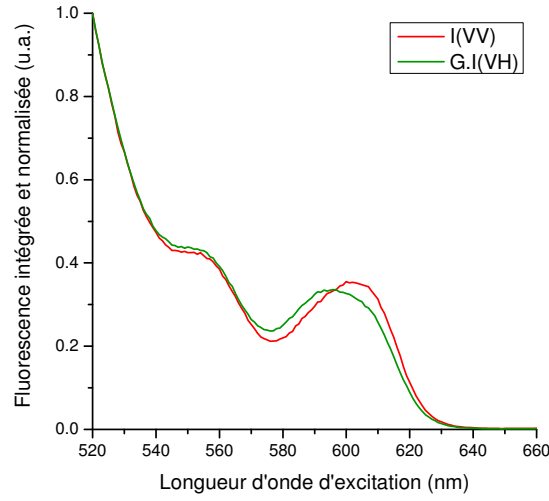


FIGURE III.32 – Spectres IPLE pour la configuration V-V et V-H, normalisés à 520 nm pour comparaison.

du facteur instrumental G .

Contrairement au spectre d'anisotropie des nanocristaux sphériques, celui des nanocristaux à coque plate présente des variations importantes. La forme générale suit celle de la courbe théorique, cette dernière étant calculée sans aucun paramètre ajustable, à partir de l'équation III.42 et du poids de chaque transition à la longueur d'onde d'excitation, déterminé à partir de l'ajustement du spectre d'excitation par des gaussiennes (figure III.34, courbe rouge). Le maximum de R (0,1 - 0,12) est obtenu lors de l'excitation proche de la résonance (> 605 nm) et est cohérent avec la valeur calculée pour une transition impliquant le même dipôle 2D à l'excitation et à l'émission ($R_{max} = +0,1$ alors qu'il serait de $+0,4$ pour un dipôle linéaire [140]). L'écart à la théorie peut à nouveau provenir de la détermination du facteur G . L'anisotropie augmente encore légèrement à plus haute longueur d'onde. Ceci peut être dû à la contribution croissante d'une partie du signal diffusé par l'échantillon [140], à cause du faible rapport signal sur bruit obtenu pour une excitation à ces faibles énergies. Comme prédit, à plus haute énergie, jusqu'à ~ 580 nm, le facteur d'anisotropie diminue rapidement jusqu'à des valeurs légèrement négatives. Ceci suit l'augmentation relative du poids de la transition associée à l'état 0^U (transition π , $R = -0,2$) par rapport à celui de la transition vers les niveaux $\pm 1^U$ et $\pm 1^L$ (transitions σ , $R = +0,1$, voir spectre d'excitation correspondant figure III.34). Les déviations par rapport au modèle théorique peuvent provenir des simplifications utilisées, notamment au

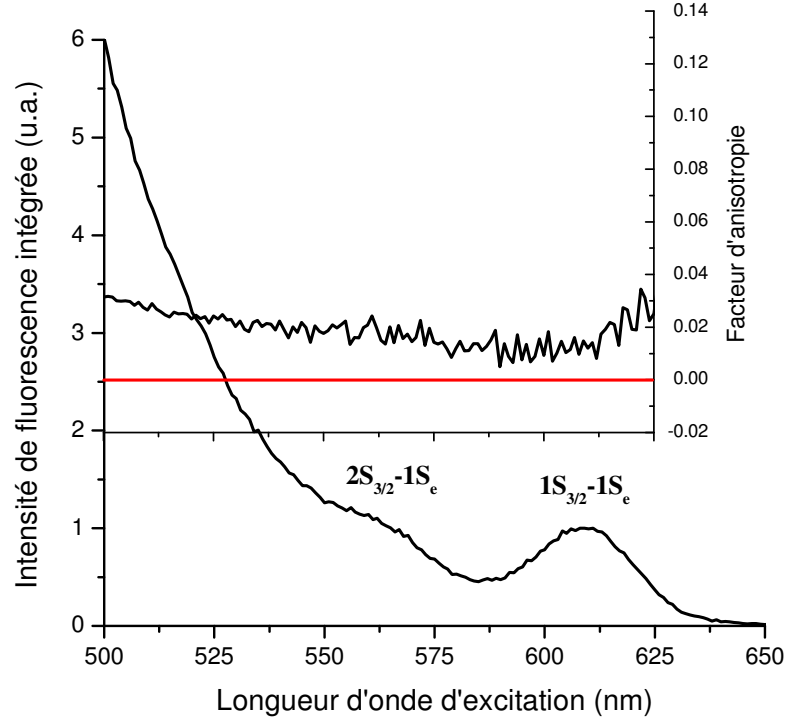


FIGURE III.33 – En haut : spectre d'anisotropie de nanocristaux CdSe/CdS sphériques (échantillon S6). En noir : spectre expérimental, en rouge spectre théorique (=0). En bas : spectre d'excitation correspondant avec les deux premières transitions $1S_{3/2} - 1S_e$ et $2S_{3/2} - 1S_e$.

niveau de l'interaction d'échange électron-trou. En effet, celle-ci n'étant pas nulle, elle sépare les niveaux 0^U et $\pm 1^U$ en énergie (de quelques milli-électronvolts) et modifie leur force d'oscillateur respectivement contrairement à celles assumées ($2/3$ et $1/3$, respectivement, voir équation III.50). Enfin à haute énergie (à partir de la transition pure $2S_{3/2} - 1S_e$), où nous n'attendons pas d'effet des différentes contributions électroniques (dipôles d'excitation isotropes), le facteur d'anisotropie est quasiment constant mais non nul. Sa valeur positive ($\sim 0,04$) révèle le rôle de l'effet diélectrique/de forme dans le processus de photo-sélection par excitation en lumière polarisée : l'excitation des nanocristaux à coque plate parallèlement à l'axe cristallin c est affaiblie alors que l'excitation perpendiculaire à c est exaltée (effet diélectrique/de forme). Cet effet, déjà observé pour les systèmes 1D [78], induit un décalage de l'anisotropie vers les valeurs positives, en accord avec les prédictions théoriques. La variation de R par rapport à la valeur théorique peut provenir de l'approximation des nanocristaux à coque plate par des ellipsoïdes aplatis, de l'estimation de leur

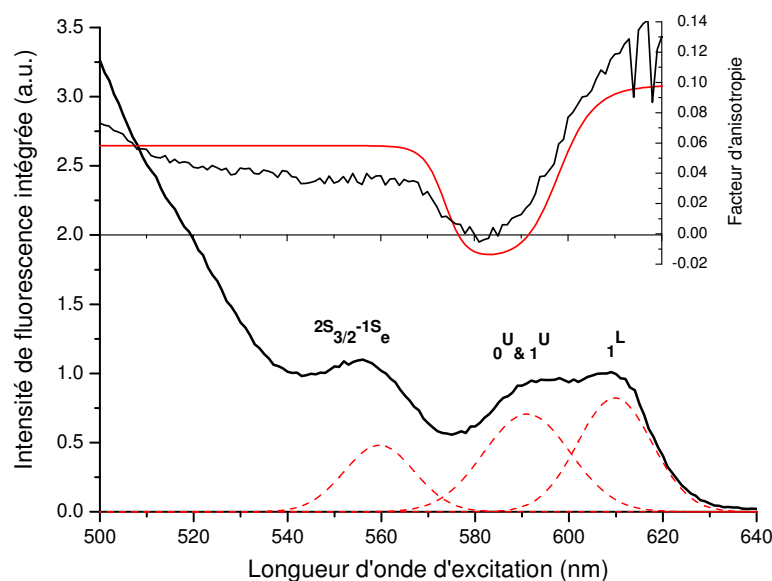


FIGURE III.34 – En haut : spectre d'anisotropie de nanocristaux CdSe/CdS à coque plate (échantillon P4). En noir : spectre expérimental, en rouge spectre calculé (sans paramètre ajusté). En bas : spectre d'excitation correspondant, ajusté par des gaussiennes afin d'obtenir le poids des différentes transitions à chaque longueur d'onde d'excitation.

facteur de forme moyen, de la dépendance en longueur d'onde de la constante diélectrique du CdS ou même de la détermination du facteur instrumental G (différence $\sim 0,02$).

De façon générale, la forme du spectre d'anisotropie mesuré pour les nanocristaux CdSe/CdS à coque plate confirme la nature de la polarisation de l'émission (2D) et des différentes transitions à l'excitation (1D versus 2D). Cette mesure nous permet donc de confirmer notre modèle d'énergie présenté figure III.25 et détaillé dans le chapitre II (avec $\Delta \gg \eta$). Afin de mieux sonder les niveaux dans l'exciton trou léger (LX), il serait intéressant d'améliorer la dispersion en taille de l'échantillon ou de travailler à plus basse température (affinement des différentes transitions). Il serait aussi intéressant d'effectuer une mesure d'anisotropie sur nanocristaux orientés, qui permettrait d'amplifier les variations des valeurs de R (théoriquement de $-1/2$ à $+1$).

III.8 Orientation des nanocristaux sur substrats

III.8.1 Intérêt de l'orientation contrôlée d'un émetteur

Le rayonnement émis par un émetteur unique n'est souvent pas isotrope. Le diagramme de rayonnement d'un émetteur correspond à la distribution spatiale de son intensité rayonnée. Celle-ci dépend de la polarisation intrinsèque du dipôle d'émission et est donc définie par rapport aux axes de symétrie de l'émetteur. Il est donc intéressant de connaître l'orientation tridimensionnelle d'un émetteur et la nature de son dipôle d'émission (polarisation 1D *versus* 2D) pour prédire ses propriétés optiques.

Connaître l'orientation d'un émetteur est aussi très important pour tout ce qui concerne les couplages du type dipôle-dipôle, dipôle-plasmon ou encore dipôle-champ électrique ou magnétique. Par exemple, l'efficacité du transfert d'énergie entre deux dipôles dépend de leur distance (en $1/R^6$) et de leur orientation relative [140]. Il a aussi été montré que la durée de vie radiative d'un émetteur pouvait être raccourcie au voisinage de structures métalliques présentant de nombreuses résonances plasmon (effet Purcell, [141, 142, 143, 144, 145]) et que le facteur d'exaltation dépend de l'orientation du dipôle d'émission par rapport à la structure métallique. Enfin de nombreuses publications dans la littérature ont rapporté l'étude des changements de propriétés optiques de nanocristaux de semi-conducteur sous champ magnétique [146, 56, 62, 63, 147, 64, 148]. Il a notamment été montré théoriquement [56] que l'application du champ suivant l'axe *c* du nanocristal wurtzite sépare en énergie les états de projections de moment total différentes (éclatement Zeeman, valeur du dédoublement proportionnelle au champ) alors qu'un champ appliqué dans le plan perpendiculaire induit un mélange de ces différents états. Pour les orientations intermédiaires, les deux effets ont lieu mais leur contribution respective est moindre. Les nanocristaux colloïdaux étudiés ne présentent généralement pas d'orientation préférentielle et donc seules des études à l'échelle individuelle permettent statistiquement d'obtenir quelques nanocristaux dans ces deux cas limites. Travailler sur des nanocristaux orientés pourrait permettre d'étudier plus clairement les différents effets du champ magnétique sur leur propriétés d'émission, y compris en mesure d'ensemble.

III.8.2 Orientation cristallographique sur substrats

Les images de microscopie électronique à transmission montrent que les nanocristaux à coque plate ont tendance à s'orienter sur substrat (figure III.8). Ils se posent préférentiellement à plat sur la couche carbone de la grille de MET, c'est à dire avec leur axe c perpendiculaire au substrat (voir section III.4). Cet effet est d'autant plus marqué que le nombre de couches de CdS déposées augmente (quand le rapport de forme augmente). Aucun nanocristal de l'échantillon *P8*, formé de 8 couches de CdS n'est visible sur la tranche. Par ailleurs, pour tous les échantillons nous pouvons remarquer que les nanocristaux isolés se posent à plat alors que la plupart des nanocristaux déposés sur la tranche sont entourés par d'autres nanocristaux, suggérant une interaction entre particules. Pour les nanocristaux présentant des rapports de forme supérieurs à 1 : 2, nous pouvons nous attendre à une déposition contrôlée dans le cas de solution relativement diluée, et ce sur une grande variété de substrats.

III.8.3 Diagramme de rayonnement

III.8.3.1 Principe de mesure

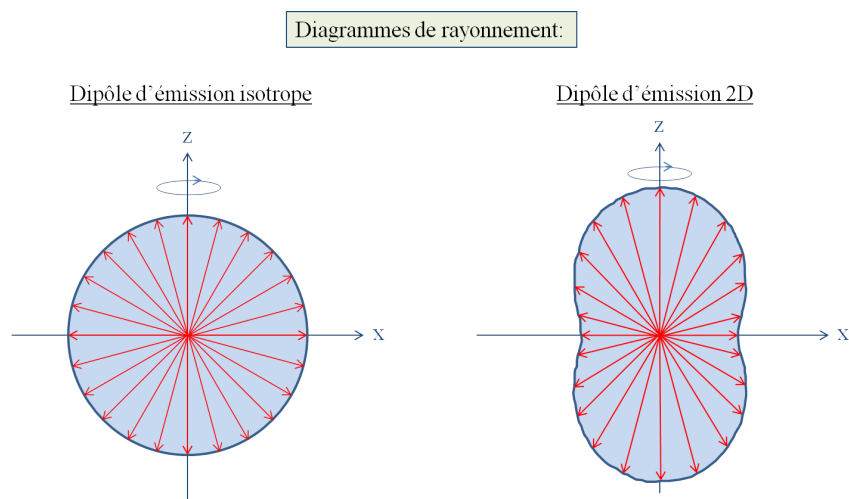


FIGURE III.35 – Représentation des diagrammes de rayonnement pour un dipôle d'émission isotrope et un dipôle 2D dont l'axe perpendiculaire au plan de polarisation est orienté selon z .

Afin de vérifier que les nanocristaux CdSe/CdS à coque plate ayant un grand facteur

de forme ($> 1 : 2$) se déposent sur substrat avec une orientation contrôlée, nous avons étudié la forme de leur diagramme de rayonnement. En effet, la distribution spatiale de l'intensité émise par un dipôle dépend largement de sa nature (polarisation 1D, 2D ou isotrope) et de son orientation [149]. Par exemple, un émetteur 2D présente un diagramme de rayonnement en forme de “cacahuète” allongée suivant l'axe perpendiculaire au plan de polarisation (voir figure III.35). Un émetteur isotrope, quant à lui, ne présentera pas de direction privilégiée d'intensité de fluorescence.

En supposant que l'émission des nanocristaux CdSe/CdS à coque plate est purement bi-dimensionnelle, le diagramme de rayonnement correspondant s'écrit [149] :

$$I(\theta) = \frac{3}{8\pi} \cdot P_0 \cdot [1 + \cos^2(\theta)] \quad (\text{III.57})$$

avec :

- P_0 , puissance totale rayonnée,
- θ , angle (appelé θ_x ou θ_y suivant le plan d'observation) entre l'axe c du cristal et z , la perpendiculaire au substrat (z étant un axe de symétrie si l'axe c lui est parallèle).

Plusieurs techniques permettent de mesurer un diagramme de rayonnement d'un émetteur [139] mais une seule sera détaillée ici.

Il est possible d'obtenir l'image du diagramme de rayonnement d'un émetteur unique en utilisant un microscope optique avec en sortie une caméra CCD placée dans le plan focal d'une lentille convergente, conjuguée avec le plan focal arrière de l'objectif. Placée ainsi, le système permet “d'imager” le diagramme de rayonnement de l'émetteur. En effet, le déplacement mesuré suivant l'axe x dans le plan de Fourier (k_x) est directement lié à l'angle entre l'axe de détection (noté z) et la direction de propagation de l'émission du cristal (voir figure III.36) :

$$k_x = k \cdot \sin(\theta_x) \quad (\text{III.58})$$

avec k , constante qui dépend de la longueur d'onde d'émission et de la géométrie du système (objectif).

Le profil d'intensité pour un nanocristal à coque plate dont l'axe c est parallèle à z s'écrit alors :

$$R_P(k_x) \propto \frac{1 + \cos^2(\theta_x)}{\cos(\theta_x)} \quad (\text{III.59})$$

Afin de corriger l'efficacité de collection de l'objectif qui n'est pas constante sur tous les angles, nous étudierons le rapport des profils des nanocristaux CdSe/CdS à coque plate par celui des nanocristaux isotropes CdSe/CdS zinc-blende (synthèse réf. [9]). Le profil des intensités pour un dipôle isotrope est constant. Nous obtenons alors :

$$R_S(k_x) \propto \frac{1}{\cos(\theta_x)} \quad (\text{III.60})$$

Le rapport des profils s'écrit alors :

$$\frac{R_P}{R_S}(k_x) \propto 1 + \cos^2(\theta_x) \quad (\text{III.61})$$

Cette dépendance est tracée en rouge figure III.38.

III.8.3.2 Mise en œuvre expérimentale

Une goutte de solution diluée en nanocristaux est déposée sur une lamelle de verre et séchée. Nous utilisons comme nanocristaux CdSe/CdS à coque plate ceux de l'échantillon P8 (équivalent à 8 monocouches de CdS sur des cœurs de 3,2 nm), qui présentent un bon facteur de forme ($> 1 : 2$) et qui en MET se déposent à plat sur la couche carbone. Nous déposons par dessus les nanocristaux une goutte visqueuse d'huile d'indice de réfraction proche de celui du verre, afin de limiter les effets d'interfaces. Les nanocristaux sont alors dans un milieu d'indice homogène. La lamelle est montée sur un microscope équipé d'un objectif à huile (x100, ON 1,4) et les nanocristaux sont excités à (450 ± 25) nm. Le plan focal arrière de l'objectif est focalisé à l'infini à la sortie du microscope puis focalisé sur une caméra CCD à l'aide d'une lentille de focale 40 mm (voir montage expérimental figure III.36). Un diaphragme de champ limite la zone illuminée afin qu'elle ne contienne que quelques nanocristaux.

L'intensité collectée correspond à la somme des intensités des nanocristaux individuels et donc les diagrammes de rayonnement se superposent à l'identique. En effet, le décalage en

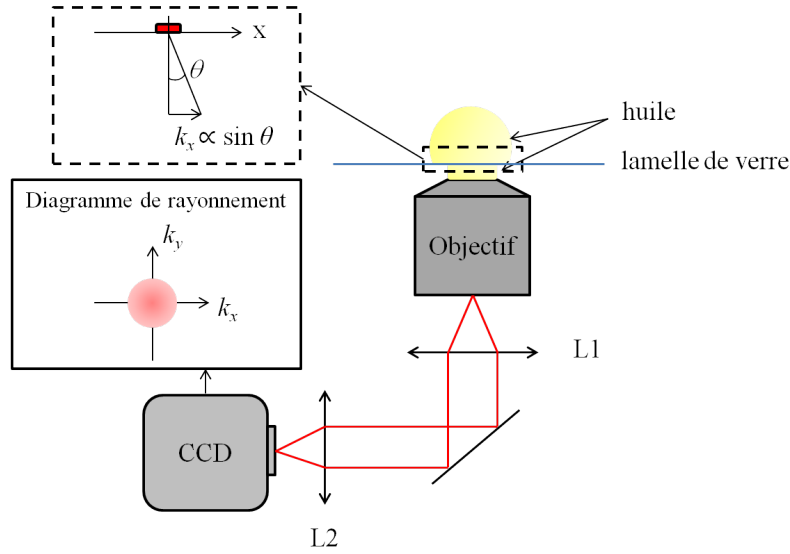


FIGURE III.36 – Montage expérimental pour la mesure du diagramme de rayonnement des nanocristaux. La lentille sur le plan focal arrière de l'objectif joue le rôle d'une transformée de Fourier. Le profil k_x mesuré rendra compte de la dépendance angulaire du diagramme de rayonnement.

position des nanocristaux correspond dans l'espace de Fourier à un décalage de phase qui n'intervient pas puisque l'émission n'est pas cohérente entre les différents nanocristaux.

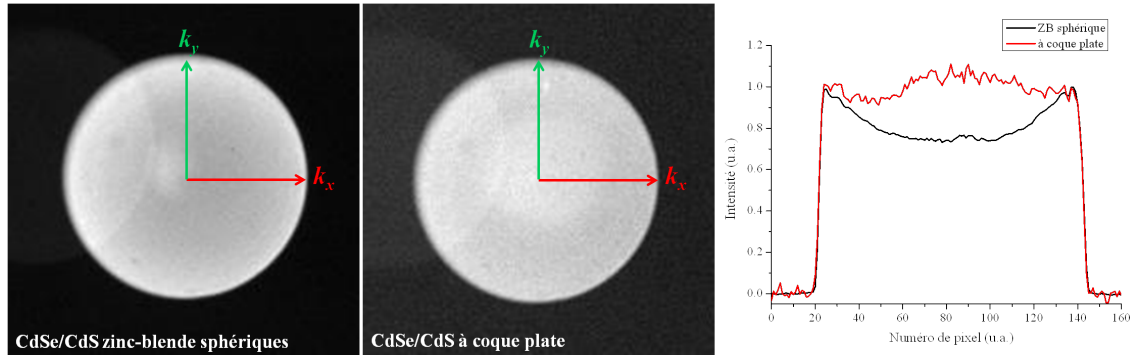


FIGURE III.37 – À gauche et au centre : image des diagrammes de rayonnement des nanocristaux CdSe/CdS sphériques et à coque plate. À droite, profils renormalisés correspondants.

Expérimentalement, nous réalisons le diagramme de rayonnement des nanocristaux CdSe/CdS zinc-blende sphériques et wurtzite à coque plate. Nous obtenons les images présentées figure III.37. Nous pouvons alors tracer les profils radiaux correspondants. La puissance totale émise par les nanocristaux n'étant pas la même, les profils sont normalisés au ni-

veau des pixels correspondant aux plus grands angles (sur les bords de la pupille, voir figure III.37). Afin de faire correspondre les numéros de pixels des profils radiaux à un angle, nous déterminons le centre et la largeur de la pupille qui peuvent s'écrire en fonction de l'angle maximal détecté. Nous utilisons la relation suivante :

$$\theta_x = \arcsin \left(\frac{n^{\circ} \text{pixel} - n^{\circ} \text{pixel central}}{R_{\text{pupille}}} \cdot \frac{O.N.}{n} \right) \quad (\text{III.62})$$

avec :

- R_{pupille} , le rayon de la pupille en pixels,
- $O.N.$, l'ouverture numérique de l'objectif,
- n , l'indice de l'huile d'immersion utilisée.

Le rapport du profil des nanocristaux à coque plate sur celui des nanocristaux sphériques est présenté en noir en fonction de l'angle θ_x sur la figure III.38.

La forme du rapport des profils expérimentaux correspond bien à celle prédite par la théorie, en $1 + \cos^2(\theta_x)$ (courbe rouge, voir équation III.61). Si l'axe c des nanocristaux était décalé d'un angle Θ par rapport à z , les profils auraient la même forme mais seraient décalés en angle [149]. Par exemple, pour $\Theta = \pi/2$, la courbe serait l'inverse de celle à $\Theta = 0^\circ$. Les nanocristaux CdSe/CdS à coque plate s'orientent donc spontanément avec leur axe c perpendiculaire au plan du substrat. Nous pouvons alors espérer leurs applications dans de nombreux domaines comme ceux présentés en introduction de cette section.

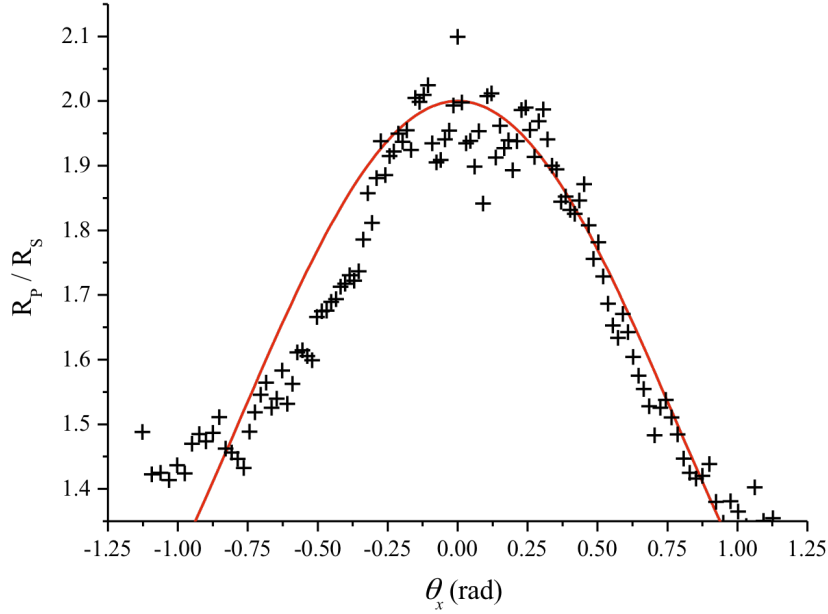


FIGURE III.38 – En noir, rapport des diagrammes de rayonnement expérimentaux des nanocristaux CdSe/CdS à coque plate et des nanocristaux zinc-blende sphériques. En rouge : courbe théorique.

III.9 Spectroscopie à température cryogénique

III.9.1 Spectres d'émission et d'excitation à basse température

Dans le cas des échantillons avec un dédoublement LX-HX très grand par rapport à l'énergie thermique, nous avons vu que les niveaux $\pm 1^L$ étaient seuls responsables de la première transition sur les spectres d'excitation et de l'émission. Néanmoins, un déplacement énergétique est toujours visible entre ces deux pics (voir figure III.17-droite). Par ailleurs, nous avons vu que la largeur à mi-hauteur des pics d'émission pouvait diminuer jusqu'à 22-23 nm, en ensemble et à température ambiante. Malheureusement, la séparation énergétique entre les états 0^U et $\pm 1^U$ ne peut être résolue dans ces conditions. Nous avons donc cherché, par caractérisations optiques de ces objets à basse température, d'une part à étudier l'origine du décalage de Stokes global toujours visible à température ambiante, et d'autre part essayer de séparer en énergie et en polarisation les niveaux intervenant dans la transition correspondant au trou léger.

La température est descendue par paliers et à chaque palier un spectre d'émission (excita-

tion à 400 nm) et d'excitation (à la longueur d'onde du maximum d'émission), ainsi que le temps de vie (voir paragraphe ci-dessous) sont mesurés (voir annexe II pour la partie expérimentale).

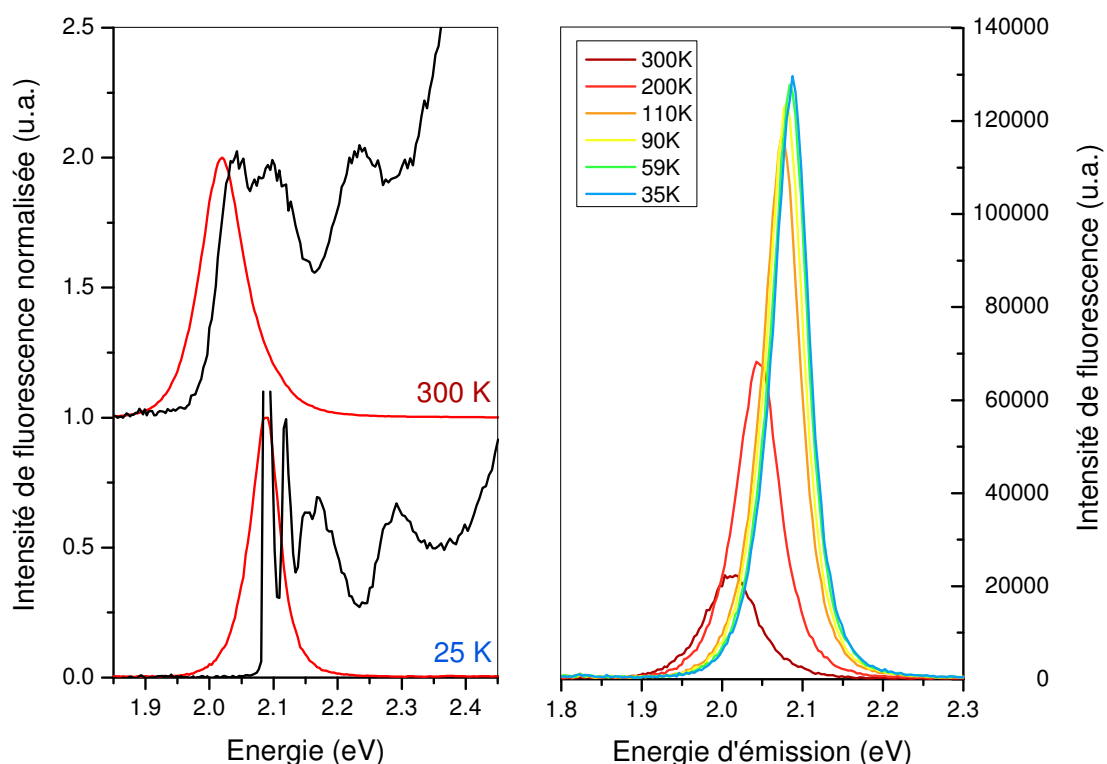


FIGURE III.39 – A gauche : spectres d'excitation (en noir) et d'émission (en rouge) des nanocristaux CdSe/CdS à coque plate (échantillon P4) à température ambiante et à 25 K. A droite : évolution des spectres d'émission avec la température. Encart : évolution de l'intensité totale de fluorescence avec la température.

Lors de la descente en température, les spectres d'excitation et d'émission se décalent vers les hautes énergies, suite à la contraction de la maille cristalline (loi de Varshni). Les spectres d'émission (figure III.39-droite) s'affinent en même temps qu'ils se décalent vers le bleu. Pour cet échantillon formé d'un cœur sphérique de $\sim 3,1$ nm avec une coquille équivalente à 4 couches de CdS (protocole P), l'émission initialement centrée à 616 nm avec 23,5 nm de largeur à mi-hauteur, se décale à 594 nm avec une largeur de 16 nm. L'aire sous la courbe augmente lors de la descente en température, ce qui montre une augmentation du rendement quantique de fluorescence de ces nanocristaux (multiplié par un facteur de plus de 3,5, voir encart figure III.39). Celui-ci n'évolue plus beaucoup

en-dessous de 100 K environ. La plupart des nanocristaux de semi-conducteur présente une évolution similaire de leur intensité d'émission avec la température, suggérant une activation thermique de voies de désexcitation non radiatives. En comparant les spectres d'émission et d'excitation à 300 et à 25 K (figure III.39-gauche), nous pouvons voir que le décalage de Stokes n'est plus présent à basse température. En effet, même si le pic excitonique fondamental vers 2,09 eV est masqué par le pic de diffusion à la longueur d'onde d'émission, une réplique de phonon à $\sim 2,12$ eV (décalage ~ 30 meV, en accord avec les phonons optiques du CdSe/CdS) suggère sa présence.

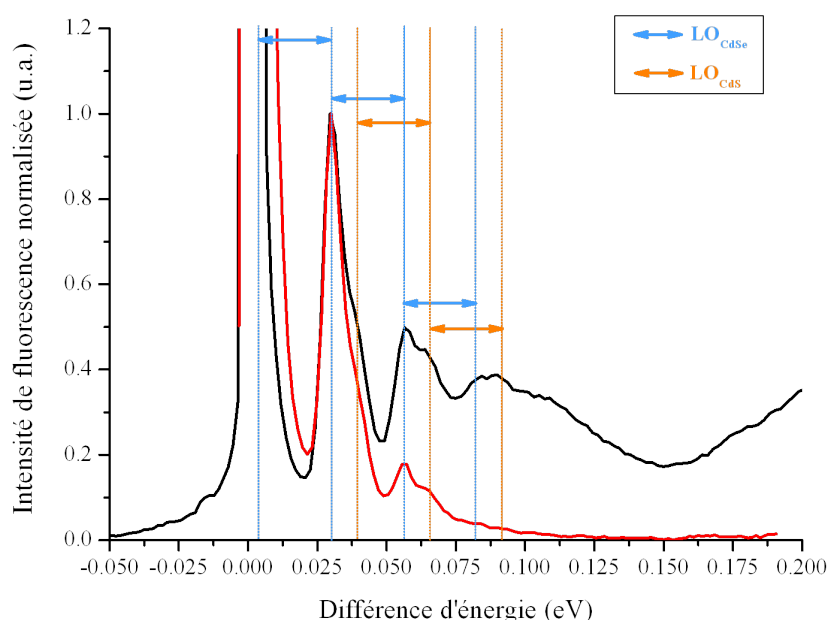


FIGURE III.40 – Spectres d'émission et d'excitation correspondant à une sous-population de nanocristaux (FLN en rouge et PLE noire). L'axe des abscisses, inversé dans le cas de la FLN, correspond à l'énergie par rapport au pic de diffusion, pris comme référence. Différentes répliques de phonons sont visibles (longitudinaux optiques du CdSe, 25,9 meV et du CdS, 36 meV).

La largeur à mi-hauteur de l'émission de ces nanocristaux étant bien plus importante que l'énergie thermique, elle n'est donc limitée que par la dispersion en taille de l'échantillon. Il est cependant possible de sonder une sous-population de nanocristaux afin de réduire cet effet. Nous utilisons pour cela des techniques de FLN (en anglais “*Fluorescence Line Narrowing*”) et de PLE (spectre d'excitation) sélective, qui visent à acquérir respectivement un spectre d'émission en excitant le moins énergétiquement possible (grandes longueurs d'onde) et d'excitation en fixant la longueur d'onde d'émission le plus dans le

rouge également [150]. Si nous superposons ces deux courbes, en inversant l'échelle des abscisses pour la FLN et en prenant les pics de diffusion pour référence (figure III.40), nous pouvons voir que de nombreuses répliques de phonons sont présentes dans les deux cas. En effets, les pics sont séparés de $\approx 25,9$ meV (LO CdSe) ou de ≈ 36 meV (LO CdS). Il est alors difficile de clairement séparer les deux transitions faisant intervenir les états $\pm 1^U$ et 0^U dans LX.

Ces mesures ne permettent donc pas de séparer les transitions issues vers des états $\pm 1^U$ et 0^U mais elles confirment que le décalage de Stokes visible à température ambiante est dû aux phonons optiques qui décalent l'émission vers les grandes longueurs d'onde. La première transition visible, appelée transition HX correspond donc à un seul état brillant.

III.9.2 Évolution du temps de vie avec la température

En reprenant les équations II.25, II.28 et II.34, nous pouvons remarquer que la différence d'énergie entre les états $\pm 1^U$ et 0^U et celle entre les deux premiers états du premier exciton ($\pm 1^L$ et ± 2) sont égales :

$$E_{0^U} - E_{\pm 1^U} = E_{\pm 1^L} - E_{\pm 2} = 2\eta + \frac{\Delta}{2} - \sqrt{\frac{(2\eta - \Delta)^2}{4} + 3\eta^2} \quad (\text{III.63})$$

Or l'écart énergétique entre le premier état excitonique (état noir ± 2) et le suivant (état brillant $\pm 1^L$) peut être déterminé avec l'évolution du déclin de fluorescence avec la température [61, 151]. Nous avons donc estimé cette différence d'énergie présente dans les nanocristaux CdSe/CdS à coque plate.

Sur la figure III.41-gauche, nous avons tracé l'évolution du déclin de fluorescence de nanocristaux à coque plate (échantillon *P4*) pour différentes températures du système (longueur d'onde du laser (375 ± 10) nm, pulse toutes les $2 \mu\text{s}$, voir annexe II pour la mesure). La puissance du laser est telle qu'à chaque impulsion moins d'une paire électron-trou est créée. Lorsque les nanocristaux sont refroidis jusqu'à 90 K environ, la décroissance devient presque mono-exponentielle, ce qui montre l'homogénéité des temps de vie entre les différents nanocristaux. Nous noterons que dans notre système CdSe/CdS à coque plate, le dédoublement important du premier exciton fait que pour toutes les températures étudiées nous resterons dans le cas d'un système idéal composé de trois états : l'état sans exciton

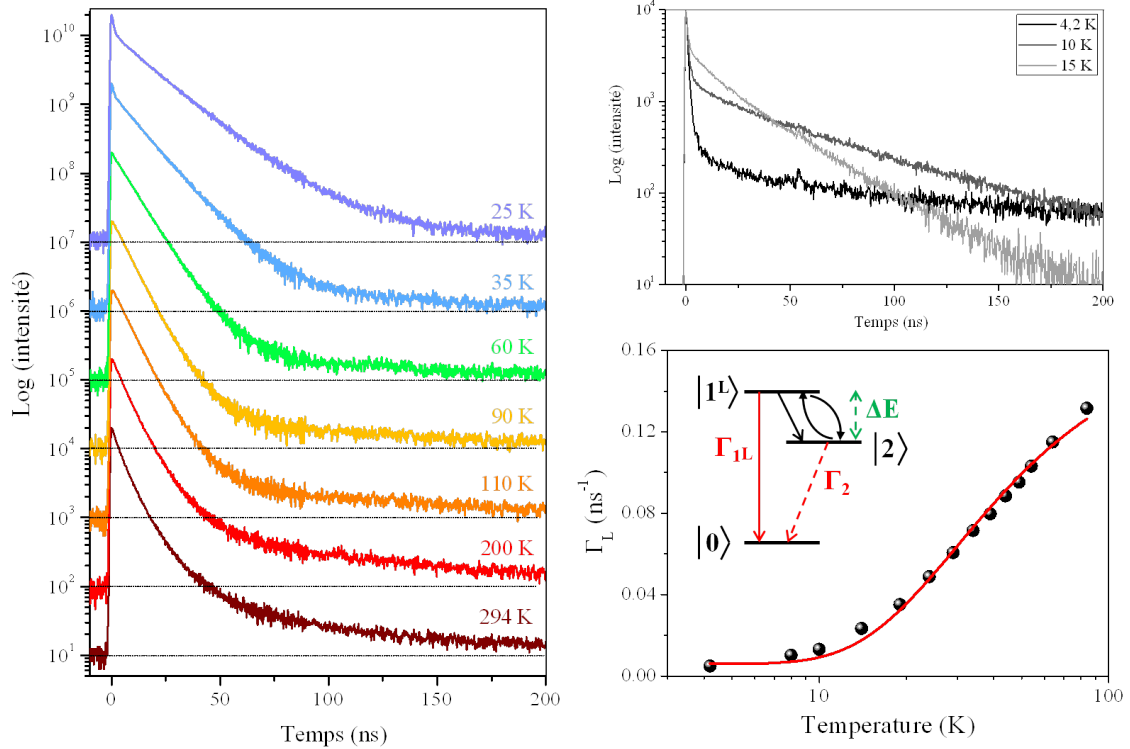


FIGURE III.41 – *Gauche* : évolution des temps de vie des nanocristaux CdSe/CdS à coque plate (échantillon P4) avec la température. *Droite* : mesures à plus basses températures effectuées par L. Biadala, en haut, temps de vie, en bas, taux de recombinaison de la composante longue en fonction de la température (points expérimentaux en noir, ajustement en rouge). Le modèle des trois niveaux d'énergie est représenté en encart.

$|0\rangle$, le premier état $|\pm 2\rangle$ qui est un état “noir” et l'état $|\pm 1^L\rangle$, le premier état “brillant” [61]. Le peuplement thermique des deux premiers états excités imposera le temps de vie mesuré. En effet, quand la température diminue, le premier état brillant devient de moins en moins peuplé et donc le temps de vie augmente (l'état noir devrait en théorie être associé à un temps de relaxation infiniment long, mais en pratique il a une durée de vie finie [152, 61]). Ce phénomène est visible aux températures inférieures à 90 K où la composante longue du temps de vie augmente progressivement lorsque la température diminue. Pour les températures en dessous de 60 K, les temps de vie deviennent biexponentiels avec apparition d'une composante courte, de l'ordre d'une nanoseconde. Celle-ci est attribuée au renversement du spin du trou entre les états $|+1^L\rangle$ et $|-2\rangle$ ou $|-1^L\rangle$ et $|+2\rangle$ [61, 153]. Cette composante ne sera pas étudiée ici mais nous pouvons remarquer que sa proportion augmente lorsque la température diminue, conformément à ce qui a déjà été rapportée

dans la littérature [61].

Afin de déterminer l'écart en énergie entre les deux premiers niveaux excités, nous avons collaboré avec Louis Biadala qui a mesuré les temps de vie de ces mêmes nanocristaux mais à plus basses températures (jusqu'à 4 K) (figure III.41-droite). La composante longue augmente alors jusqu'à 200 ns environ. En traçant l'inverse du temps de la composante longue en fonction de la température (figure III.41-droite), nous pouvons déterminer l'écart énergétique entre les niveaux $\pm 1^L$ et ± 2 [61, 151] en utilisant la formule suivante :

$$\Gamma_{long} = \frac{\Gamma_{1^L} + \Gamma_2}{2} - \frac{\Gamma_{1^L} - \Gamma_2}{2} \cdot \tanh\left(\frac{\Delta E}{2.kT}\right) \quad (\text{III.64})$$

avec :

- Γ_{long} , l'inverse du temps de vie long,
- Γ_{1^L} et Γ_2 , les taux de relaxation respectivement depuis les états $|\pm 1^L\rangle$ et $|\pm 2\rangle$ vers l'état vide d'exciton $|0\rangle$,
- ΔE est la différence d'énergie entre les deux premiers états excités $|\pm 1^L\rangle$ et $|\pm 2\rangle$,
- k est la constante de Boltzmann.

Nous noterons que cette équation est valable dans le cas où le temps de renversement de spin entre les états $\pm 1^L$ et ± 2 est bien plus court que le temps de vie de la transition de l'état brillant vers l'état vide d'exciton et que le rendement quantique de fluorescence des nanocristaux est constant. Cette dernière approximation est correcte pour les températures inférieures à 100 K (voir encart figure III.39-droite). En ajustant les points expérimentaux avec l'équation III.64, nous trouvons un écart en énergie de $\Delta E = (4,2 \pm 0,2)$ meV (avec $\Gamma_{1^L} = 0,33 \text{ ns}^{-1}$ et $\Gamma_2 = 0,006 \text{ ns}^{-1}$). Quelques études récentes tendent à montrer que dans le système CdSe/CdS, la délocalisation de l'électron est restreinte à basse température à cause d'un changement d'alignement des bandes de conduction entre ces deux matériaux [154] [Javaux à venir]. Nous pouvons alors penser qu'à température ambiante la différence d'énergie entre les états $|0^U\rangle$ et $|\pm 1^U\rangle$ et celle entre $|\pm 1^L\rangle$ et $|\pm 2\rangle$ est inférieure à 4,2 meV. Avec l'équation III.63 et en prenant $\Delta = 64 \text{ meV}$ (échantillon P4), nous obtenons un terme maximum d'interaction d'échange électron-trou $\eta = 1,4 \text{ meV}$. Ces valeurs sont donc cohérentes avec l'approximation utilisée $\Delta \gg \eta$ lors de l'ajustement du spectre d'excitation par seulement une gaussienne pour la transition LX. En recalculant les probabilités d'émission depuis les trois niveaux de la structure fine en incluant les effets de

forme, nous trouvons que l'émission de l'échantillon *P4* est toujours polarisée à 97 % environ.

III.10 Étude sur la croissance anisotrope de la coque de CdS : perspectives

Dans les sections précédentes nous avons montré que ces nouveaux nanocristaux CdSe/CdS à coque plate présentent des propriétés optiques très intéressantes, notamment au niveau de la polarisation de leur émission. Dans cette section, nous revenons sur la synthèse de coque plate de CdS afin d'essayer de comprendre les mécanismes induisant cette croissance anisotrope, ceci notamment dans le but de l'appliquer à d'autres matériaux.

Nous présenterons les éléments essentiels à la croissance anisotrope telles que la vitesse d'injection des précurseurs de coque et la préparation du précurseur de cadmium. Cependant le mécanisme même de la croissance anisotrope est toujours en cours d'exploration.

III.10.1 Facettes exhibées

Les facettes exhibées par les nanocristaux sont les facettes dont la croissance est la plus lente. En effet, celles qui au contraire ont une croissance très rapide disparaissent. Maintenant que nous connaissons les directions de croissance privilégiées qui permettent de former les nanocristaux CdSe/CdS à coque plate, il est possible d'étudier les facettes dont la croissance est "bloquée" ou favorisée, afin de mieux comprendre les mécanismes responsables de la croissance anisotrope.

Les facettes (001) et (00 $\bar{1}$) présentent des plans purs, composés soit d'atomes de cadmium, soit d'atomes de soufre (voir figure III.42). Il est probable que ces plans se terminent plutôt des deux côtés par du cadmium, dont l'acide oléique déprotoné (R-COO $^-$) peut compenser la charge. À l'aide du logiciel CaRIne, nous pouvons obtenir le nombre d'atomes de cadmium de surface par nanomètre carré pour ces deux faces : 6,75 Cd/nm 2 , en réseau hexagonal (distance entre Cd de surface 4,14 Å). Les acides carboxyliques ne compenseront pas de la même manière les facettes (001) et (00 $\bar{1}$) car ces dernières présentent respectivement 1 et 3 liaisons pendantes [155]. Pour la facette (001), deux atomes

de cadmium se partageront (équilibre dynamique) un acide carboxylique alors que pour la facette $(00\bar{1})$ deux atomes de cadmium en partageront trois. Nous aurons donc en moyenne 3-4 acides oléiques par nm^2 qui passiveront la surface (001) et environ 10 acides oléiques par nm^2 qui passiveront la surface $(00\bar{1})$. Ces deux facettes font partie des plans les plus riches en cadmium de la structure wurtzite. Les acides carboxyliques pourront alors avoir une forte affinité pour ces facettes et donc réduire leur croissance.

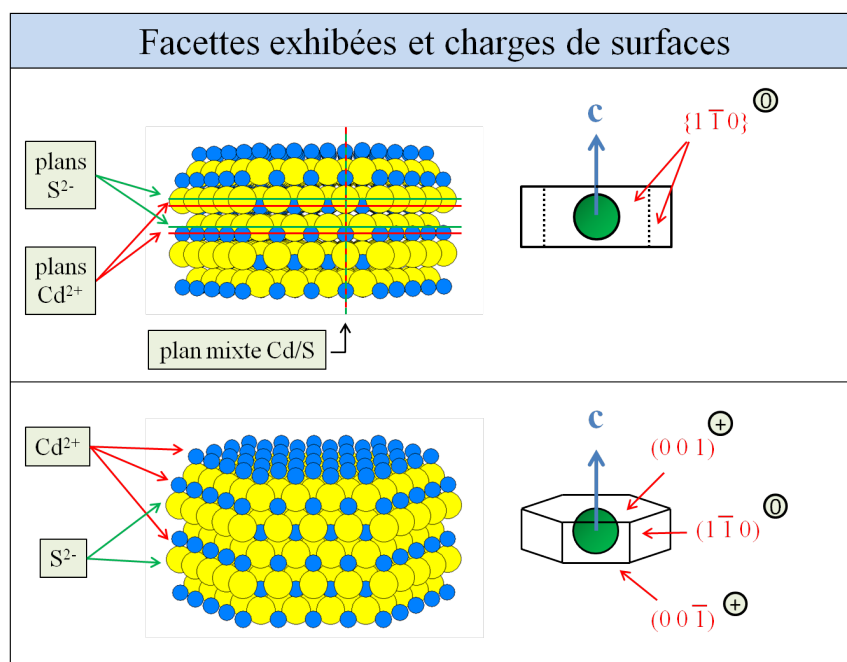


FIGURE III.42 – Schémas de nanocristaux obtenus sous *CaRIne* présentant les mêmes facettes $\{0,0,1\}$ et $\{1,-1,0\}$ que celles exhibées par les nanocristaux *CdSe/CdS* à coque plate obtenus à l'aide du protocole *P* et *Pb* (taille de cristal non représentative du système).

Contrairement aux facettes 001 , les facettes $1\bar{1}0$ exhibent des plans mixtes cadmium-soufre (voir figure III.42) avec en moyenne 3,58 atomes de Cd ou S par nm^2 . Ces plans sont donc globalement neutres et peuvent être passivés par des ligands neutres telles que les amines primaires utilisées pour le protocole *P* ou *Pb*. Ces atomes de surface présentent d'une facette sur l'autre une ou deux liaisons pendantes. Les acides phosphoniques sont connus pour avoir une forte affinité pour ces facettes et peuvent interagir avec les cations grâce à l'oxygène portant la double liaison et avec les anions par liaisons hydrogènes, ce qui permet d'obtenir des nanocristaux en forme de bâtonnets [156].

La nature des ligands présents dans la synthèse peut donc fortement modifier la forme

finale des nanocristaux en jouant sur la réactivité relative des facettes. L'arrangement des atomes de surface, notamment leur densité détermine aussi la nature des ligands qui s'y "attachent" (fonction terminale et encombrement de chaîne). L'affinité des ligands avec une surface peut aussi être augmentée avec les interactions entre les longues chaînes carbonnées (interactions hydrophobes).

III.10.2 Les paramètres de la synthèse anisotrope

En comparant les protocoles *S* et *P/Pb* décrits dans la section III.3, nous pouvons remarquer qu'ils sont proches, notamment au niveau des ligands utilisés. Dans la littérature, il a été montré expérimentalement que les concentrations en précurseurs et en ligands ont un rôle important sur les cinétiques de croissances des différentes facettes cristallines [157]. Afin d'interpréter et de comprendre les résultats des variations de la forme de la coque des nanocristaux entre nos différentes synthèses, nous avons testé plusieurs paramètres : la préparation du précurseur de cadmium, la température de synthèse de coque et l'injection des précurseurs.

III.10.2.1 Étude sur la préparation du précurseur de cadmium utilisé

La température de préparation de l'oléate de cadmium utilisé pour la croissance de coque joue un rôle très important sur l'aspect final des particules obtenues. Ce précurseur est synthétisé en chauffant de l'oxyde de cadmium dans un excès d'acide oléique. Vers 160 °C, l'acide oléique complexe le cadmium et de l'eau est produite durant la réaction. Cette dernière sera éliminée par dégazage à plus basse température (voir protocole de synthèse annexe I). La croissance d'une coque de CdS en SILAR (couche par couche) avec ce précurseur a déjà été rapportée dans la littérature et donne des nanocristaux finaux plutôt isotropes et sans dédoublement ou élargissement du premier exciton [43, 9]. Si maintenant le même protocole est utilisé mais en utilisant de l'oléate de cadmium ayant été chauffé à 300 °C, nous obtenons des coques plates (protocole *P*, voir section III.4). La température de synthèse de ce précurseur semble donc modifier sa réactivité. Nous étudierons chimiquement les différences présentes entre les deux précurseurs de cadmium oléate plus loin dans cette section.

L'eau semble jouer un rôle dans la modification du précurseur de cadmium car, si l'AO

est chauffé à 300 °C avant complexation et que le $\text{Cd}(\text{AO})_2$ dans l'AO est formé ensuite à 160 °C, son utilisation ne donne pas de dédoublement sur les spectres d'excitation.

D'habitude, l'oléate de cadmium est synthétisé à 0,5 mol/L dans l'acide oléique, ce qui donne une proportion Cd : AO de 1 : ~ 6 (soit ~ 4 AO en plus de la stœchiométrie). Nous avons essayé de modifier ces proportions dans la synthèse de coque de CdS en utilisant les mêmes quantités de cadmium injecté à chaque couche (précurseur préparé à 300 °C puis dilué à 0,1 mol/L dans l'ODE). En augmentant la quantité d'acide oléique introduit pour chaque couche à Cd : AO = 1 : ~ 9,5, nous n'obtenons plus de dédoublement ou d'élargissement du premier exciton alors que pour Cd : AO = 1 : ~ 4, nous obtenons les mêmes résultats qu'avec le protocole *P*. Il est possible qu'une quantité plus importante d'acide oléique favorise une croissance plus isotrope en "rongeant" les nanocristaux [40].

III.10.2.2 Autres facteurs influençant la croissance anisotrope

La température à laquelle la croissance de CdS a lieu a aussi un effet sur la forme finale des nanocristaux. Expérimentalement, nous avons vu que la synthèse de coque à haute température, par exemple 260 °C, favorise une croissance plus isotrope. Ceci peut être le résultat d'une diminution de la différence de réactivité entre les facettes à haute température [23]. Malheureusement les synthèses réalisées en-dessous de 230-240 °C favorisent la nucléation secondaire car la réactivité du $\text{Cd}(\text{AO})_2$ et du $\text{S}(\text{ODE})$ devient trop faible.

Spectralement nous obtenons moins de dédoublement lorsque la synthèse est commencée par une injection de soufre plutôt que de cadmium. Cette différence n'est toujours pas bien comprise mais montre encore que le précurseur de cadmium joue un rôle important dans la croissance anisotrope. D'autre part, si le soufre et le cadmium sont introduits en même temps, en goutte à goutte lent (vitesse basée sur celle de la SILAR) après une première injection de cadmium, nous observons un dédoublement du premier exciton mais qui est accompagné par un élargissement du spectre d'émission.

Nous avons donc gardé le protocole SILAR mais afin de ne pas être mobilisé en continu devant la synthèse, nous avons utilisé deux pousse-seringues, l'un pour l'injection de cadmium, l'autre pour l'injection de soufre, que nous utiliserons successivement à chaque couche. Avec ce protocole, nous avons pu diminuer la vitesse d'injection pour étudier son effet (protocole *Pb*, voir section III.3). En comparant l'évolution de la taille latérale et de l'épaisseur des coque pour le protocole *P* et *Pb* figure III.13, nous voyons clairement que

le protocole *Pb* amplifie la croissance anisotrope avec environ deux monocouches de CdS déposées suivant l'axe *c* du cristal ($\sim 0,7$ nm) et plus de 5 nm dans le plan perpendiculaire. Le dédoublement LX-HX correspondant est de presque 70 meV pour l'échantillon *Pb6* alors qu'avec le protocole *P* il n'était que de 64 meV (voir figure III.17-b et réf. [116] pour la comparaison des spectres d'excitation correspondant respectivement aux protocoles *Pb* et *P*). La vitesse d'injection des précurseurs de coque est donc un paramètre crucial pour la croissance quasi-bidimensionnelle.

III.10.3 Effet de l'oléate de cadmium chauffé à 300 °C

III.10.3.1 Analyse RMN et par spectroscopie de masse

La préparation de l'oléate de cadmium à 160 °C ou à 300 °C modifie la forme finale de la coquille des nanocristaux CdSe/CdS. Nous avons donc cherché à analyser chimiquement les différences entre ces deux précurseurs. Nous avons tout d'abord utilisé la résonance magnétique nucléaire (RMN) du cadmium, du carbone et de l'hydrogène, en collaboration avec François Ribot du CMCP (Collège de France) et ensuite la spectroscopie de masse, en collaboration avec Céline Fosse au laboratoire de spectrométrie de masse à Chimie Paris.

Nous avons analysé successivement les spectres RMN (^{113}Cd , ^{13}C et ^1H) de l'acide oléique (AO), de l'oléate de cadmium préparé à 160 °C à 0,5 mol/L dans l'AO et celui préparé à 300 °C afin de les comparer. Pour cela, les échantillons sont dilués dans du chloroforme deutéré (50-50 % ou 6-94 % en volume) et analysés avec un spectromètre Bruker AV^{III} 300, équipé d'une sonde BBFO 5 mm. Les spectres RMN obtenus ne sont pas présentés dans ce manuscrit mais leurs interprétations par F. Ribot sont présentées et discutées ci-dessous.

Les analyses en RMN du carbone et du proton montrent que des impuretés (10 % suivant Sigma-Aldrich, voir annexe I) sont bien présentes dans l'AO mais leur nature exacte reste difficile à déterminer. Cependant il propose les familles de composés suivantes : les isomères de l'AO avec une double liaison en position autre que 9 et des diènes, c'est à dire des acides gras possédant deux doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ espacées de 3 carbones (" $n/n+3$ ", comme l'acide linoléique, voir figure III.44) et 2 (" $n/n+2$ ") carbones. La RMN du cadmium pour les échantillons de $\text{Cd}(\text{AO})_2$ à 0,5 mol/L dans l'AO ne semble pas révéler de

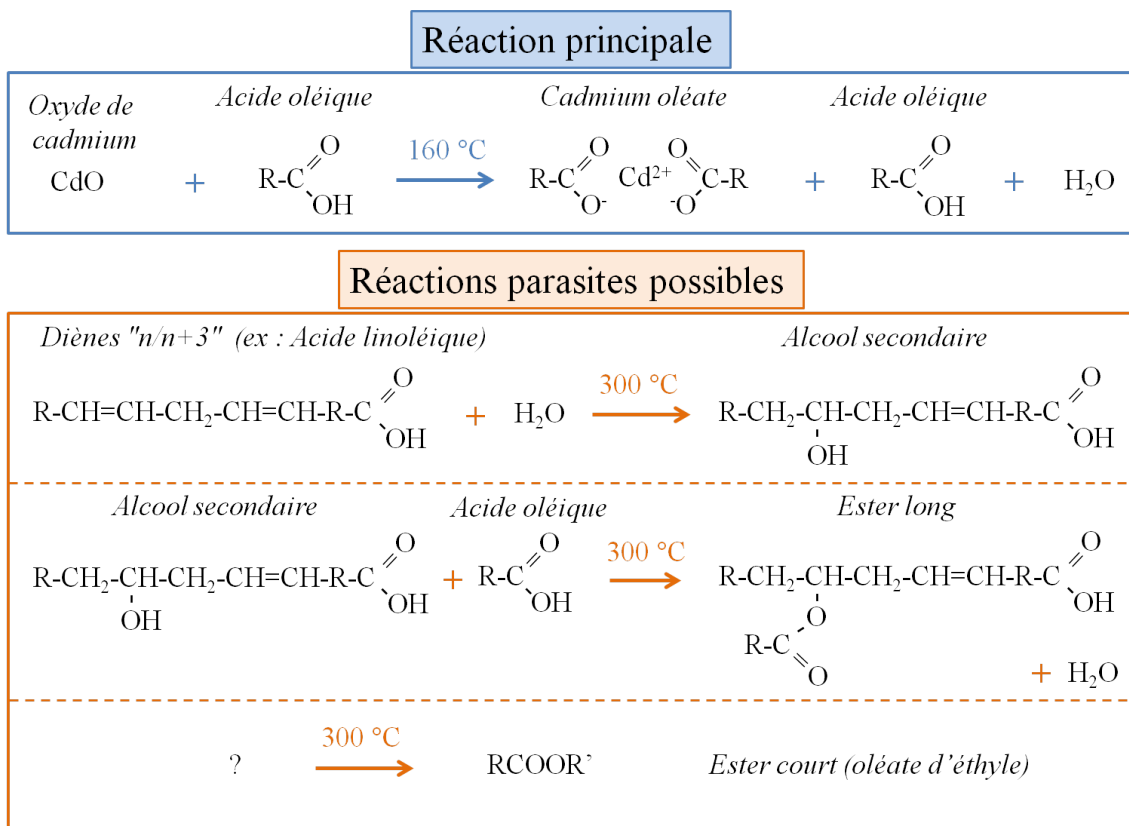


FIGURE III.43 – Schéma de différentes réactions possible lors de la complexation du cadmium oléate à haute température (réactions non équilibrées).

différences significatives entre celui préparé à 160 °C et celui à 300 °C. Il ne semble pas que de l'oxyde de cadmium soit présent dans l'échantillon du précurseur préparé à 300 °C, malgré la couleur un peu plus foncée pour cet échantillon (celui préparé à 160 °C est blanc). Les spectres RMN en ^{13}C et en ^1H du $\text{Cd}(\text{AO})_2$ préparé à 160 °C dévient de ceux de l'AO uniquement pour les sites proches de la fonction carboxylate ($-\text{COOH}$). Nous obtenons des décalages moyens, liés à la dynamique rapide entre l'acide seul ($\text{R}-\text{COOH}$) et celui complexé au cadmium ($(\text{R}-\text{COO}^-)_2 + \text{Cd}^{2+}$). De façon générale, les signaux ^{13}C associés aux impuretés de l'AO restent inchangés. Avec le $\text{Cd}(\text{AO})_2$ préparé à 300 °C, nous observons les mêmes résonances principales en ^{13}C et en ^1H . Cependant, de nouvelles résonances apparaissent pour cet échantillon et certaines intensités relatives sont modifiées par rapport au $\text{Cd}(\text{AO})_2$ préparé à 160 °C. Les différences apparaissent au niveau des résonances des doubles liaisons carbone-carbone, où nous observons l'apparition de signaux $\text{C}=\text{O}$, caractéristiques de deux esters (RCOOR') différents. La RMN DOSY (spectroscopie

pie d'ordre de diffusion) du proton montre que l'un d'entre eux diffuse environ deux fois plus vite que l'AO (et le $\text{Cd}(\text{AO})_2$) alors que l'autre diffuse plus lentement. Ces espèces seraient présentes à environ 1 % dans la préparation de $\text{Cd}(\text{AO})_2$ à 0,5 mol/L dans l'AO faite à 300 °C. Conjointement à l'apparition de ces esters, nous notons une diminution, dans des proportions similaires, des signaux correspondant aux diènes " $n/n + 3$ ". Nous pouvons penser que l'ester diffusant lentement présente une chaîne plus longue et/ou une meilleure complexation avec le cadmium. Celui-ci pourrait être formé à partir d'un alcool secondaire, provenant de l'hydratation d'une double liaison des diènes " $n/n + 3$ " à haute température (voir schéma figure III.43), de l'eau étant formée lors de la complexation du carboxylate. L'autre ester correspondrait à une espèce plus petite comme l'oléate d'éthyle, ou à une espèce interagissant peu avec le cadmium. Sa provenance est moins claire mais pourrait également être due à une dégradation des impuretés présentes dans l'AO.

Afin de confirmer ou non la formation de ces deux espèces dans le $\text{Cd}(\text{AO})_2$ préparé à 300 °C, nous avons, en collaboration avec Céline Fosse, étudié l'échantillon en spectroscopie de masse. L'analyse révèle que l'ester court correspondant à l'oléate d'éthyle est bien présent dans le mélange oléate de cadmium/acide oléique préparé à 300 °C, alors qu'il ne l'est pas dans celui préparé à 160 °C. Par contre, aucun ester à chaîne longue n'est détecté dans l'échantillon $\text{Cd}(\text{AO})_2/\text{AO}$ préparé à 300 °C. Nous n'avons donc pas plus d'information sur la nature de l'espèce contenant un groupement ester et qui diffuse lentement. Par contre la présence d'un ester court du type oléate d'éthyle est confirmée, même si son origine est inconnue.

III.10.3.2 Résultats préliminaire sur le rôle des esters et des diènes sur la croissance de CdS

L'oléate d'éthyle étant commercial, nous avons voulu tester son rôle dans la croissance anisotrope de la coque de CdS. Nous n'attendons pas d'interaction forte de cette espèce avec la surface des nanocristaux. En effet, une complexation peut avoir lieu avec le cadmium appauvri en électron et les doublets non liants des deux oxygènes présents dans la fonction ester, mais cette interaction devrait être beaucoup plus faible que l'interaction électrostatique entre les carboxylates et les cations de surface. Nous avons essayé d'ajouter quelques pourcents (5 %) d'oléate d'éthyle à la préparation de $\text{Cd}(\text{AO})_2/\text{AO}$ à 160 °C en utilisant une modification de la synthèse *Pb* (injection lente, voir section III.3). Mal-

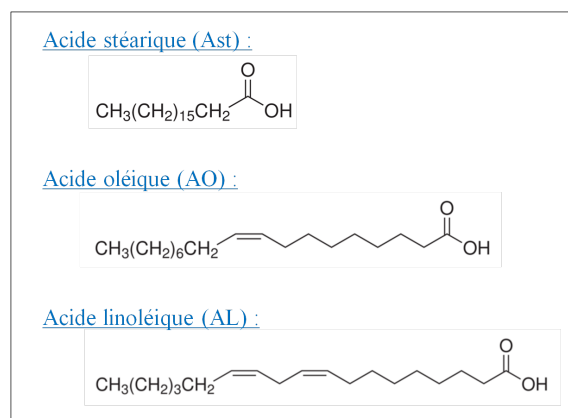


FIGURE III.44 – Formule des différents précurseurs de cadmium utilisés.

heureusement, les différences entre les nanocristaux obtenus avec cette méthode et ceux préparés de manière identique mais sans ester ne sont pas significatives et nous obtenons dans les deux cas des coques plates. L'effet de l'introduction lente des précurseurs tient alors un rôle majeur dans la croissance. Il est difficile de s'affranchir de ce paramètre car l'oléate d'éthyle avait déjà été testé avec le protocole *P*, plus rapide, mais sa présence induisait de la nucléation secondaire de CdS. Ceci empêchait donc de quantifier son effet sur la croissance de coque. Si cette espèce tient un rôle dans l'anisotropie de la coquille de CdS, son effet n'a toujours pas été clairement montré et n'est pas compris à ce jour.

Nous avons donc voulu tester le rôle des doubles liaisons carbone présentes dans l'acide oléique (1 seule) et dans ses impuretés (2 doubles liaisons) dans la dégradation et/ou la formation de nouvelles espèces capables de modifier la croissance. Pour essayer d'augmenter les quantités d'impuretés ayant deux doubles liaisons carbone, nous avons préparé de l'oléate/linoléate de cadmium à 300 °C (voir figure III.44 pour la formule de ces deux ligands) en proportions AO : AL à 90 % : 10 % en moles (protocole *Pb* décrit section III.3). Nous obtenons avec ce précurseur de cadmium des nanocristaux à coque plate avec un rapport d'aspect légèrement meilleur que dans le cas d'une même synthèse avec de l'oléate de cadmium pur également préparé à 300 °C. Des études complémentaires sont à effectuer pour vérifier que la différence entre les synthèses avec ou sans acide linoléique sont significatives ou non, la vitesse d'injection étant un paramètre majeur.

III.10.3.3 Conclusion et perspectives sur la croissance anisotrope

Même si les mécanismes de croissance anisotrope ne sont pas encore complètement élucidés, nous avons identifiés deux paramètres principaux responsables de la croissance privilégiée dans le plan (a, b) et limitée suivant l'axe c : le précurseur de cadmium, dont les effets exacts restent à déterminer et la vitesse d'injection des précurseurs. Plus cette dernière est lente, plus elle favorise la croissance bidimensionnelle. Pour comprendre l'origine des changements de réactivité du précurseur de cadmium, il serait intéressant de faire une synthèse au stéarate de cadmium non stœchiométrique, qui ne présente aucune insaturation (voir figure III.44). Comprendre les mécanismes de réaction nous permettrait alors d'appliquer la synthèse à d'autres hétéro-structures.

III.11 Conclusion sur les nanocristaux à coque plate

Nous avons vu dans ce chapitre qu'il est possible de synthétiser des nanocristaux colloïdaux de semi-conducteur composés d'un cœur sphérique de CdSe et d'une coque plate de CdS. Nous avons réussi à contrôler la croissance de la coque afin que seulement quelques monocouches de CdS soient déposées suivant l'axe c de la structure cristallographique wurtzite, alors que la croissance dans le plan (a, b) est de plusieurs nanomètres. Pour la première fois nous avons réussi à développer une synthèse dont les cinétiques de croissance des différentes facettes sont l'opposé de la croissance de nano-bâtonnets, systèmes quasi-unidimensionnels bien connus dans la littérature.

Cette croissance anisotrope a des effets importants sur les propriétés optiques des nanocristaux. En particulier, le premier exciton éclate en deux. L'écart entre les deux premières transitions peut atteindre jusqu'à 70 meV et est donc clairement visible sur les spectres d'absorption et d'excitation à température ambiante. Les effets d'une pression anisotrope sur la structure fine de nanocristaux composés d'un cœur sphérique et d'une coque en forme de bâtonnet avaient déjà été discutés dans la littérature. Malheureusement les preuves expérimentales directes ne sont visibles qu'à basse température. Ceci est dû au fait que le terme correspondant à la pression anisotrope de la coque sur le cœur est négatif et donc en partie compensé par le terme positif lié à l'asymétrie de la structure cristalline. Dans le cas de nanocristaux à coque plate, nous avons utilisé un modèle simple pour essayer d'évaluer les contraintes dues à la pression anisotrope exercée par la coque.

La dilatation de la maille dans le plan (a, b) du cristal visible sur les mesures de GPA renforce la validité du sens de la déformation de la maille proposé théoriquement. Nous obtenons un terme positif pour le dédoublement dû à la pression anisotrope qui s'additionne au terme dû à la structure cristalline. Les valeurs calculées sont cohérentes avec le dédoublement du premier exciton visible en absorption.

Ce dédoublement du premier exciton induit une polarisation de l'émission quasi-bidimensionnelle dans le plan (a, b). Celle-ci a été vérifiée expérimentalement, à l'échelle du nanocristal individuel et en ensemble, par des mesures d'anisotropie. Ces mesures confirment notre modèle avec un dédoublement de l'exciton en excitons "trou lourd" et "trou léger". En plus des effets électroniques qui modifient la structure fine du premier exciton de ces nanocristaux, un effet de forme à l'interface entre la particule et son environnement amplifie la polarisation de l'émission (mais aussi de l'excitation) dans le plan du cristal. Avec l'échantillon *Pb6* nous nous attendons à une polarisation dans le plan (a, b) à presque 98 % pour un dédoublement de 69 meV et un facteur de forme de presque 1 : 2,2.

L'éclatement du premier pic excitonique en deux est interprété comme le résultat du dédoublement des bandes du trou lourd et du trou léger. La valeur importante du dédoublement et ses effets sur les propriétés optiques des nanocristaux montrent l'intérêt de pouvoir contrôler finement la géométrie de la coquille dans les systèmes à hétéro-structures.

En plus de leurs propriétés de polarisation, ces nanocristaux présentent un intérêt pour les études à basse température : contrairement aux nanocristaux cœur/coque sphériques ou en forme de bâtonnets, les niveaux émissifs de ces nanocristaux à coque plate peuvent être décrits par un système à trois niveaux sur une grande gamme de température. De plus, l'uniformité des temps de vie de ces objets motive leur étude en ensemble par rapport aux mesures à l'échelle individuelle qui prennent un temps considérablement plus long.

La dernière propriété de ces nanocristaux présentée dans cette thèse est leur orientation contrôlée. A cause de leur forme anisotrope, la plupart des nanocristaux se déposent spontanément à plat sur un substrat (grille de MET, lamelle de verre). Leur axe c, qui définit l'orientation des dipôles à l'émission et à l'excitation, est alors perpendiculaire au plan du substrat. Nous pouvons espérer que cette propriété motivera l'utilisation de ces nanocristaux pour différentes applications. Nous citerons pour l'instant la collaboration que nous avons avec Jean-Pierre Hermier, qui s'intéresse à leur couplage avec des structures d'or, et qui vient d'être soutenue par l'acceptation d'un projet ANR commun. Nous espérons

aussi que des études sous champ magnétique de nanocristaux orientés seront prochainement réalisées par Louis Biadala, soit à Dortmund dans l'équipe de M. Bayer, soit dans l'équipe de J-P. Hermier.

La plupart des travaux présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication disponible référence [116]. Elle inclue la synthèse des nanocristaux à coque plate par le protocole *P*, le modèle de pression et les propriétés de polarisation à l'émission et à l'excitation. Cependant de nombreuses études restent à réaliser pour comprendre les mécanismes de la synthèse et aller plus loin dans le développement de nanocristaux plats, notamment au niveau du facteur de forme final et de leur composition.

Chapitre IV

Synthèse et caractérisation de nanocristaux CuInS_2 et CuInSe_2

IV.1 Introduction

L'une des applications importantes des nanocristaux colloïdaux de semi-conducteur est l'imagerie biologique. En effet, en imagerie optique les nanocristaux présentent de nombreux avantages comparés aux fluorophores organiques [158, 159, 160, 161]. Leur section efficace d'absorption est large et couvre une gamme importante de longueurs d'onde. Leur résistance au photo-blanchiment, renforcée notamment par la croissance d'une coque, permet leur utilisation sur une grande échelle de temps. Enfin, leur taille relativement importante peut être utilisée pour des fonctionnalisations multiples de leur surface.

L'utilisation des nanocristaux de semi-conducteur pour l'imagerie biologique a été possible dès 1998, après les premières synthèses de coque qui ont permis avec succès leur solubilisation dans l'eau, sans perte complète de fluorescence [158]. Depuis, leur utilisation n'a cessé d'augmenter, motivée par le développement de nombreux matériaux [162, 163, 160, 46, 31].

IV.1.1 Intérêt du proche infrarouge

La diversité des nanocristaux colloïdaux existants permet de couvrir une large gamme de longueurs d'onde grâce à la dépendance en taille et composition de leurs propriétés

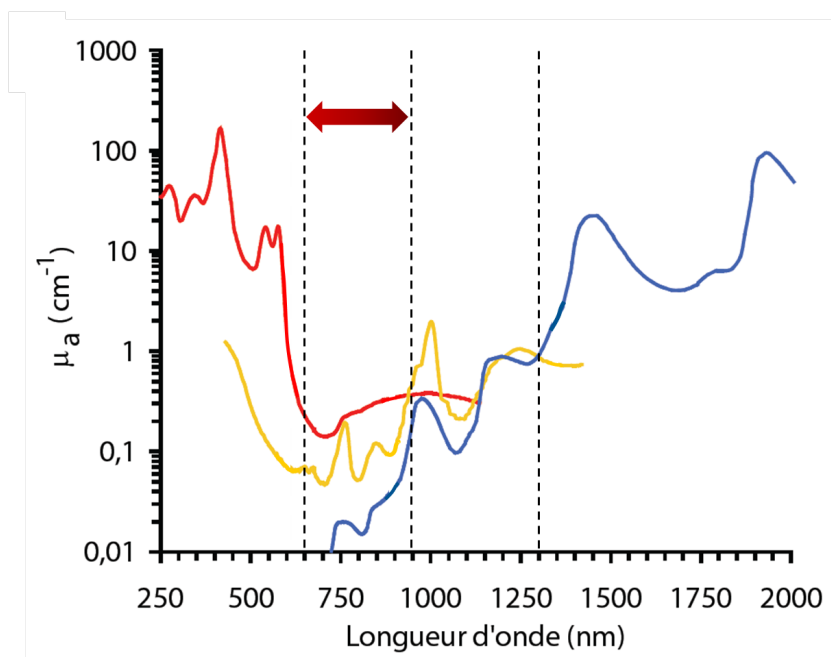


FIGURE IV.1 – Coefficients d'absorption des principaux composants des tissus biologiques en fonction de la longueur d'onde : l'hémoglobine en rouge (ici représenté pour 6 % de la masse tissulaire), les lipides en jaune (ici 15 %) et l'eau en bleu (ici 70 %). Les composés restant absorbent dans le visible. Image tirée de la référence [164].

optiques. Cette gamme s'étend de l'ultraviolet (UV) à l'infrarouge (IR). L'infrarouge et le proche infrarouge sont particulièrement intéressants pour les applications concernant les télécommunications, les photo-détecteurs, la photovoltaïque et l'imagerie biologique [165, 31, 166].

Pour les applications en imagerie biologique, la fenêtre du proche infra-rouge 750-1250 nm est une plage particulièrement intéressante pour l'excitation et la détection. En effet, elle correspond à une gamme spectrale où les photons sont peu absorbés par les tissus biologiques. En effet, les molécules organiques les constituant absorbent principalement dans l'UV et le visible alors que les molécules d'eau absorbent dans l'IR, voir figure IV.1. Les photons y sont aussi faiblement diffusés (la diffusion diminue avec la longueur d'onde). Les photons possédant ces longueurs d'onde permettent d'exciter plus profondément dans les tissus (épaisseur maximale de l'ordre de quelques centimètres, dépend de la nature du tissu) et sont facilement collectés. De plus, à ces longueurs d'onde d'excitation, l'auto-fluorescence des tissus est réduite. La gamme au-dessus de ~950 nm est limitée par la

mauvaise sensibilité des détecteurs. La plage de longueurs d'onde comprises entre 750 et 950 nm correspond alors à une gamme où le rapport signal de fluorescence sur bruit est optimal.

Dans cette gamme de longueurs d'onde, l'utilisation de nanocristaux de semi-conducteur est très prometteuse par rapport aux fluorophores organiques dont les rendements quantiques de fluorescence sont faibles (maximum de la dizaine de pourcents) et dont la section efficace d'absorption est bien moindre (rapport environ $1/10$ - $1/100$). De plus, les nanocristaux de semi-conducteur ont montré une bien meilleure résistance au photoblanchiment, notamment avec les structures cœur/coquille. La longueur d'onde d'absorption et d'émission de ces objets, accordable avec leur taille et composition, permet de se placer dans la fenêtre spectrale idéale pour l'imagerie *in vivo*.

IV.1.2 Toxicité des nanocristaux de semi-conducteur dans le proche infrarouge

De nombreux nanocristaux de semi-conducteur binaire possèdent une bande interdite directe dont la largeur permet une émission dans le proche IR (dans la classe des IV-VI [167, 168], des III-V [169, 170, 171, 172, 173, 174] et plus récemment dans la classe des II_3V_2 [175, 176, 177] et des $\text{I}_2\text{-VI}$ [178, 179, 180]). Les hétéro-structures de type II composés de semi-conducteurs II-VI permettent aussi une émission dans la fenêtre spectrale d'intérêt, grâce à leur bande interdite indirecte [30, 181, 122]. Cependant, l'utilisation de tels matériaux est souvent limitée par la forte toxicité des éléments qui les composent, comme le cadmium, le plomb, l'arsenic, etc.

Il a été montré que la toxicité de nanocristaux injectés dans un milieu biologique dépend largement de la nature des molécules organiques présentes en surface [182]. C'est en effet la surface qui détermine la biodistribution. Cependant, pour les études en imagerie *in vivo* qui se déroulent sur des échelles de temps relativement importantes, la composition même du nanocristal peut être problématique. En effet, les nanocristaux ne sont généralement pas éliminés et leur dégradation progressive peut libérer les éléments les constituant. Or certains éléments sont connus pour leur toxicité importante comme par exemple le plomb et le cadmium. Ces atomes ne sont donc pas indiqués dans la composition de nanocristaux utilisés pour des applications en imagerie *in vivo*. Les applications en opto-électronique

comme les diodes ou les cellules solaires sont aussi de plus en plus confrontées au problème de la toxicité des composants.

Le phosphore d'indium InP a attiré beaucoup d'attention car il permet d'atteindre le proche infrarouge ($E_g=1,35$ eV à température ambiante, correspondant à un maximum théorique de 920 nm environ en longueur d'onde) tout en étant composé d'éléments jugés moins toxiques que ceux présentés précédemment. Malheureusement, les précurseurs de P^{III} sont rares et chers, comme par exemple la tris(triméthylsilyl)phosphine [172] et/ou font intervenir le gaz mortel PH_3 pendant la réaction (par exemple le phosphore de calcium, utilisé pour réduire le coût des synthèses [174]). D'autres sources de phosphore sont utilisées comme le phosphore blanc mais ce précurseur très réactif est toxique et très inflammable [183]. En général, il est difficile d'atteindre avec InP des longueurs d'onde supérieures à 750 nm en gardant un bon rendement quantique ($> 20-30\%$), même en présence d'une coquille de ZnS [172, 174].

IV.1.3 Nanocristaux de semi-conducteur I-III-VI₂

Les nanocristaux colloïdaux de composition ternaire et plus offrent une alternative intéressante aux II-VI, III-V et IV-VI car leur composition variée permet de choisir des éléments à toxicité réduite et abondants dans la nature comme le cuivre, le zinc et le soufre. Les semi-conducteurs I-III-VI₂ présentent en général une structure cristallographique quadratique appelée chalcopyrite, issue de la structure diamant (voir figure IV.2). Si l'enchaînement des deux cations dans le cristal est aléatoire, la structure est sphalérite (zinc-blende).

Les matériaux $CuInS_2$ et $CuInSe_2$ font partie de la classe des semi-conducteurs I-III-VI₂ qui ne contiennent pas d'éléments lourds toxiques. Ils possèdent une bande interdite directe de largeur 1,53 et 1,04 eV à 300 K, respectivement. La valeur de leur rayon de Bohr est respectivement de 3,9 et 5,4 nm, ce qui permet de se placer en régime de confinement fort pour des tailles de nanocristaux inférieures ou égales. Les transitions à l'excitation et à l'émission peuvent alors avoir lieu dans la gamme du visible et du proche infrarouge, avec des longueurs d'onde maximales à 810 et 1190 nm environ, respectivement.

Ces matériaux ont d'abord été utilisés pour l'élaboration de cellules solaires sous forme de couches minces car leur spectre d'absorption (bande interdite directe) large permet

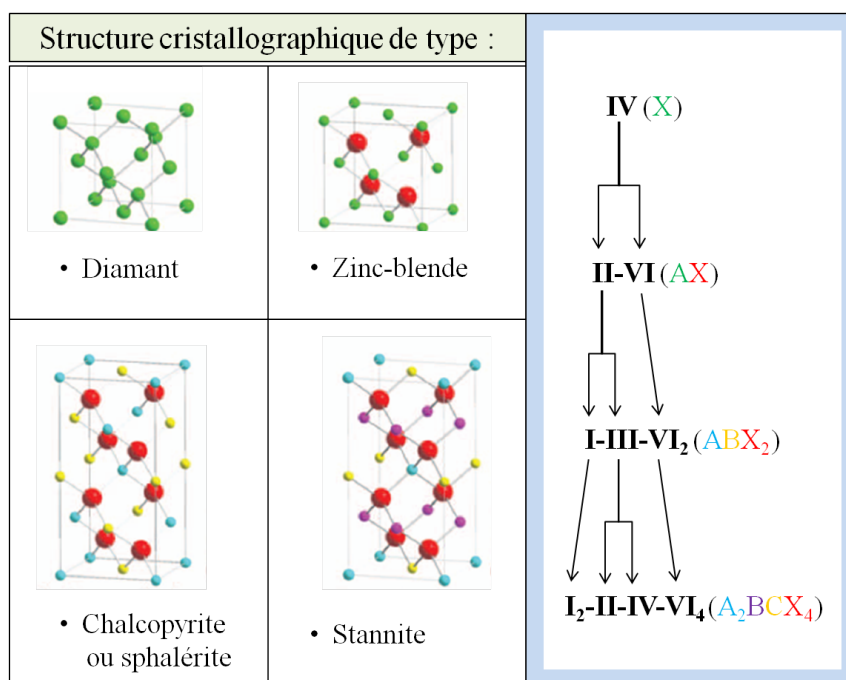


FIGURE IV.2 – Schéma de différentes structures cristallographiques issues de la structure diamant (IV) : la structure zinc-blende (II – VI), la structure chalcopyrite (I – III – VI₂) et la structure stannite (I₂ – III – IV – VI₄) [184].

de couvrir toute la plage du visible et une partie du proche infrarouge [185]. Ils ont ensuite été synthétisés en tant que nanocristaux colloïdaux par de multiples méthodes : par décomposition de précurseurs contenant les trois sources d'éléments [186, 187, 188], en autoclave [189] ou par injection à haute température en milieu organique [190]. Cependant, ces nanocristaux ne présentaient pas ou très peu d'émission. Depuis, de nombreux groupes se sont intéressés à ces systèmes à composition ternaire dans le but d'améliorer leurs propriétés optiques [191, 192, 193, 194]. C'est notamment la croissance d'une coquille de sulfure de zinc à la surface qui a permis d'obtenir des rendements quantiques de fluorescence jusqu'à 60-70 % environ pour le système CuInS₂/ZnS [195, 196, 197], ~50 % pour CuInSe₂/ZnS [198, 199], dans la gamme du visible et environ 2-3 fois moins dans le proche IR. La coquille de ZnS a permis de solubiliser ces nanocristaux en milieu aqueux tout en préservant leur propriétés optiques et de les utiliser pour des applications en imagerie *in vivo* [195, 196, 198, 200, 199].

Dans ce chapitre, nous présenterons des synthèses de nanocristaux CuInS₂ et CuInSe₂ développées au laboratoire et nous discuterons des propriétés structurales et optiques des

nanocristaux obtenus et du rôle de la croissance d'une coquille de sulfure de zinc sur leur propriétés optiques.

IV.2 Synthèse de cœurs fluorescents

Dans cette section, nous décrivons les protocoles de synthèse utilisés pour obtenir des nanocristaux fluorescents de CuInS_2 et CuInSe_2 .

IV.2.1 Synthèse de nanocristaux CuInS_2

IV.2.1.1 Synthèse développée au laboratoire



FIGURE IV.3 – Nanocristaux colloïdaux CuInS_2 dans l'hexane à différentes étapes après l'injection du précurseur de soufre. En haut, en lumière visible (absorbance), en bas, illumination sous lumière ultra-violette (fluorescence).

La particularité de la synthèse de nanocristaux de CuInS_2 développée au laboratoire est qu'elle utilise une source de soufre qui permet de travailler à relativement basse température (moins de 200°C), mais qui est également une source de zinc. Cet atome peut alors être lui aussi incorporé dans le cristal. Ceci a d'une part pour effet d'augmenter le rendement quantique de fluorescence de ces cœurs (environ 30 % maximum) et

d'autre part d'augmenter la largeur de bande interdite. Nous utilisons les précurseurs mono-moléculaires [201] : le diéthylthiocarbamate de zinc (commercial), l'hexyldithiocarbamate de zinc (synthèse à partir de disulfure de carbone, voir en annexe I) ou l'éthylxanthate de zinc (synthèse annexe I et réf. [202]) (voir figure IV.4 pour la formule des ces précurseurs). Chacun possède un atome de zinc pour 4 atomes de soufre mais *a priori* seulement deux soufres seront réactifs [203]. Le précurseur de soufre est injecté dispersé dans de la trioctylphosphine (TOP). Les précurseurs métalliques sont de simples sels (chlorures, iodures, acétates...), introduits en général avec la stœchiométrie In : Cu 1 : 1. De l'amine primaire est aussi utilisée pour la synthèse (oléylamine, OLA), afin d'augmenter la réactivité du système [203].

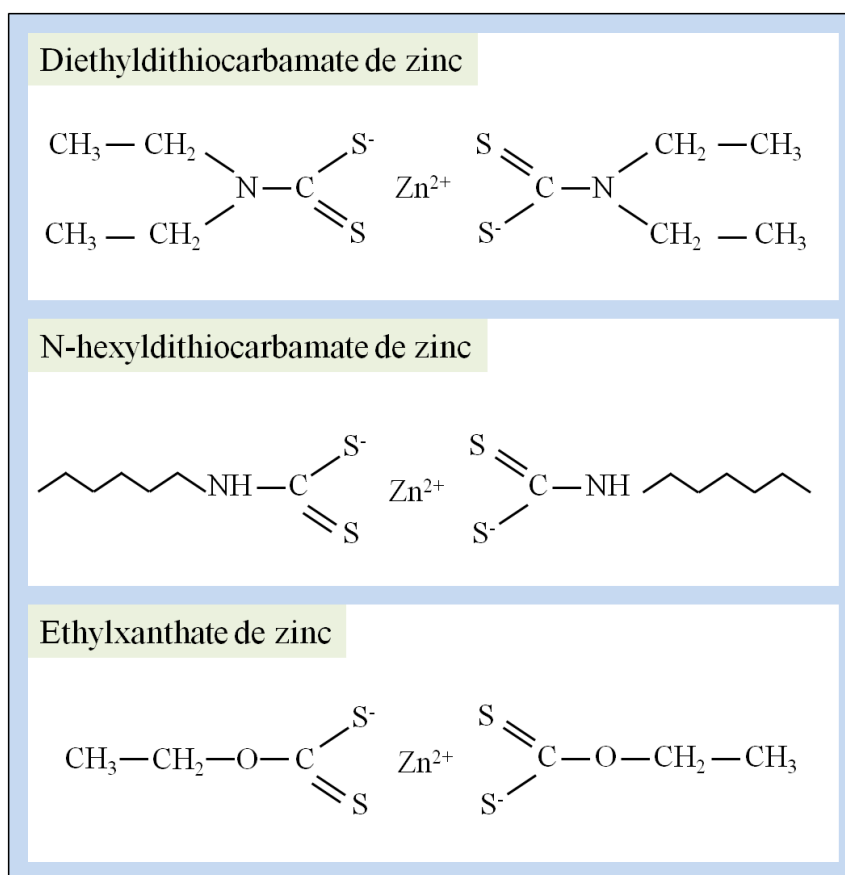


FIGURE IV.4 – Formule chimique des précurseurs de soufre utilisés.

Le protocole de synthèse est le suivant : dans un ballon tricol, 0,2 mmol de CuCl, 0,2 mmol d'InCl₃ sont introduits avec 2 mL de TOP, 2 mL OLA et 10 mL d'octadécène (ODE).

La solution est dégazée à 70 °C pendant 30 min. Sous argon, la température est fixée à 190 °C. La solution devient alors parfaitement incolore et limpide. Une fois la température de consigne atteinte, une solution de 0,2 mmol de N-hexyldithiocarbamate de zinc (ou un autre précurseur présenté figure IV.4) dans 1 mL de TOP est rapidement injectée. La réaction est alors initiée et vire rapidement du jaune au brun. Après quelques minutes de réaction le ballon est refroidi et les nanocristaux sont lavés par centrifugation avec un mélange éthanol/acétone pour ensuite être resuspendus dans l'hexane (voir figure IV.3). La température d'injection et le temps de recuit peuvent être modifiés afin d'obtenir différentes tailles de nanocristaux et donc différentes longueurs d'onde d'émission. La nature des sels métalliques et leur concentration peuvent être modifiées afin d'obtenir des nanocristaux de différentes compositions (voir partie IV.3.4).

IV.2.1.2 Synthèse “Zhong”

Un autre protocole initialement développé par H. Zhong [192] permet de réduire le coût des synthèses et d'augmenter la quantité de nanocristaux synthétisés, en utilisant comme précurseur de soufre du dodécane-thiol en large excès qui fera aussi office de ligand [192, 195, 204, 197]. Ce dernier peut en effet se décomposer à relativement basse température pour réagir avec les sels métalliques. Dans cette synthèse, aucun atome de zinc n'est incorporé mais les cœurs obtenus présentent de la fluorescence. Cette synthèse permettra alors de mieux contrôler les longueurs d'onde finales d'émission dans le proche infrarouge, en évitant l'incorporation de zinc.

IV.2.2 Synthèse de nanocristaux CuInSe_2

La synthèse de nanocristaux fluorescents de CuInSe_2 est bien moins documentée que celle de CuInS_2 . En général, les nanocristaux obtenus ont des tailles relativement grandes par rapport au rayon de Bohr et sont non fluorescents, ce qui permet cependant des applications en photovoltaïque [205, 206]. En 2008, l'équipe de M. Bawendi publie la synthèse de nanocristaux I-III-VI₂ fluorescents composés de cuivre, d'indium et de sélénium sous différentes stœchiométries [191]. Malgré le fait que ces nanocristaux présentent un rendement quantique de fluorescence élevé (jusqu'à 25 %) et que les spectres d'émission atteignent jusqu'à 975 nm en longueur d'onde, leur synthèse implique l'utilisation du pré-

curseur cher et dangereux, le sélénure de bis(triméthylsilyl). De plus, les nanocristaux obtenus n'ayant pas de coquille de semi-conducteur à large bande interdite, leur propriété de fluorescence ne peut être maintenue après solubilisation en milieu aqueux.

Nous avons développé une synthèse permettant d'obtenir des nanocristaux CuInSe₂ fluorescents en utilisant comme précurseur de sélénium de la sélénourée, en nous inspirant des précédents travaux de l'équipe de B. Korgel [206]. Cependant, des différences notables ont permis de réduire la taille des particules et d'obtenir des cœurs fluorescents. La sélénourée est introduite directement dans le ballon avec tous les autres précurseurs au lieu d'être dissoute dans l'oléylamine. La réaction est alors uniquement amorcée par la montée en température (pas d'injection). Nous utilisons aussi de la trioctylphosphine, qui permet d'obtenir des nanocristaux fluorescents. Malgré la présence d'oléylamine et de trioctylphosphine, nous introduisons un ligand fort, le dodécane-thiol, qui permet d'augmenter la stabilité des particules, notamment à haute température. Une coquille de sulfure de zinc pourra ensuite être déposée en surface (voir section IV.5).

Dans un ballon tricol, 0,4 mmol de CuCl, 0,4 mmol d'InCl₃ et 0,8 mmol de sélénourée sont introduits avec 10 mL d'ODE, 4 mL de TOP, 4 mL d'OLA et 2 mL de DDT. Le mélange est alors dégazé à température ambiante, pendant 30 min environ. Sous atmosphère d'argon, le ballon est rapidement chauffé jusqu'à $T_f=140-250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (montée rapide en 10-15 min typiquement). Une coloration de la solution apparaît quand la température atteint 110-130 °C. Dès que la température désirée est atteinte, le ballon est refroidi à température ambiante et les nanocristaux sont précipités à l'aide d'un mélange éthanol/acétone. Ils seront ensuite redispersés dans un volume connu d'hexane (10 mL typiquement). La taille finale des nanocristaux obtenus est contrôlée par la température finale T_f de la réaction et évolue peu avec le recuit, en particulier pour les hautes températures ($> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Une variante de ce protocole consiste à diminuer la vitesse de la rampe en température, pour obtenir une montée jusqu'à 250 °C en 1 h environ. Dans ce cas, la nucléation apparaît dès 80 °C. Les nanocristaux résultants ont une taille plus importante que ceux formés à la même température mais par montée rapide en température. Par contre, à très haute température, typiquement 250 °C, ces nanocristaux ne seront plus fluorescents.

IV.3 Propriétés structurales

Nous avons caractérisé les nanocristaux CuInS_2 et CuInSe_2 synthétisés par plusieurs techniques d'analyse : la diffraction des rayons X pour la structure et la taille des nanocristaux et l'analyse de composition par EDX. Nous utilisons aussi la microscopie électronique à transmission pour connaître la taille et la forme des particules mais le faible contraste de ces dernières rend la mesure difficile.

IV.3.1 Stœchiométrie des nanocristaux I-III-VI

La synthèse de nanocristaux I-III-VI₂ à composition ternaire est plus complexe et présente un défi plus important que celle des nanocristaux II-VI. En effet, pour que les deux cations soient incorporés, il est nécessaire de bien contrôler la réactivité des précurseurs utilisés. De plus, nous ne voulons pas obtenir deux phases ou deux types de matériaux tels que Cu_2E et In_2E_3 (E=S, Se). La diffraction des rayons X (DRX), le microscope électronique à haute résolution (HR-MET) et l'analyse de composition par EDX nous permettent de vérifier que nous avons synthétisé des monocristaux (une seule phase) et dans la composition attendue.

Dans les matériaux CuInS_2 et CuInSe_2 , le rapport indium sur cuivre est de 1 en moyenne. Les charges négatives des ions soufre ou sélénium (-II) compensent les charges positives des cations de cuivre (+I) et d'indium (+III). Cependant, les matériaux de la classe des I-III-VI sont connus pour exister sous plusieurs rapports In/Cu à cause de la stabilité de nombreuses paires de défauts. En effet, contrairement aux II-VI où la formation de lacunes et autres défauts coûte beaucoup en énergie, dans ces matériaux ternaires, plusieurs défauts peuvent se compenser en terme de charge et sont donc plus faciles à former [207, 208]. En particulier, des phases riches en indium peuvent être obtenues quand deux lacunes de cuivre ($2V_{\text{Cu}}^-$) sont combinées avec un ion indium sur un site de cuivre ($\text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$) et cela un nombre de fois important. En fonction de la période à laquelle se répète cette paire de défauts, nous pourrions obtenir les matériaux stables et ordonnés comme $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{E}_9$, $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{E}_7$, CuIn_3E_5 , etc. [207]. Les matériaux peuvent aussi être riches en cuivre en combinant deux ions cuivre interstitiels (2Cu_i^+) avec un cuivre qui substitue un indium ($\text{Cu}_{\text{In}}^{2-}$). A cause des nombreuses stœchiométries possibles de ces matériaux, nous utiliserons la notation “Cu-In-S” ou “Cu-In-Se”.

Évidemment, la composition des matériaux I-III-VI a une influence sur l'énergie de bande interdite du semi-conducteur massif et nanométrique. Pour une même taille, les nanocristaux riches en indium présentent des spectres plus décalés vers les hautes énergies que ceux riches en cuivre. Nous avons donc étudié leur composition moyenne en analyse élémentaire (EDX). Enfin, nous verrons dans la section IV.6 que les défauts présents dans ces structures peuvent créer des niveaux électroniques à l'intérieur même de la bande interdite, ce qui aura pour effet de décaler les spectres d'émission vers les basses énergies.

IV.3.2 Structure cristalline

IV.3.2.1 Cu-In-Se

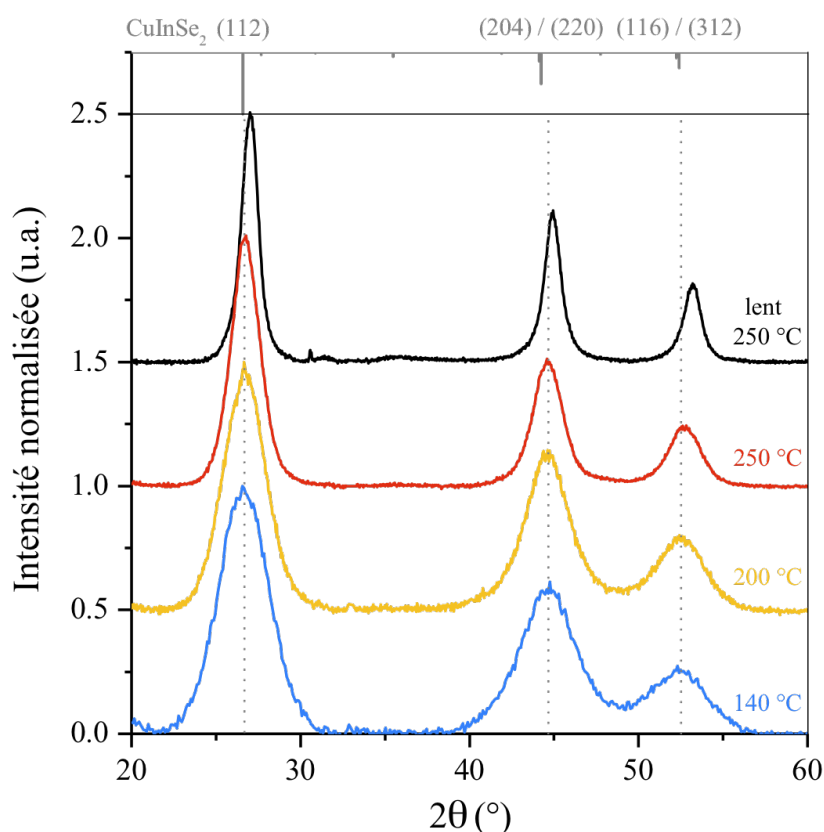


FIGURE IV.5 – Diffractogrammes de nanocristaux Cu-In-Se préparés avec une montée rapide à 140, 200, 250 °C et une montée lente à 250 °C. Les diffractogrammes correspondants à la montée rapide sont en accord avec les pics (hkl) théoriques de CuInSe_2 (PDF n°00-040-1487). Le décalage des pics du diffractogramme de la montée lente à 250 °C correspond à l'incorporation de soufre suite à la décomposition du DDT.

La structure cristalline des nanocristaux Cu-In-Se obtenus est étudiée par diffraction X (source K_α de cuivre). Nous avons représenté figure IV.5 les diffractogrammes de ces nanocristaux synthétisés à différentes températures, par montée rapide et lente. Les diffractogrammes des échantillons préparés avec la montée rapide en température sont en accord avec les pics à $2\theta = 26,6^\circ$, $44,2^\circ$ et $52,4^\circ$ correspondant à la diffraction par les plans (112), (204)/(220) et (116)/(312), respectivement, des cristaux CuInSe_2 en structure

chalcopryrite (voir figure IV.2). Néanmoins, l'absence de pic (211) à $35,5^\circ$ environ indique que les cations de cuivre et d'indium ne sont pas ordonnés dans le cristal mais positionnés aléatoirement [205, 191]. Ces nanocristaux sont alors dans une structure proche de la chalcopryrite mais désordonnée appelée sphalérite (zinc-blende).

Nous pouvons remarquer que le dernier échantillon synthétisé à 250°C avec une montée lente présente des pics légèrement décalés vers les paramètres de maille plus petits (plus grands angles de diffraction). Nous avons attribué cette différence à l'incorporation de soufre dans la structure cristalline, CuInSe_2 et CuInS_2 ayant environ 5 % de différence de paramètres de maille. En effet, la présence du dodécane-thiol dans la synthèse peut conduire à l'incorporation de soufre si celui-ci se décompose [192, 195]. Le très faible décalage des pics pour les autres échantillons semble montrer que l'incorporation de soufre est due à la diminution des précurseurs de sélénium dans le ballon en faveur du soufre, dans le cas d'une réaction prolongée (montée lente). En faisant l'approximation que le décalage des pics de diffraction avec l'incorporation de soufre est linéaire entre ceux de CuInSe_2 purs et ceux de CuInS_2 purs, nous pouvons estimer à $\sim 30\%$ (calcul sur le pic $h = 3, k = 1$ et $l = 2$, qui se décale à $53,2^\circ$) la quantité de soufre incorporé pour cet échantillon. Par comparaison, la proportion de soufre incorporée lors de la montée rapide est inférieure à 8 %.

Nous pouvons remarquer que la largeur des pics de diffraction diminue avec la température finale T_f atteinte et est bien plus faible pour l'échantillon synthétisé par montée lente jusqu'à 250°C . Ceci est en accord avec une croissance continue de la taille des nanocristaux lors de la montée en température (formule de Scherrer, voir annexe II).

Quelques synthèses de nanocristaux CuInSe_2 en structure wurtzite ont été rapportées dans la littérature mais à notre connaissance les nanocristaux obtenus sont de taille importante et ne présentent pas de propriété de fluorescence [209, 210].

Ces mesures de diffraction ne nous permettent pas de connaître la stœchiométrie moyenne des nanocristaux synthétisés car les diffractogrammes correspondant aux différents matériaux Cu-In-S,Se présentent des angles de diffraction similaires.

IV.3.2.2 Cu-In-S

En structure quadratique

Les nanocristaux Cu-In-S synthétisés avec injection de carbamate de zinc présentent

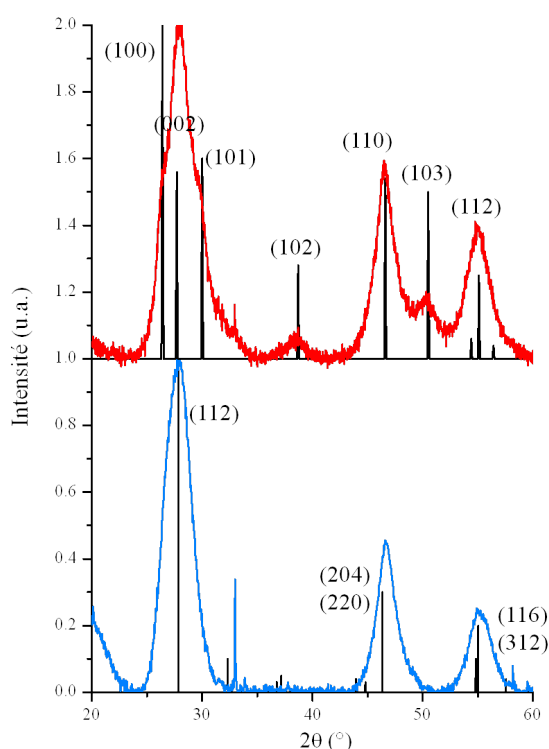


FIGURE IV.6 – Diffractogrammes de nanocristaux CuInS_2 : en bas, synthèse avec injection de Zn(DEDIC)_2 ; en haut, synthèse sans injection avec Cu(DEDIC)_2 et du DDT. Les diffractogrammes correspondants à la structure chalcopyrite (PDF n°00-032-0339) et wurtzite (réf.) sont présentés en bas et en haut, respectivement pour comparaison.

une structure sphalérite (voir courbe bleue figure IV.6), tout comme ceux synthétisés avec du dodécane-thiol [192, 195]. La position des pics de cet échantillon par rapport au diffractogramme théorique ne semble pas indiquer une incorporation importante de zinc dans le cas d'une synthèse réalisée par injection de Zn(DEDIC)_2 à 190 °C avec une minute de recuit environ.

En structure wurtzite

Les nanocristaux CuInS_2 peuvent aussi être synthétisés avec une structure cristallographique wurtzite [211, 93, 94, 212, 213]. Cependant, ils ne présentaient jusqu'alors aucune propriété de fluorescence. Cette structure cristallographique non isotrope est intéressante pour obtenir des nano-structures de formes anisotropes (nano-bâtonnets, nano-disques...). Nous avons donc succinctement essayé de développer des nanocristaux CuInS_2 à structure

wurtzite.

Nous nous sommes inspirés de la synthèse de D. Pan qui utilise du dodécane-thiol comme précurseur de soufre ainsi qu'une source de cuivre II, le diéthylldithiocarbamate de cuivre, qui peut être également une source de soufre [211]. Par rapport au protocole initial, aucune amine n'est injectée. Dans un ballon tricol, nous introduisons 0,2 mmol de Cu(DED₂)₂ et de In(DED₃)₃ (voir protocoles de synthèse en annexe et réf. [211]). 9 mL d'octadécène et 1 mL de DDT y sont ajoutés. Le ballon est dégazé à température ambiante pendant 30 min environ. Sous argon, la température est alors montée à 200 °C. La solution est ensuite redescendue à température ambiante et les nanocristaux sont lavés par cycles de précipitations et redispersions.

La synthèse au cuivre II cependant donne majoritairement une structure cristallographique wurtzite avec la présence de pics (100), (101), (102) et (103) (courbe rouge figure IV.6). Il serait néanmoins intéressant de réussir à faire de la microscopie haute résolution sur ces objets afin de vérifier si ces nanocristaux présentent une structure purement wurtzite ou avec des défauts d'empilement cubique (polytypisme). Malheureusement, ces petites particules présentent, comme nous le verrons, un contraste trop faible en microscopie électronique.

La même synthèse en remplaçant les carbamates de cuivre et d'indium par des chlorures (CuCl₂ et InCl₃) donne également des nanocristaux CuInS₂ wurtzite (données non montrées). Or cette synthèse est très proche de celle de H. Zhong (voir synthèse section IV.2), qui elle donnait des nanocristaux en structure sphalérite [192, 195]. Cette synthèse au cuivre II semble alors induire des mécanismes réactionnels différents par rapport à la synthèse "Zhong".

La fluorescence des nanocristaux obtenus en structure wurtzite est faible. Il serait donc intéressant de faire pousser en surface une coquille de ZnS, matériau qui peut également croître en structure wurtzite, et de comparer leurs propriétés à celles des nanocristaux CuInS₂/ZnS discutés plus loin dans ce chapitre. Nous noterons que plus récemment l'équipe de P. Prasad a rapporté la synthèse de nanocristaux CuInS₂/ZnS wurtzite avec de bons rendements quantiques et leur utilisation en imagerie biologique après solubilisation dans l'eau [200].

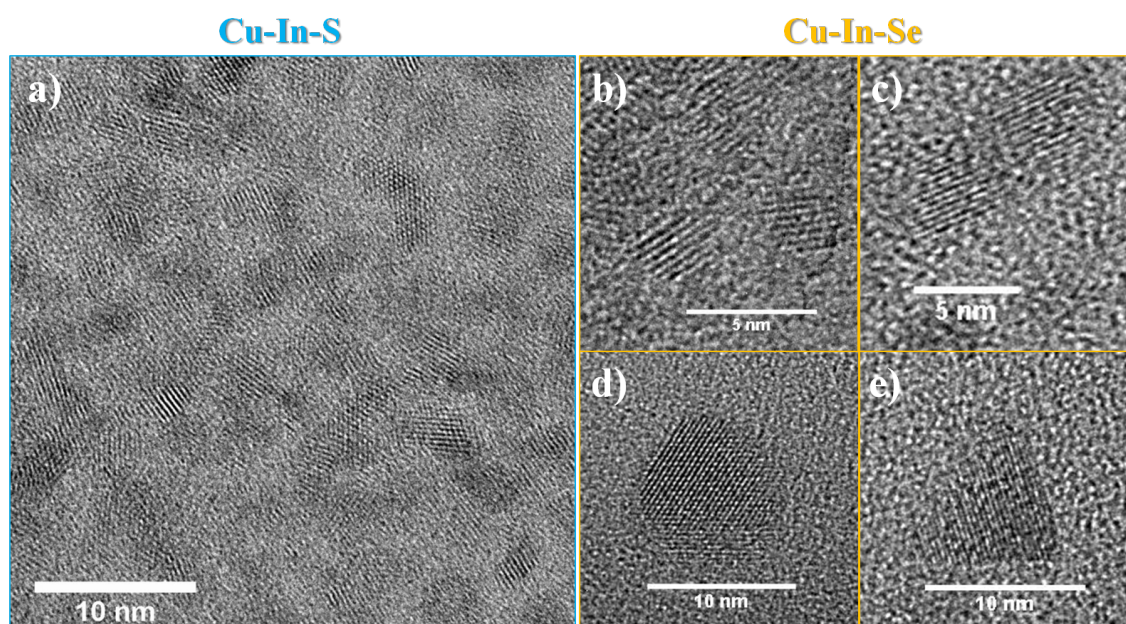


FIGURE IV.7 – Images MET de nanocristaux Cu-In-S et Cu-In-Se. a) nanocristaux de Cu-In-S synthétisés par injection de $\text{Zn}(\text{NHDC})_2$. b) nanocristaux de Cu-In-Se synthétisés à 180 °C, c) à 250 °C avec montée rapide et d) / e) synthétisés à 250 °C avec montée lente.

IV.3.3 Formes et tailles des nanocristaux

Les images au microscope électronique à transmission sur les nanocristaux Cu-In-S et Cu-In-Se sont plutôt décevantes. Ces objets étant petits et composés d'éléments assez légers, ils présentent un faible contraste (voir figure IV.7). Néanmoins, les franges présentes semblent montrer que les nanocristaux sont monocristallins pour les deux matériaux. Il est difficile de déterminer la forme des plus petits Cu-In-Se mais les plus gros sont facetés et présentent une forme de triangle sur la grille. Nous pouvons penser que la forme tridimensionnelle de ces objets ressemble à un tétraèdre, proche des relativement gros nanocristaux reportés par B. Korgel [206]. Pour l'échantillon synthétisé à 250 °C avec une montée lente, nous obtenons soit des formes rondes (IV.7-d), soit des formes triangulaires (IV.7-e). Les nanocristaux Cu-In-S synthétisés par injection de carbamates de zinc semblent eux moins facetés que ceux synthétisés avec le dodécane-thiol pour des tailles équivalentes (IV.7-a et réf. [192]).

La taille des nanocristaux est difficile à déterminer au MET, nous avons donc utilisé la diffraction des rayons X avec la formule de Scherrer (voir annexe II) pour estimer leur

Température	Vitesse	Diamètre DRX (nm)	Diamètre MET (nm)
140 °C	rapide	$2,16 \pm 0,09$	-
160 °C	rapide	$2,20 \pm 0,07$	-
180 °C	rapide	$2,66 \pm 0,05$	$3,0 \pm 0,6$
200 °C	rapide	$2,66 \pm 0,07$	-
220 °C	rapide	$3,4 \pm 0,2$	-
250 °C	rapide	$4,0 \pm 0,1$	-
250 °C	intermédiaire	$4,9 \pm 0,1$	$5,0 \pm 1,1$
250 °C	lent	$7,1 \pm 0,3$	$8,7 \pm 1,9$

TABLE IV.1 – Évolution de la taille des échantillons Cu-In-Se en fonction de la température de synthèse et de la vitesse de montée. Quelques tailles mesurées par MET sont indiquées pour comparaison.

dimension. Par exemple, nous avons suivi la croissance de nanocristaux Cu-In-Se avec la température et la vitesse de montée (tableau IV.1). Nous noterons que le faible écart-type indiqué pour les tailles déterminées par DRX correspond à l'erreur mesurée pour différents pics de diffraction et pas à une dispersion en taille réelle de l'échantillon. Celle-ci est en effet plutôt autour de 20 % (voir mesures au MET).

Nous pouvons voir que la taille des nanocristaux augmente lors de la montée en température de 2 nm environ pour $T_f = 140$ °C jusqu'à ~ 4 nm pour $T_f = 250$ °C. Une rampe de température plus lente donne des nanocristaux de taille plus importante que ceux synthétisés à la même température mais avec une montée rapide. Nous noterons que l'échantillon synthétisé avec une montée lente à 250 °C (de 7 nm de diamètre) n'est plus fluorescent alors que celui synthétisé avec une montée intermédiaire (5 nm de diamètre environ) l'est toujours. Les tailles mesurées au MET sont en accord avec celles mesurées par DRX. Il est possible cependant que la mesure en DRX soit légèrement faussée pour le dernier échantillon où du soufre est incorporé, ce qui a pour effet de déplacer les pics de diffraction vers les plus grands angles.

IV.3.4 Analyse de composition par EDX

Comme pour les matériaux I-III-VI les propriétés optiques dépendent à la fois de la taille et de la composition du nanocristal, nous avons voulu étudier la composition des nanocristaux Cu-In-Se et son évolution lors de la croissance. Nous avons alors utilisé la sonde

X du microscope électronique à balayage qui permet une analyse semi-quantitative de la composition moyenne d'un ensemble de nanocristaux (EDX, voir annexe II).

IV.3.4.1 Composition des nanocristaux Cu-In-Se

T_f (°C)	In/Cu	Cu/Se	In/Se	S/Se
140	$2,04 \pm 0,18$	$0,30 \pm 0,04$	$0,62 \pm 0,03$	$0,35 \pm 0,01$
160	$1,71 \pm 0,07$	$0,39 \pm 0,02$	$0,66 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,01$
180	$1,54 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,03$	$0,66 \pm 0,03$	$0,22 \pm 0,01$
200	$1,35 \pm 0,05$	$0,48 \pm 0,03$	$0,65 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,01$
220	$1,25 \pm 0,13$	$0,52 \pm 0,07$	$0,65 \pm 0,04$	$0,18 \pm 0,03$
250	$1,14 \pm 0,02$	$0,60 \pm 0,03$	$0,68 \pm 0,03$	$0,28 \pm 0,01$

TABLE IV.2 – Évolution de la composition des nanocristaux Cu-In-Se pendant la montée rapide en température.

Nous avons résumé dans le tableau IV.2 l'évolution des rapports moyens de la composition des éléments dans nanocristaux Cu-In-Se, en fonction de la température T_f , pour une montée rapide. Tout d'abord, nous pouvons remarquer que la proportion en soufre est importante dans tous les échantillons. Pour ces nanocristaux, nous avons vu par DRX qu'il n'y a pas ou très peu d'incorporation de soufre car la position des pics de diffraction correspond à celle d'un cristal Cu-In-Se (proportion en soufre $< 8\%$). Nous avons donc attribué la forte proportion de soufre mesurée en EDX en majorité au signal du dodécane-thiol qui passive la surface des nanocristaux. Cette proportion importante n'est pas aberrante avec la taille nanométrique des nanocristaux. Celle-ci dépend du rapport surface sur volume moyens des nanocristaux, soit donc de leur forme et des facettes exhibées.

Le rapport indium sur cuivre diminue notablement pendant la croissance pour atteindre une stœchiométrie proche de 1,1 (voir figure IV.8). Nous pouvons alors penser que la nucléation a lieu avec une composition moyenne riche en indium et que par la suite plus d'atomes de cuivre sont incorporés.

Pour comprendre comment la croissance permet d'obtenir à la fin des nanocristaux avec une composition proche de la stœchiométrie de CuInSe_2 , nous avons estimé la quantité de Cu et d'In déposée durant la montée en température. Pour chaque température de réaction, nous appelons V_f le volume total de la particule, $N_{f,A}$, le nombre d'atomes A (avec $A = \text{Cu, In, Se}$) et $C_{f,A}$, leur concentration moyenne dans la particule. Nous notons ΔV_f et

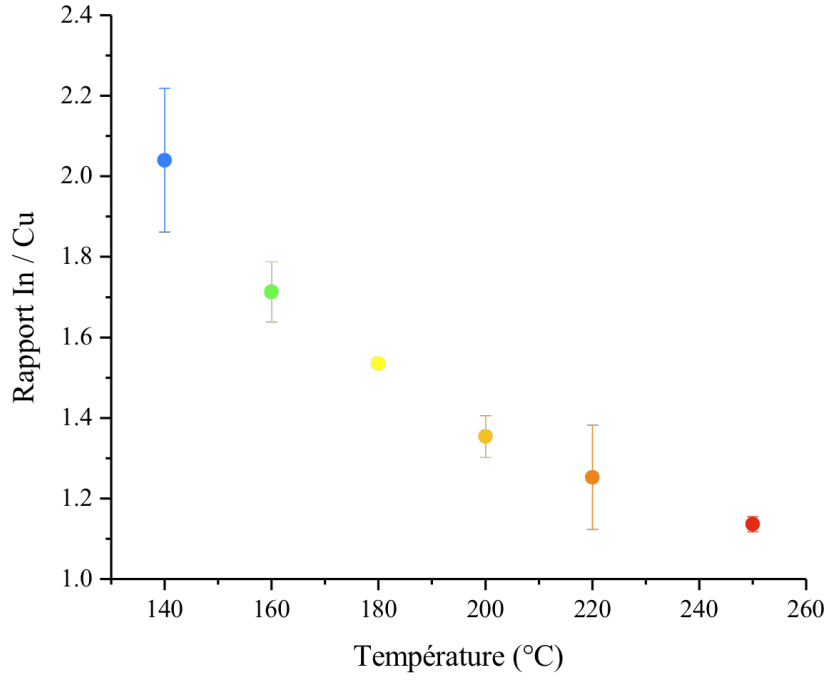


FIGURE IV.8 – Évolution du rapport In/Cu pendant la montée en température pour les nanocristaux Cu-In-Se.

$\Delta N_{f,A}$ la différence de volume et du nombre d'atomes A, respectivement, entre l'échantillon synthétisé à la température T_f et le premier synthétisé à $T_1 = 140$ °C. Nous avons alors :

$$\Delta V_f = V_f - V_1 \quad (\text{IV.1})$$

$$\Delta N_{f,A} = N_{f,A} - N_{1,A} \quad (\text{IV.2})$$

$$N_{f,A} = C_{f,A} \cdot V_f \quad (\text{IV.3})$$

En utilisant les tailles de nanocristaux déterminées par DRX, nous pouvons estimer le volume V_f de chaque échantillon, qui est proportionnel au rayon des particules au cube, R_f^3 . La constante de proportionnalité correspondant à la forme des nanocristaux sera considérée comme constante tout au long de la croissance. Nous utilisons les ratios $\left(\frac{Cu}{Se}\right)_{EDX,f}$

et $\left(\frac{In}{Se}\right)_{EDX,f}$ déterminés par EDX et qui sont directement proportionnels à $\frac{C_{f,Cu}}{C_{f,Se}}$ et $\frac{C_{f,In}}{C_{f,Se}}$, respectivement. D'autre part, nous supposons que les différences de composition des nanocristaux en fonction de leur température de synthèse sont dues uniquement aux changements des sites cationiques de cuivre et d'indium avec leurs possibles lacunes, substitutions et insertions. La concentration en sélénium dans les particules ne doit alors pas évoluer, nous avons donc :

$$C_{f,Se} = C_{1,Se} \quad (IV.4)$$

L'indice "1" correspond à l'échantillon synthétisé à 140 °C.

Nous pouvons déduire des relations IV.2, IV.3 et IV.4, le nombre d'atomes de Cu et d'In déposés pendant la croissance par rapport au nombre d'atomes de Se :

$$\frac{\Delta N_{f,Cu}}{\Delta N_{f,Se}} = \frac{C_{f,Cu} \cdot V_f - C_{1,Cu} \cdot V_1}{C_{Se} \cdot (V_f - V_1)} = \left(\frac{Cu}{Se}\right)_{EDX,f} \cdot \frac{V_f}{\Delta V_f} - \left(\frac{Cu}{Se}\right)_{EDX,1} \cdot \frac{V_1}{\Delta V_f} \quad (IV.5)$$

et,

$$\frac{\Delta N_{f,In}}{\Delta N_{f,Se}} = \frac{C_{f,In} \cdot V_f - C_{1,In} \cdot V_1}{C_{Se} \cdot (V_f - V_1)} = \left(\frac{In}{Se}\right)_{EDX,f} \cdot \frac{V_f}{\Delta V_f} - \left(\frac{In}{Se}\right)_{EDX,1} \cdot \frac{V_1}{\Delta V_f} \quad (IV.6)$$

En traçant $\frac{\Delta N_{f,In}}{\Delta N_{f,Se}}$ en fonction de $\frac{\Delta N_{f,Cu}}{\Delta N_{f,Se}}$, nous obtenons la figure IV.9. La courbe est linéaire avec une pente très proche de 1, ce qui montre que le matériau déposé est toujours en composition stœchiométrique $CuInSe_2$, quelque soit la température. La nucléation qui se fait avec une composition riche en indium n'est donc pas compensée par une plus haute teneur en Cu du matériau déposé pendant la croissance. La quantité de matériau déposée lors de la croissance devenant grande devant celle composant le cœur riche en indium, le nanocristal évolue vers une composition stœchiométrique. Nous pouvons remarquer qu'il n'est pas possible de savoir ici si le cœur reste riche en indium ou si lors de la croissance la composition s'homogénéise dans l'ensemble du cristal.

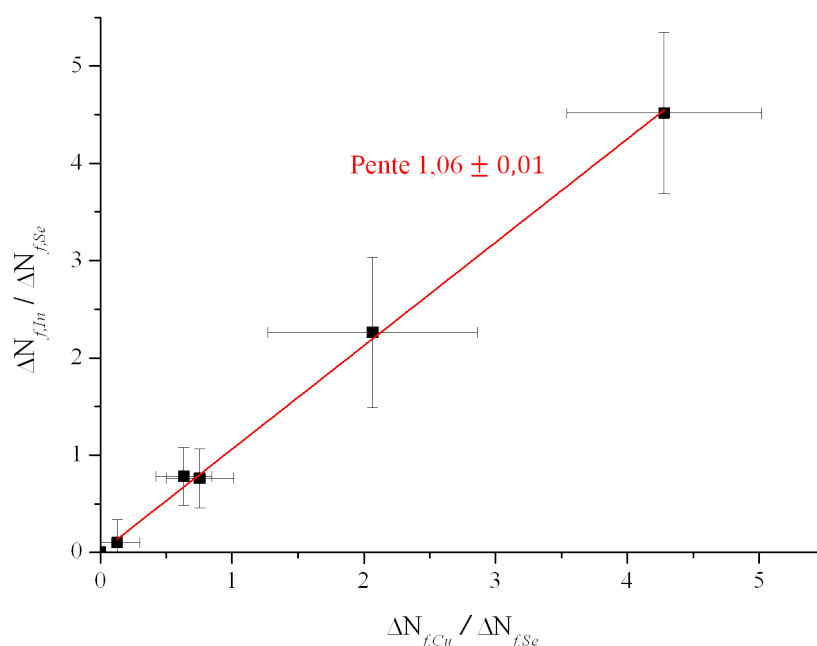


FIGURE IV.9 – Évolution des quantités d'In et de Cu déposées pendant la croissance des nanocristaux de Cu-In-Se.

IV.3.4.2 Composition des nanocristaux Cu-In-S synthétisés avec injection de carbamates de zinc

Effet des proportions des précurseurs métalliques

Les nanocristaux Cu-In-S synthétisés par injection de carbamate de zinc et 10 min de recuit sont riches en indium, avec un rapport In/Cu de l'ordre de 1,5. Nous avons essayé de changer les rapports In/Cu dans les précurseurs introduits lors de la synthèse (chlorures, en gardant la quantité totale de cation constante), pour voir l'effet sur le rapport In/Cu moyen dans les nanocristaux (figure IV.10-gauche). Le rapport In/Cu mesuré en EDX ne varie que légèrement par rapport au rapport In/Cu de chlorures introduits. Pourtant, leur longueur d'onde d'émission finale (peu d'évolution après une dizaine de minutes après l'injection) change considérablement, de 680 à 810 nm (figure IV.10-droite). Les tailles finales des nanocristaux étant proches (3 nm environ), nous avons essayé de comprendre à quoi était dû cette variation en longueur d'onde. Le précurseur de soufre utilisé pouvant être responsable de l'incorporation de zinc, nous avons tracé l'évolution du rapport Zn/S moyen mesuré par EDX en fonction du rapport In/Cu introduits comme précurseurs (voir

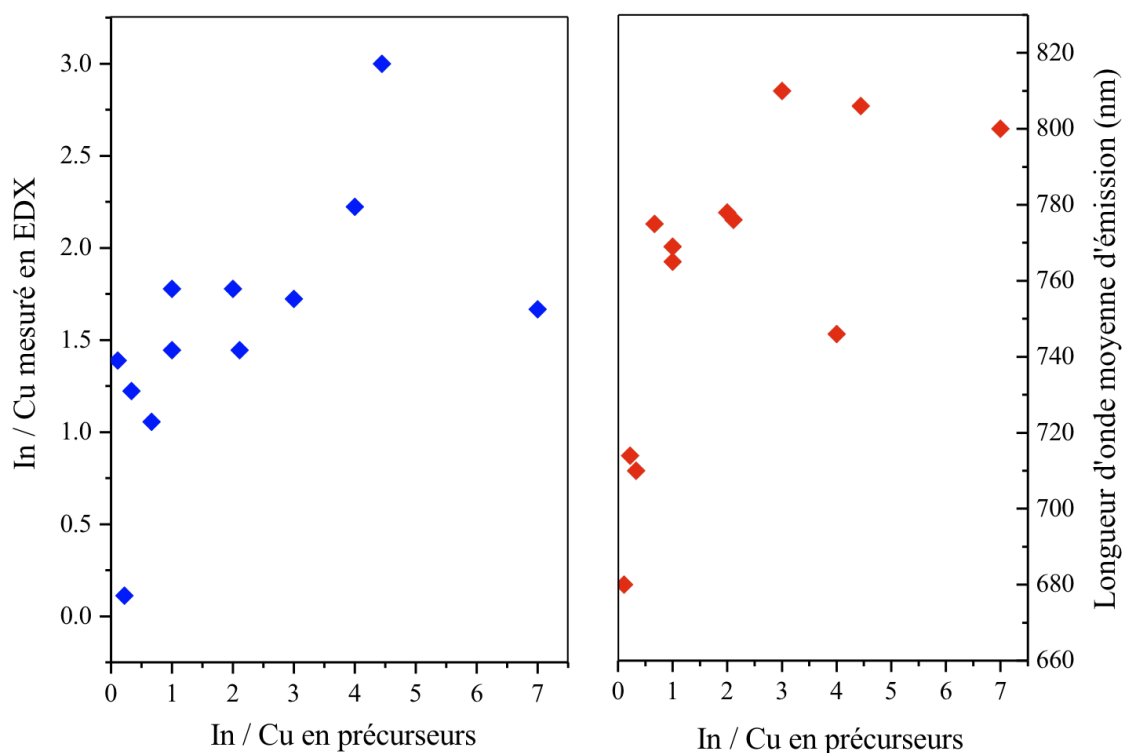


FIGURE IV.10 – A gauche : rapport In/Cu mesuré en fonction du rapport de précurseurs introduits pendant la synthèse de nanocristaux Cu-In-S. A droite : évolution de la longueur d'onde moyenne d'émission des nanocristaux en fonction du rapport des quantités de précurseurs d'In et de Cu introduits.

figure IV.11). Il semble alors qu'une plus grande proportion de cuivre introduit dans le ballon par rapport à l'indium favorise l'incorporation de zinc dans les nanocristaux, ce qui a pour effet de diminuer la longueur d'onde moyenne d'émission de ces objets (la concentration en soufre étant constante).

Nous noterons que la proportion de zinc incorporé dépend aussi de la synthèse du précurseur de soufre s'il s'agit du $\text{Zn}(\text{NHDC})_2$. En effet, la synthèse de ce précurseur est encore mal contrôlée et son analyse EDX montre que le rapport Zn/S n'est pas toujours de $1/4$. Afin d'obtenir des nanocristaux Cu-In-S émettant dans le proche IR, nous utilisons plutôt le $\text{Zn}(\text{DEDC})_2$ qui est commercial.

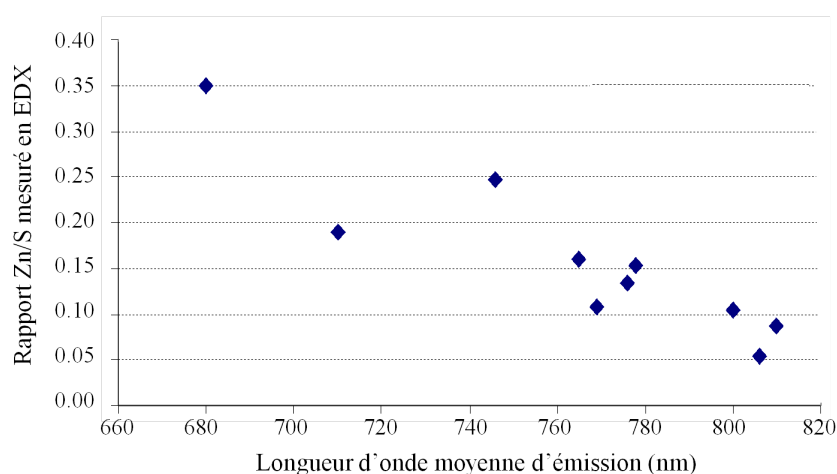


FIGURE IV.11 – Évolution du rapport Zn/S mesuré en EDX en fonction de la longueur d'onde moyenne d'émission des nanocristaux Cu-In-S.

$(In/Cu)_{EDX}$	CuCl	CuI	$(S/Zn)_{EDX}$	CuCl	CuI
InCl ₃	$1,68 \pm 0,18$	$1,75 \pm 0,21$	InCl ₃	$5,46 \pm 0,72$	$4,71 \pm 0,12$
InI ₃	$3,08 \pm 0,21$	$3,23 \pm 0,007$	InI ₃	$3,49 \pm 0,34$	$2,76 \pm 0,06$

TABLE IV.3 – Rapports In/Cu et S/Zn mesurés par EDX en fonction de la nature des précurseurs métalliques utilisés.

Effet de la nature des précurseurs métalliques

La nature des précurseurs métalliques va aussi influencer la composition finale des nanocristaux obtenus. En mesurant le rapport In/Cu moyen des nanocristaux synthétisés avec la même quantité de cuivre et d'indium, nous remarquons que celui-ci est presque deux fois plus important quand le précurseur d'indium est un iodure (voir tableau IV.3). Ce dernier doit donc réagir plus vite que CuCl et CuI. La quantité de zinc incorporée est elle plus importante en utilisant comme précurseur de cuivre des iodures et en utilisant comme précurseur d'indium des iodures également. Afin d'éviter que les nanocristaux Cu-In-S synthétisés soient riches en indium et en zinc, ce qui décale les longueurs d'onde d'absorption et d'émission vers le bleu, il est préférable d'utiliser du CuCl et de l'InCl₃.

IV.4 Propriétés optiques des nanocristaux I-III-VI

Après avoir caractérisé les nanocristaux Cu-In-S et Cu-In-Se, nous avons étudié leurs propriétés optiques. Nous avons analysé notamment la dépendance en taille et composition de leurs spectres d'absorbance et de fluorescence.

IV.4.1 Allure des spectres d'absorption

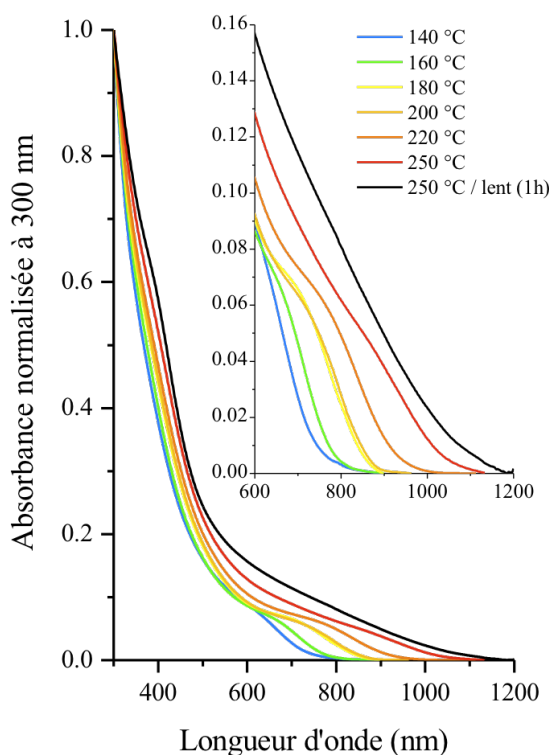


FIGURE IV.12 – Spectres d'absorbance de nanocristaux Cu-In-Se synthétisés à différentes températures et vitesses de montée.

En fonction du temps de recuit, les spectres d'absorption de nanocristaux Cu-In-S se déplacent vers les grandes longueurs d'onde. Il en est de même pour les nanocristaux Cu-In-Se pendant la montée en température (voir figure IV.12, spectres d'absorbance de Cu-In-S non montrés). Contrairement aux nanocristaux de semi-conducteur II-VI, les nanocristaux Cu-In-S et Cu-In-Se synthétisés ne présentent pas de structure excitonique bien définie en

absorption. Il en est de même pour tous les nanocristaux de la classe des I-III-VI, rapportés dans la littérature [191, 194, 195, 214]. La dispersion en taille et en composition des nanocristaux I-III-VI est donc assez importante pour masquer les différentes transitions excitoniques.

IV.4.2 Fluorescence

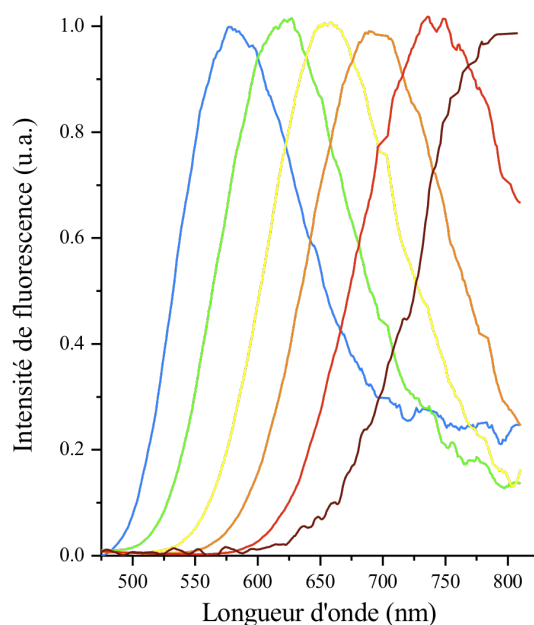


FIGURE IV.13 – Évolution des spectres d'émission de nanocristaux Cu-In-S synthétisé avec injection de $\text{Zn}(\text{NHDC})_2$ à 190 °C.

Nanocristaux Cu-In-S

Les nanocristaux Cu-In-S synthétisés avec injection de carbamates de zinc présentent une émission dont le maximum peut varier du vert jusqu'au proche infrarouge, en fonction de la température d'injection, du temps de recuit, de la nature et des concentrations en précurseurs utilisés. Nous avons pu par exemple synthétiser des échantillons dont le maximum d'émission se situe à plus de 800 nm en utilisant de l'iodure de cuivre et du chlorure d'indium, dans des proportions équivalentes. Après l'injection du précurseur de soufre, l'émission se décale rapidement vers les hautes longueurs d'onde, ce qui montre principalement l'effet de confinement dans ces structures (figure IV.13). Nous avons pu également obtenir une émission à des longueurs d'onde proches de 500 nm en incorporant

plus de zinc dans le cristal en ajoutant du chlorure de zinc avec les précurseurs et/ou en utilisant de l'iodure d'indium.

Les nanocristaux résultant possèdent alors un rendement quantique de fluorescence bien plus important que celui des nanocristaux émettant dans le rouge/proche infra-rouge (jusqu'à 40 % environ, soit environ 2 à 3 fois plus grand que celui des cœurs, voir annexe II pour la mesure du rendement quantique de fluorescence). Le diéthylthiocarbamate de zinc, qui est commercial, donne des nanocristaux dont les rendements quantiques de fluorescence sont plus faibles que ceux synthétisés avec le N-hexyldithiocarbamate de zinc, aux mêmes longueurs d'onde. Il serait donc intéressant de mieux contrôler la préparation de ce dernier afin de pouvoir l'utiliser tout en limitant l'incorporation de zinc dans les nanocristaux. La largeur à mi-hauteur des spectres varie entre 110 et 150 nm, ce qui est, dans la gamme du visible, bien plus important que celles des nanocristaux binaires qui généralement est autour de 30 nm dans le cas d'une dispersion en taille de 10 % environ.

Nous noterons que les nanocristaux Cu-In-S présentés dans cette étude ont été synthétisés et caractérisés avant que le laboratoire ne s'équipe d'un spectrophotomètre avec détecteur dans le proche infra-rouge. Nous avons alors acquis des spectres d'émission pour ces échantillons jusqu'à 850 nm maximum, avec une détection très bruitée après 820 nm.

Nanocristaux Cu-In-Se

Avec les nanocristaux Cu-In-Se, il est possible d'atteindre de plus grandes longueurs d'onde en émission, jusqu'à 950 nm dans le cas d'une montée rapide en température à 250 °C (voir figure IV.14). La largeur à mi-hauteur de ces spectres est de l'ordre de 120-150 nm environ. Le rendement quantique de ces nanocristaux est de 20 % maximum. Avec une montée un peu plus lente (environ 15-20 min pour atteindre 250 °C), nous pouvons obtenir un maximum d'émission à 1050 nm mais le rendement quantique n'est alors que de quelques pourcents seulement et la largeur à mi-hauteur de l'émission est de 200 nm. Les nanocristaux synthétisés avec une montée lente (1 h environ) jusqu'à 250 °C ne sont plus fluorescents. Ceci peut être dû à l'incorporation de soufre dans la nano-structure et/ou à la taille importante de cet échantillon.

Pour ces deux types de matériau, Cu-In-S et Cu-In-Se, nous avons obtenu des maxima de longueurs d'onde d'émission relativement proches des valeurs correspondant aux matériaux massifs (810 et 1190 nm, respectivement). La couleur de fluorescence des nanocristaux I-III-VI, en plus d'être accordable avec la taille des nanocristaux, peut être modifiée

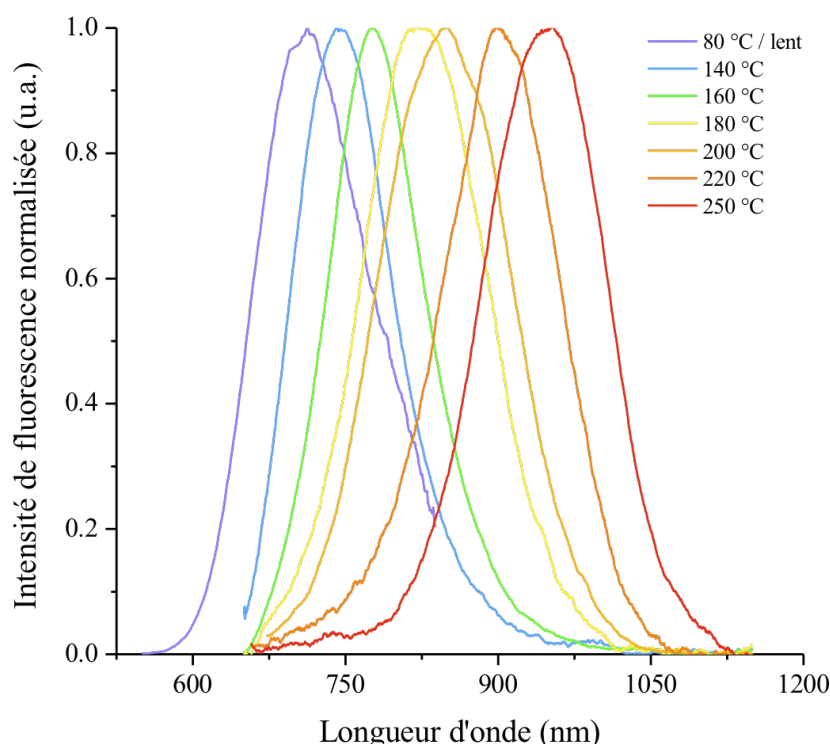


FIGURE IV.14 – Spectres d'émission de nanocristaux Cu-In-Se synthétisés à différentes températures et vitesses de montée.

avec la composition de ces objets, comme par exemple en incorporant des atomes de zinc dans la structure.

IV.4.3 Effet du confinement quantique

Nous avons voulu analyser l'effet du confinement quantique sur les spectres d'absorption des nanocristaux Cu-In-S et Cu-In-Se. Cependant, ces nanocristaux ne présentant pas de pic excitonique, nous avons dû prendre une référence arbitraire pour suivre l'évolution des spectres d'absorption. Nous avons pris comme référence une largeur de bande interdite effective, $E_g^{eff}(R)$, correspondant à l'intersection de la tangente au spectre d'absorption au niveau du premier épaulement, avec l'axe des abscisses (voir figure IV.15 et réf. [191]).

Bien que cette dernière soit probablement moins énergétique que la largeur de bande interdite réelle, cette énergie effective a été utilisée par plusieurs équipes synthétisant des nanocristaux, ce qui nous permettra de comparer nos échantillons avec ceux rapportés

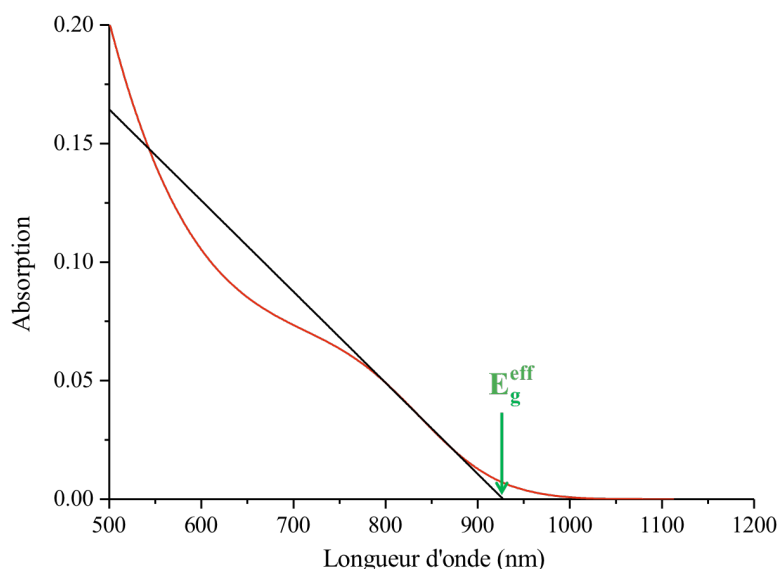


FIGURE IV.15 – Détermination de la largeur de bande interdite effective : En rouge, spectre d'absorption de nanocristaux Cu-In-Se synthétisés à 220 °C et en noir, droite tangente au point d'inflexion. Ici l'énergie effective déterminée est de 1,34 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde de 928 nm.

dans la littérature [191, 215]. Nous noterons que certaines équipes utilisent l'absorbance au carré en fonction de l'énergie pour obtenir une énergie de bande interdite effective, par analogie avec les semi-conducteurs massifs (densité d'état en $\sqrt{\text{énergie}}$) [216].

Pour les échantillons Cu-In-Se, nous avons représenté l'évolution de E_g^{eff} correspondant aux nanocristaux synthétisés à différentes températures, en fonction de l'inverse de leur rayon au carré (triangles bleus figure IV.16). Les points expérimentaux peuvent être ajustés par une droite dont l'extrapolation à R infiniment grand donne une valeur de 1,02 eV, très proche de l'énergie de bande interdite correspondant au matériau CuInSe₂ massif ($E_g = 1,04$ eV). L'évolution en $1/R^2$ de cette largeur de bande interdite effective semble alors suivre un modèle simple de confinement excitonique (voir chapitre II).

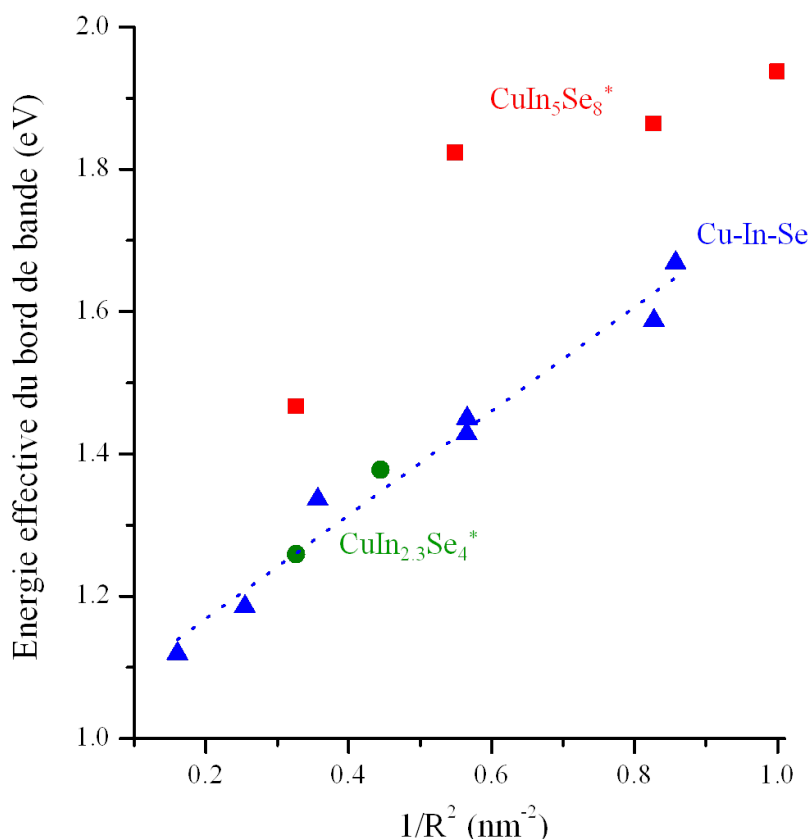


FIGURE IV.16 – Évolution de E_g^{eff} en fonction de la taille des nanocristaux de Cu-In-Se (déterminée par DRX). Les points expérimentaux sont présentés à l'aide de triangles bleus. Les autres points correspondent à des valeurs reportées dans la littérature [191] avec différentes stœchiométries. La courbe en pointillés correspond à l'ajustement des points expérimentaux par une droite.

La composition des nanocristaux synthétisés semble peu influencer sur la largeur de bande interdite. Cependant, nous pouvons voir sur la figure IV.16 que pour des rapports In/Cu très différents, la composition va jouer sur E_g^{eff} . En effet, alors que les nanocristaux $\text{CuIn}_{2,3}\text{Se}_4$ reportés par l'équipe de Bawendi présentent une évolution très similaire à nos nanocristaux légèrement riches en indium (In/Cu entre 2 et 1,1), les nanocristaux CuIn_5Se_8 présentent des énergies bien plus importantes [191].

IV.5 Synthèse d'une coque de sulfure de zinc

Les nanocristaux de la classe des I-III-VI ayant été développés pour des applications en imagerie biologique en milieu aqueux, il nous a été nécessaire de faire croître une coque d'un autre semi-conducteur autour de ces particules afin de préserver leur fluorescence lors du passage dans l'eau.

IV.5.1 Choix du matériau pour la coquille

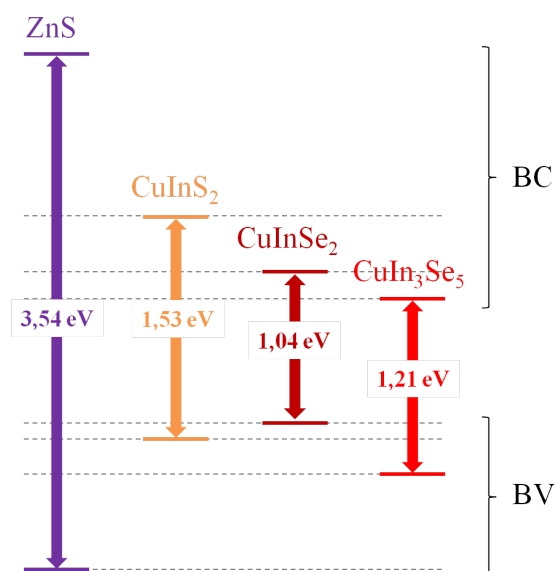


FIGURE IV.17 – Alignement des bandes de conduction et de valence des matériaux ZnS, CuInS₂, CuInSe₂ et CuIn₃Se₅ massif à 300 K [207].

Afin d'augmenter la brillance des nanocristaux I-III-VI et de préserver leur propriétés optiques, nous avons fait croître une coquille de sulfure de zinc à leur surface. Le ZnS est un matériau qui possède une large bande interdite qui permet d'obtenir un alignement de bande de type I avec CuInS₂ et CuInSe₂ ($E_g = 3,54$ eV pour ZnS massif à 300 K, voir figure IV.17). Ce matériau est composé d'éléments non toxiques et qui résistent bien à l'oxydation, ce qui assure une meilleure stabilité à la structure cœur/coquille, vis-à-vis du photoblanchiment. Ceci est d'autant plus utile pour leur stabilité d'émission en milieu aqueux. La structure zinc blende de ce matériau est proche de celle de CuInS₂ et CuInSe₂ (voir schéma figure IV.2). Le paramètre de maille de ZnS présente peu de différences avec

CuInS₂ (2 %) et CuInSe₂ (7 %). La croissance de la coquille peut alors se faire de manière épitaxiale, sans introduction de contraintes trop importantes au niveau de l'interface.

IV.5.2 Croissance d'une coquille de ZnS

La taille des nanocristaux I-III-VI est souvent difficile à déterminer dans le cas de particules de moins de 4-5 nm de diamètre. De plus la dépendance en composition des propriétés optiques de ces matériaux ne permet pas une estimation précise de leur concentration. Nous n'utilisons alors pas une croissance de type SILAR car nous ne connaissons pas la quantité de précurseurs à introduire à chaque couche (voir chapitre I, section I.3). Nous avons choisi de faire croître la coquille de ZnS par injection lente, en goutte à goutte, des précurseurs. Afin de former une coquille de ZnS plus "propre" et pas un alliage, nous avons d'abord purifié les cœurs de Cu-In-S ou Cu-In-Se avant la synthèse de la coquille.

Le protocole de synthèse pour la croissance de ZnS sur les deux matériaux est équivalent. Nous utilisons comme précurseur de soufre et, en moindre quantité de zinc, l'éthylxanthate de zinc, présenté figure IV.4 ((Zn(EtX)₂, synthèse décrite annexe I). Celui-ci est utilisé avec un large excès de carboxylate de zinc, ce qui permet de compenser la quantité de zinc par rapport au soufre et de réduire la nucléation secondaire de ZnS (résultat observé expérimentalement). Ces deux types de précurseurs sont déjà utilisés dans l'équipe de P. Reiss pour la synthèse d'une coquille de ZnS sur CdS [202], InP [174] et sur CuInS₂ [195]. Nous utiliserons cependant de l'oléate de zinc stoechiométrique (Zn(OA)₂, voir synthèse annexe I) à la place du stéarate de zinc, afin de faciliter sa dispersion dans la trioctylphosphine ou dans de l'amine (secondaire ou tertiaire si mélangé avec le Zn(EtX)₂ afin d'éviter la formation de ZnS dans la seringue).

Quelques millilitres de nanocristaux Cu-In-S ou Cu-In-Se dispersés dans l'hexane sont introduits dans un ballon tricol avec de l'octadécène, typiquement 5 mL, et de l'oléylamine (de 1 à 2 mL). Il est nécessaire de synthétiser la coque avec une concentration importante en cœurs afin que leur recuit en présence d'amine primaire ne les dissolve pas trop. Nous utilisons typiquement plusieurs millilitres sur les 10 d'une synthèse entière de cœurs (20-50 %). Le ballon est dégazé sous vide à 70 °C. Sous argon, la température est montée à 190 °C et nous injectons en goutte à goutte un mélange de Zn(EtX)₂ et de Zn(OA)₂ dispersés dans de la trioctylphosphine, de la dioctylamine et de l'octadécène. A

la fin de l'injection, le ballon est redescendu à température ambiante et les nanocristaux sont centrifugés à l'éthanol avant d'être redispersés dans l'hexane.

IV.5.3 Propriétés optiques des nanocristaux cœur/coque

Après la synthèse de la coque de ZnS, nous avons étudié les propriétés optiques des nanocristaux résultants.

IV.5.3.1 Évolution des spectres pendant la croissance

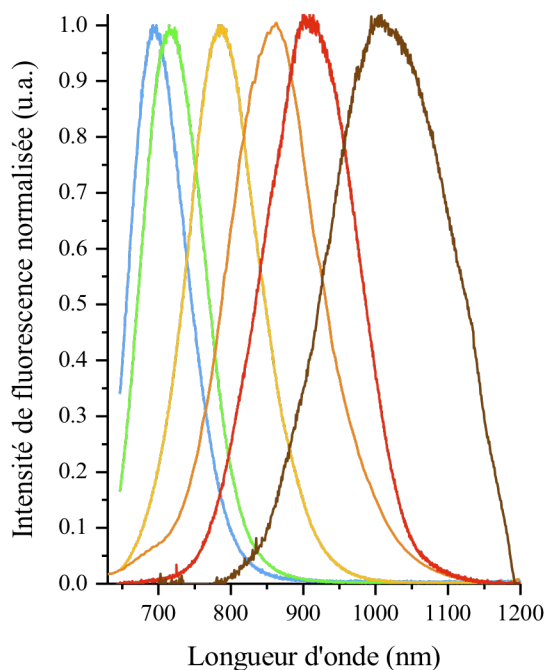


FIGURE IV.18 – Spectres de fluorescence de nanocristaux *Cu-In-Se/ZnS* correspondant aux cœurs *Cu-In-Se* synthétisés à 140-250 °C avec une montée rapide (courbes bleue à rouge) et à 250 °C avec une montée intermédiaire (spectre brun).

Nous avons suivi l'évolution des spectres d'absorption et de fluorescence des nanocristaux *Cu-In-S* et *Cu-In-Se* pendant la synthèse de la coquille de ZnS. Les spectres d'absorption et d'émission se décalent vers les petites longueurs d'onde. Le décalage est d'autant plus grand que la quantité de précurseurs de ZnS injectée est importante et que la taille initiale

des nanocristaux est petite (voir figure IV.12-IV.18 et IV.19). En effet, pour Cu-In-Se/ZnS, la longueur d'onde moyenne d'émission est comprise entre 700 et 1020 nm environ pour des cœurs émettant initialement entre 750 et 1050 nm. Les nanocristaux Cu-In-S/ZnS émettent jusqu'à 800 nm maximum pour des cœurs initialement à 820 nm environ. Nous avons interprété cette perte en longueur d'onde comme le résultat de la diffusion d'atomes de zinc dans les nanocristaux. Nous pouvons remarquer que l'émission des nanocristaux ne subit ni élargissement, ni affinement.

IV.5.3.2 Rendements quantiques de fluorescence

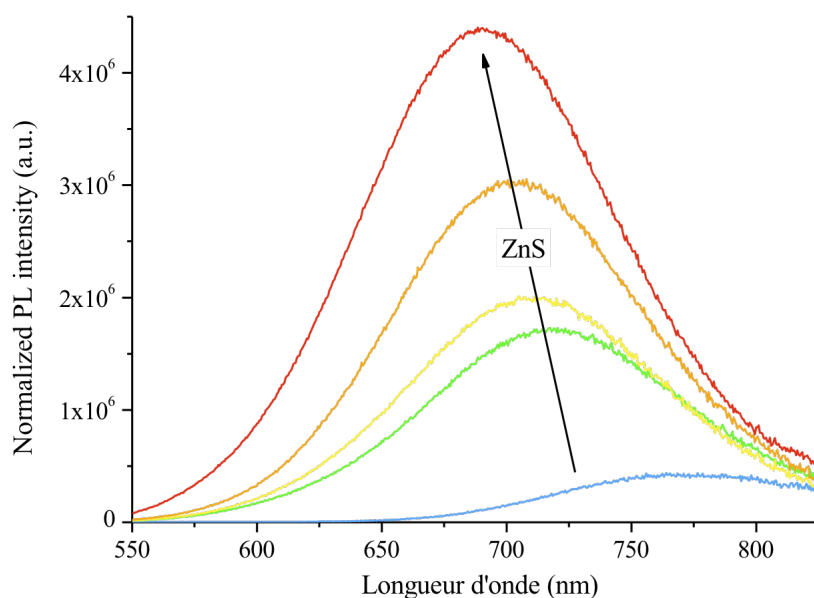


FIGURE IV.19 – Spectres de fluorescence normalisés par l'absorbance à la longueur d'onde d'excitation de nanocristaux Cu-In-Se synthétisés à 140 °C avant (courbe bleue) et pendant la croissance d'une coquille de ZnS (courbes verte à rouge).

En normalisant les spectres de fluorescence des nanocristaux par leur absorption à la longueur d'onde d'excitation, nous pouvons voir que le rendement quantique de fluorescence augmente pendant la croissance de ZnS (figure IV.19). Nous avons utilisé deux fluorophores organiques dont le rendement quantique est connu afin de quantifier celui des nanocristaux obtenus : la rhodamine 6G pour les nanocristaux émettant dans le visible et le vert d'indocyanine pour ceux émettant dans le proche infra-rouge (voir calcul

annexe II).

Pour les nanocristaux Cu-In-S/ZnS, nous avons obtenu un rendement quantique maximum de 50 % dans le visible en partant de cœurs synthétisés avec des chlorures et 10-20 % pour les longueurs d'onde proches de 800 nm. Nous noterons que le rendement quantique de fluorescence des cœurs Cu-In-S était déjà très important grâce à la présence de zinc.

Pour les nanocristaux Cu-In-Se, la croissance de la coquille de ZnS permet d'obtenir des valeurs 3 à 10 fois plus grandes que celles des cœurs correspondant : nous obtenons plus de 60 % dans le visible et 40-50 % dans le proche infra-rouge, vers 800 nm. Par contre, pour les longueurs d'onde d'émission les plus grandes, 1050 nm environ, le rendement quantique de fluorescence chute à une dizaine de pourcents.

IV.5.4 Caractérisations de la coquille de ZnS sur Cu-In-Se

Les synthèses de coque développées permettent d'augmenter le rendement quantique des nanocristaux I-III-VI. Dans cette partie, nous allons caractériser la croissance de ZnS. En général, pour caractériser la croissance d'une coque d'un matériau autour d'un cœur, nous utilisons la microscopie électronique à transmission. La taille des cœur est comparée à celle des nanocristaux cœur/coquille correspondant. A cause de la dispersion en taille de nos échantillons et de leur faible contraste en MET, nous n'avons pas pu voir de différence de taille significative entre les cœurs Cu-In-S et Cu-In-Se et les nano-structures cœur/coquille. L'épaisseur de ZnS déposée est alors assez faible (moins d'un nanomètre). Afin de vérifier la présence de la coquille, nous avons utilisé la diffraction des rayons X et des caractérisations optiques. Dans cette partie, nous présenterons les résultats uniquement pour le système Cu-In-Se/ZnS.

IV.5.4.1 Caractérisation en DRX

Les nanocristaux Cu-In-Se/ZnS synthétisés ont été analysés par diffraction X (figure IV.20). La synthèse conserve la structure cristalline des cœurs. Le décalage des pics de l'échantillon vers ceux du ZnS montre que les cœurs de Cu-In-Se sont contraints. Ceci est en faveur d'une croissance de coque de ZnS ou du moins d'une incorporation de ces éléments dans le cristal. Cependant, la largeur des pics de l'échantillon est comparable à celle des cœurs. Si une coquille de ZnS a poussé, elle est alors très fine. Avec la largeur

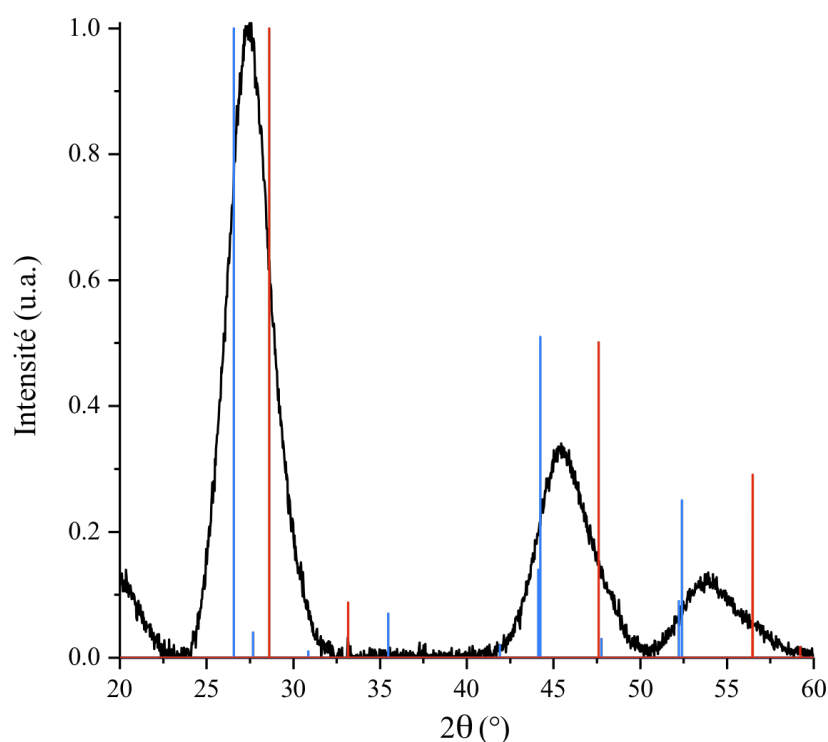


FIGURE IV.20 – En noir : diffractogramme de nanocristaux Cu-In-Se/ZnS (cœurs correspondants synthétisés à 180 °C). En bleu et en rouge sont présentés les diffractogrammes théoriques de CuInSe₂ en structure chalcopryrite et de ZnS en structure zinc-blende, respectivement (PDF n° 00-040-1487 et 03-065-0309).

des pics de diffraction, il n'est pas possible de déterminer si de la nucléation secondaire de ZnS est présente dans l'échantillon.

IV.5.4.2 Comparaison des spectres d'absorbance et d'excitation

Afin de vérifier qu'une coquille de ZnS a effectivement poussé sur nos échantillons, nous utilisons les spectres d'excitation. Contrairement à l'absorption, les spectres d'excitation caractérisent uniquement les objets qui émettent à une longueur d'onde donnée. Par exemple, si de la nucléation secondaire de ZnS est présente dans les échantillons, nous la verrons en absorption alors qu'elle sera invisible sur les spectres d'excitation. Par contre, le ZnS qui a poussé sur les nanocristaux va pouvoir transférer rapidement son énergie au cœur après avoir absorbé un photon. Celui-ci sera alors visible sur les spectres d'excitation. A cause de la largeur importante de l'émission des nanocristaux Cu-In-Se/ZnS, nous

avons préféré aux spectres d'excitation classiques, les spectres d'excitation intégrés sur la longueur d'onde d'émission (IPLE) afin de ne pas sélectionner une population (voir annexe II).

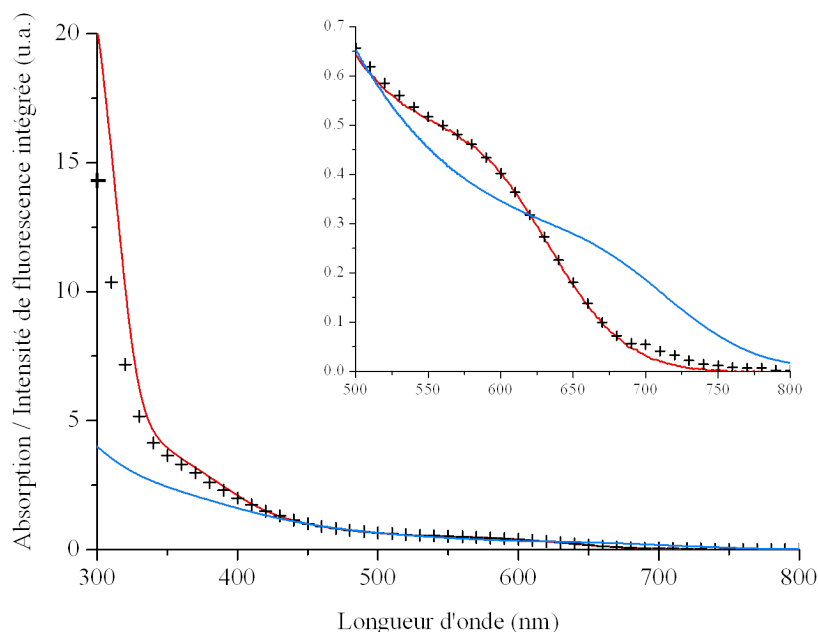


FIGURE IV.21 – Spectre d'absorbance (courbe rouge) et d'excitation intégré sur la longueur d'onde d'émission (IPLE, croix noires) de nanocristaux Cu-In-Se/ZnS. Le spectre d'absorption des cœurs correspondants, synthétisés à 140 °C, est présenté courbe bleue.

Nous avons comparé les spectres d'absorption et d'IPLE d'un échantillon de nanocristaux Cu-In-Se/ZnS (figure IV.21). L'augmentation de la courbe d'IPLE en-dessous de 350 nm par rapport à l'absorption des cœurs de départ est caractéristique de la présence d'une coquille de ZnS. L'augmentation entre 350 et 440 nm est probablement due à la diffusion de zinc dans les cœurs. En comparant cette courbe d'IPLE au spectre d'absorption des nanocristaux cœur/coquille, nous pouvons voir qu'ils se superposent pour les longueurs d'onde au-dessus de 400 nm environ mais présentent des différences aux longueurs d'onde inférieures. Ceci confirme la présence de nucléation secondaire de ZnS. En utilisant la différence à 300 nm entre les spectres d'IPLE et d'absorption par rapport au spectre d'absorption des cœurs, nous pouvons estimer cette nucléation secondaire à 36 % de la quantité totale de ZnS formé.

IV.5.5 Conclusion sur la croissance d'une coque de ZnS

Malgré toutes les caractérisations effectuées sur les échantillons Cu-In-Se/ZnS, il est difficile de déterminer si nous avons fait croître une fine couche de ZnS en surface des cœurs ou si cette couche est due en partie à de la diffusion. Au niveau des propriétés optiques, nous avons obtenu des rendements quantiques de fluorescence très importants ce qui indique une bonne passivation de la surface. Nous verrons d'ailleurs dans le chapitre suivant que la formation de cette coquille de ZnS permet une conservation de l'émission de ces nanocristaux après solubilisation dans l'eau. Ceci n'était pas le cas des cœurs simples qui perdent directement leur propriété de fluorescence.

Les travaux sur systèmes cœur/coquille avec des cœurs de semi-conducteur I-III-VI ont depuis été repris par Gary Sitbon au laboratoire, toujours sous la direction de Thomas Pons. Une des avancées notables est qu'il est maintenant possible de faire croître une coquille épaisse (3-4 nm) de ZnS sur CuInS₂ et CuInSe₂. Il semble que la suppression de la trioctylphosphine dans la synthèse ait permis d'obtenir une meilleure réactivité des précurseurs et les conditions de synthèse ont été améliorées afin de limiter la nucléation secondaire de ZnS.

IV.6 Rôles des défauts sur les propriétés optiques

IV.6.1 Les causes de l'élargissement de l'émission

De façon générale, les nanocristaux Cu-In-S et Cu-In-Se synthétisés présentent des spectres de fluorescence larges, entre 110 et 150 nm de largeur à mi-hauteur. Dans la littérature, l'émission des nanocristaux I-III-VI est toujours de l'ordre de la centaine de nanomètres. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine d'un élargissement de l'émission :

- une large distribution en taille des nanocristaux,
- une dispersion importante en composition,
- une nature d'émission non excitonique.

Dans les deux premiers cas, l'élargissement est dû à un effet d'ensemble alors que le dernier l'élargissement est intrinsèque au nanocristal et serait donc visible sur les spectres de nanocristaux uniques. Il est en effet possible qu'à cause de la composition ternaire des nanocristaux I-III-VI, des défauts soient présents dans le cristal. Ceux-ci peuvent créer une distribution plus ou moins dense de niveaux d'énergie, à l'intérieur de la bande interdite. Des transitions radiatives peuvent alors avoir lieu *via* ces niveaux ce qui aura pour effet d'élargir l'émission (voir schéma figure IV.22). Si l'émission est due à une recombinaison *via* des niveaux créés par des défauts, ces défauts ne sont pas, *a priori*, à la surface des nanocristaux car la passivation de ces derniers par une coque de ZnS n'affine pas les spectres d'émission.

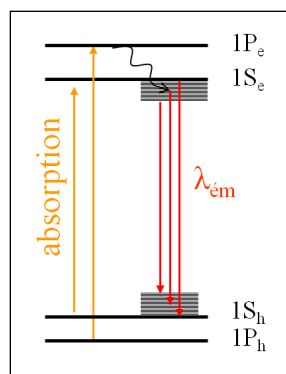


FIGURE IV.22 – Schéma des transitions radiatives possibles : des niveaux d'énergie peuvent être créés proche de la bande de valence et/ou de la bande de conduction et participeront à l'émission.

IV.6.2 Une recombinaison *via* des défauts internes

Dans la littérature, les articles présentant les propriétés optiques des nanocristaux I-III-VI suggèrent tous que l'émission se fait *via* des défauts [217, 192, 191, 195, 197]. Le premier argument en faveur de cette recombinaison est la valeur importante du décalage de Stokes dans ces objets. Le décalage de Stokes correspond à la différence entre le premier épaulement en absorption et la longueur d'onde maximale de l'émission. Pour les nanocristaux Cu-In-Se synthétisés, il est de 100-130 nm. Une telle valeur n'est pas compatible avec une recombinaison excitonique directe, présente par exemple dans les semi-conducteurs II-VI (décalage de Stokes d'une dizaine de nanomètres).

Nous avons testé cette hypothèse en mesurant le spectre d'excitation de ces nanocristaux

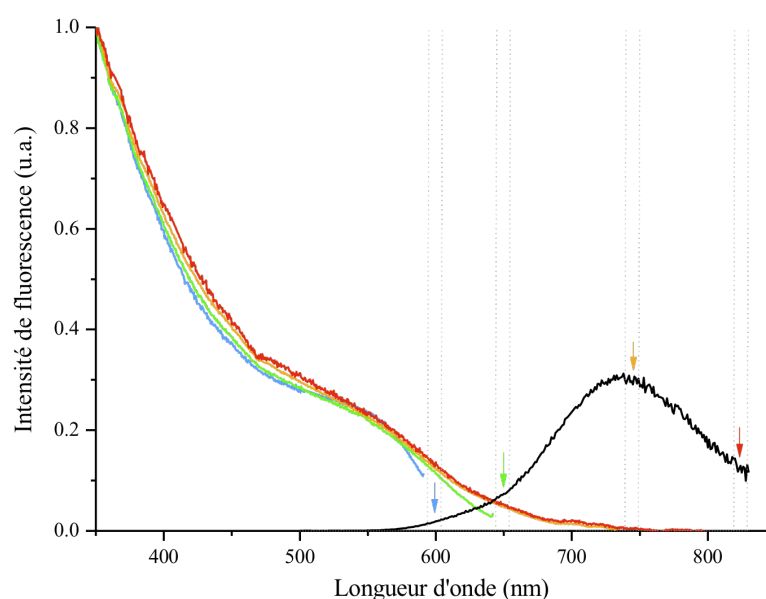


FIGURE IV.23 – Spectres d'excitation de nanocristaux Cu-In-Se (synthétisés à 140 °C) correspondants à différentes longueurs d'onde d'émission (flèches en couleur) et normalisés à 350 nm. Le spectre d'émission de ces nanocristaux est présenté en noir (longueur d'onde d'excitation 350 nm).

pour différentes longueurs d'onde d'émission (voir figure IV.23). Les spectres d'excitation enregistrés présentent peu de variation entre eux, même pour des longueurs d'onde d'émission très différentes (de 600 à 820 nm). L'épaulement en absorption reste le même alors que le décalage de Stokes augmente avec la longueur d'onde d'émission. Nous sélectionnons donc peu une population de nanocristaux particulière en fonction de la longueur d'onde d'émission, contrairement à ce qui serait attendu pour un élargissement dû à une dispersion en taille et/ou composition.

Un autre argument vient s'ajouter à l'hypothèse forte que l'émission dans les nanocristaux I-III-VI fait intervenir des niveaux dans la bande interdite. Celui-ci porte sur le temps de vie de désexcitation de ces nanocristaux. En général, le déclin n'est pas mono-exponentiel mais présente une très grande proportion de temps longs, de l'ordre de la centaine de nanosecondes et cela y compris pour les échantillons avec des rendements quantiques de fluorescence importants. Pour les nanocristaux II-VI, le temps de vie radiatif est plutôt de l'ordre de 10-20 ns. Nous avons voulu étudier l'évolution du temps de vie des nanocristaux Cu-In-Se avec et sans coquille de ZnS en fonction de leurs longueurs d'onde

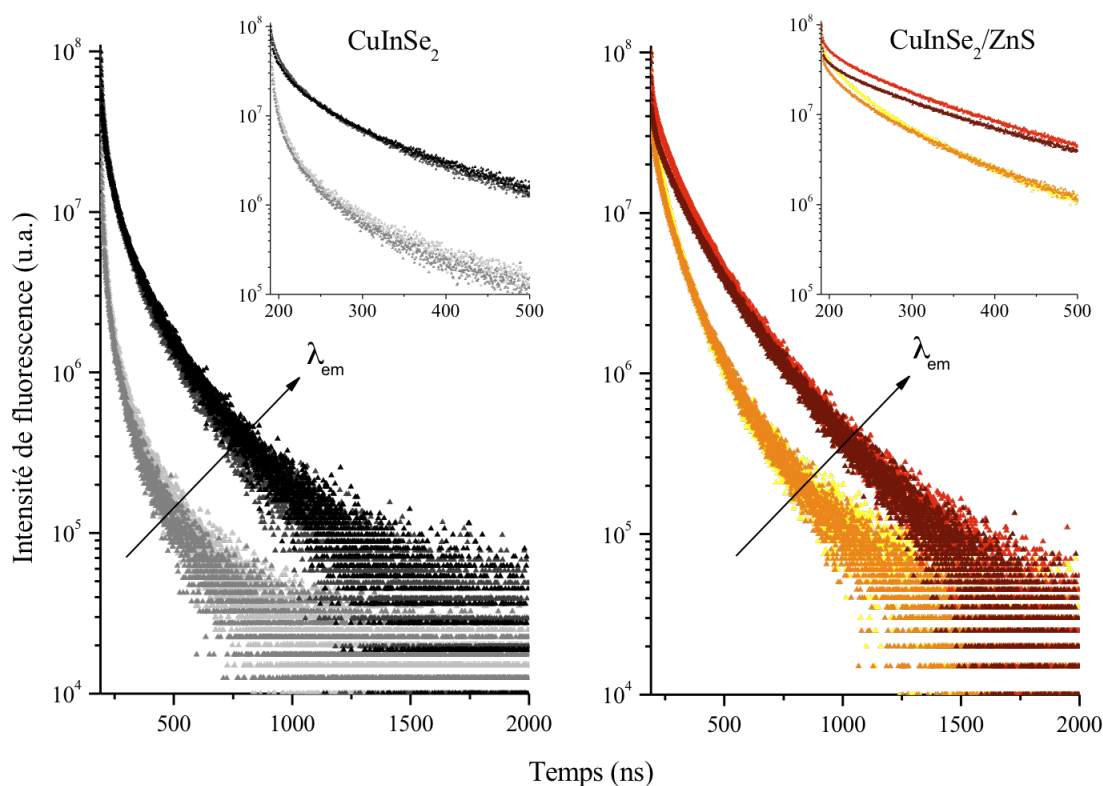


FIGURE IV.24 – Déclins de fluorescence à température ambiante de nanocristaux Cu-In-Se et Cu-In-Se/ZnS, en fonction de la longueur d'émission. A gauche : du plus clair au plus foncé, temps de vie mesuré à 700, 720, 800 et 820 nm. A droite : de jaune à bordeaux, mesure à 680, 720, 800 et 820 nm. Un zoom est inséré pour visualiser les temps plus courts.

d'émission. Nous pouvons voir sur la figure IV.24 que la proportion de temps longs, de 170-275 ns, augmente avec la longueur d'onde d'émission, conformément aux résultats obtenus pour CuInS₂ et CuInS₂/ZnS publiés dans la littérature [195, 197]. De plus, la croissance d'une coque de ZnS qui augmente le rendement quantique de fluorescence des cœurs Cu-In-Se, a peu d'influence sur la composante longue du temps de recombinaison. Ceci tend à montrer que le temps de vie radiatif de ces nanocristaux est intrinsèquement long et confirme que les défauts intervenant dans l'émission ne sont pas situés en surface.

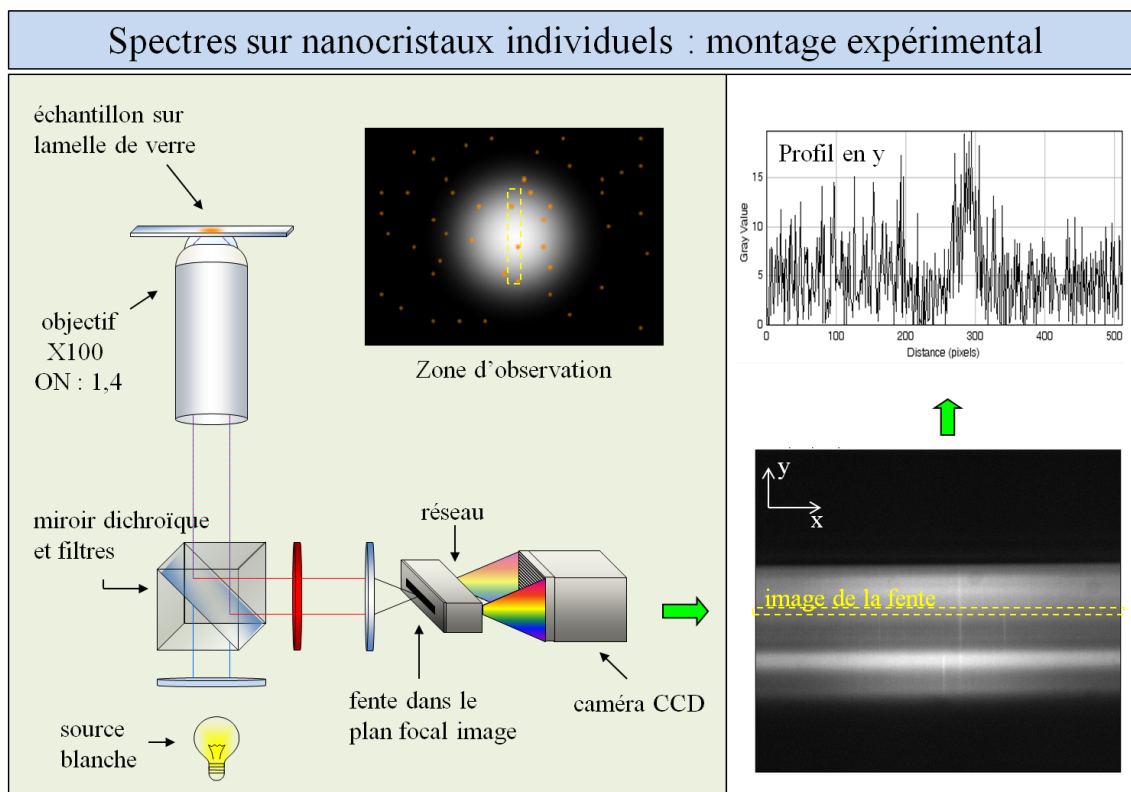


FIGURE IV.25 – Montage utilisé pour la réalisation de spectres sur nanocristaux individuels. L'échantillon est excité en lumière bleue. Une fente placée dans le plan focal image de l'objectif permet de sélectionner la zone d'observation. L'émission collectée est alors dispersée par un réseau avant d'être détectée par une caméra CCD.

IV.6.3 Spectres d'émission de nanocristaux individuels : résultats préliminaires

Avec l'aide d'Ivan Maksimovic, nous avons réalisé des premiers essais de spectres d'émission sur nanocristaux Cu-In-S/ZnS individuels à température ambiante. Nous avons dans l'idée d'évaluer la largeur de l'émission intrinsèque en s'affranchissant de la dispersion en taille et en composition des échantillons. Nous avons travaillé sur des nanocristaux cœur/coque Cu-In-S/ZnS émettant dans le visible car ils photoblanchissent un peu moins rapidement que les cœurs correspondants.

Pour le montage expérimental, nous avons utilisé un microscope avec un objectif à huile à forte ouverture numérique (X100 ON : 1,4). Celui-ci permet l'excitation et la détection. Une goutte de solution de nanocristaux très peu concentrés est déposée sur une lamelle de

verre et séchée. L'échantillon est excité avec une source xénon filtrée (longueur d'onde 450 ± 25 nm). Afin d'acquérir les spectres, un module composé d'une fente et d'un réseau est inséré avant une caméra CCD (schéma figure IV.25). La fente est située dans le plan focal image ce qui permet de sélectionner un rectangle très fin sur la zone d'observation (largeur $0,8 \mu\text{m}$), le but étant de n'avoir qu'un seul nanocristal suivant l'épaisseur et quelques uns suivant la longueur. Le réseau disperse les longueurs d'onde sur une ligne de pixels de la caméra, suivant l'axe y (voir schéma IV.25). Le profil en intensité suivant cette ligne est corrigé par le fond (ligne de pixels à côté correspondant à une zone sans nanocristal) et nous obtenons alors un spectre dont l'abscisse correspond à une échelle de longueur d'onde. Cette échelle est étalonnée à l'aide de lampes monochromatiques. Afin de travailler sur nanocristaux individuels, nous avons vérifié que les nanocristaux observés clignotaient.

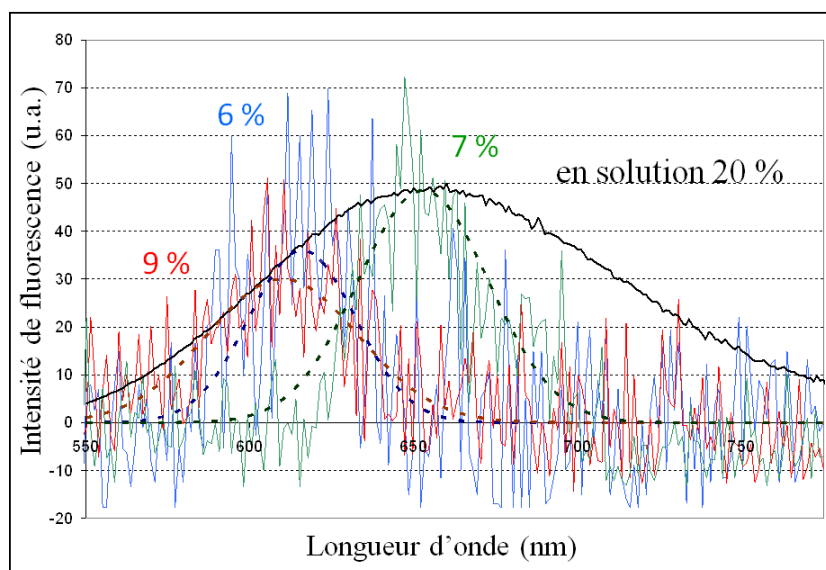


FIGURE IV.26 – Spectres de nanocristaux Cu-In-S/ZnS individuels (courbes rouge, bleue et verte) et en ensemble (courbe noire). La largeur à mi-hauteur en solution est de l'ordre de 20 % par rapport à la longueur d'onde maximale de l'émission alors que les spectres en uniques sont plus fins (< 10 %).

Nous avons réussi à acquérir quelques spectres malgré le fort photoblanchiment des nanocristaux et le faible rapport signal sur bruit à la détection. Les spectres présentés figure IV.26 ne sont que des résultats préliminaires mais ils permettent d'en déduire deux choses : les spectres d'émission de nanocristaux individuels sont environ deux à trois fois

plus fins que le spectre d'ensemble mesuré en solution. Par contre, leur largeur intrinsèque est toujours très importante (environ 50 nm de largeur à mi-hauteur). Comme les spectres d'excitation montrent peu de sélection en population en fonction de la longueur d'onde d'émission fixée (voir figure IV.23), les différences entre les spectres d'émission de nanocristaux individuels suggèrent que, de nanocristal à nanocristal, la position des pièges (due à sa nature et son environnement) intervenant dans l'émission varie plus rapidement que leur spectre d'absorption, qui lui dépend uniquement de la taille et de la composition des nanocristaux.

Cette mesure de spectre d'émission sur nanocristaux individuels reste difficile sur ces objets qui photoblanchissent rapidement. Afin d'obtenir des spectres plus propres, il serait intéressant de refaire l'expérience sur des nanocristaux plus photo-stables, en améliorant notamment la coquille de ZnS et en excitant à plus basse énergie (réduit l'oxydation photo-induite). Il serait aussi intéressant de vérifier que les spectres obtenus proviennent de nanocristaux individuels avec des mesures de dégrouement de photon.

IV.6.4 Conclusion sur la nature de l'émission

L'ensemble de ces résultats montre que l'émission n'est pas due à une recombinaison excitonique directe mais à une recombinaison *via* des niveaux présents dans la bande interdite. Ces niveaux sont le résultat de défauts intrinsèques, dus à la structure ternaire de ces cristaux. Des études sur nanocristaux CuInS₂ et CuInS₂/ZnS par absorption transitoire montrent que le porteur de charge localisé est le trou [197].

Cependant, la dépendance en taille de l'émission révèle que ces niveaux sont proches des états électroniques de l'électron et du trou et sont aussi influencés par les effets de confinement quantique.

IV.7 Vers une application en imagerie *in vivo*

IV.7.1 Introduction

Nous avons développé la synthèse de nanocristaux cœur/coque CuInS₂/ZnS et CuInSe₂/ZnS pouvant être excités et émettre jusque dans le proche infrarouge. Ces nanocristaux, ne pré-

sentant pas d'élément lourd toxique, sont particulièrement intéressants pour l'imagerie *in vivo* ; c'est d'ailleurs cette application qui a motivé leur développement. Dans cette section, nous montrerons que ces nanoparticules peuvent être solubilisées en milieu aqueux, tout en conservant leur propriété de fluorescence. De plus, nous montrerons qu'elles sont assez stables pour être utilisées pour la localisation du ganglion lymphatique régional, chez la souris saine, et sentinelle, chez la souris présentant une tumeur. Nous expliquerons cette technique du ganglion sentinelle, détaillerons le passage dans l'eau des nanocristaux et montrerons quelques résultats obtenus en imagerie *in vivo* chez le petit animal.

IV.7.1.1 La technique du ganglion sentinelle

Contexte

Depuis quelques années notre équipe collabore avec un groupe de chirurgiens et biologistes de Nancy, au centre Alexis Vautrin. Ce groupe s'intéresse particulièrement à la fluorescence des nanocristaux de semi-conducteurs pour des applications concernant la localisation du ganglion sentinelle pour le diagnostic du cancer du sein.

Lorsqu'une tumeur est présente dans un organisme, des cellules cancéreuses peuvent se détacher de la tumeur et circuler *via* le réseau lymphatique. Ces cellules présentent alors un risque de développement de nouveaux cancers dans d'autres régions de l'organisme (métastases). Dans le cas du cancer du sein, le premier relais ganglionnaire axillaire qui fait office de filtre s'appelle le ganglion sentinelle. La technique de ganglion sentinelle consiste à localiser ce ganglion, à le prélever chirurgicalement et à l'analyser en anatopathologie pour évaluer le degré d'envahissement métastatiques. Si celui-ci est envahi par des métastases, toute la chaîne axillaire est alors prélevée (curage axillaire), afin d'empêcher la progression de la tumeur. Dans le cas contraire où le ganglion n'est pas envahi, il n'est pas nécessaire de procéder au curage, ce qui permet d'éviter de nombreuses complications (ce curage est en général inutile dans le cas de petites tumeurs).

La technique utilisée actuellement consiste à utiliser une combinaison de colloïdes radioactifs et d'un colorant bleu. Le premier permet le repérage du ganglion sentinelle avant incision, le deuxième permet au chirurgien de le visualiser afin de le prélever lors d'une opération.

Limitations de cette technique

Cette technique actuelle présente alors quelques limitations. Le principal est sans doute l'utilisation du traceur radioactif qui nécessite un personnel qualifié, dans un environnement spécifique. D'autre part, la migration de ces colloïdes est lente et nécessite de faire rentrer la patiente la veille à l'hôpital pour l'injection. Des cas d'allergies ont aussi été rapportés suite à l'injection de ce traceur et/ou du colorant bleu. Enfin, ce dernier colorant présente l'inconvénient de laisser un tatouage persistant sur la patiente (jusqu'à plusieurs années après l'opération).

IV.7.1.2 Utilisation de nanocristaux de semi-conducteurs

Dans cette technique de localisation du ganglion sentinelle, les nanocristaux de semi-conducteurs peuvent être utilisés comme alternative au traceur radioactif et au marqueur coloré. En effet, l'imagerie de fluorescence est une technique particulièrement accessible en terme de coût et de facilité d'utilisation. De plus, les nanocristaux de semi-conducteurs offrent de nombreux avantages comparés aux fluorophores organiques (section efficace d'absorption plus importante, rendement quantique de fluorescence dans le proche infrarouge meilleur, bonne photo-stabilité, etc., voir section IV.1.1). Ces nanocristaux peuvent alors être utilisés pour localiser le ganglion sentinelle à l'aide d'une caméra ou d'un stylo optique avec source d'excitation et détecteur intégrés.

En 2004, l'équipe de J. Frangioni, en collaboration avec M. Bawendi, a rapporté la première utilisation de nanocristaux, des CdTe/CdSe, pour la localisation du ganglion sentinelle [218]. Depuis d'autres équipes ont utilisé des nanocristaux émettant dans le proche IR pour l'imagerie du ganglion lymphatique chez le petit animal (souris ou rat) ou le cochon, mais les nanocristaux utilisés étaient tous composés d'éléments toxiques comme le cadmium ou l'arsenic [31, 219]. L'utilisation de tels nanocristaux n'est pas envisageable pour des applications chez l'Homme car ils ne passeraient pas la phase pré-clinique (tests de toxicité). Ce n'est que plus récemment que l'équipe de Nancy, en collaboration avec notre équipe, a présenté l'utilisation de nanocristaux CuInS₂/ZnS et CuInSe₂/ZnS pour l'imagerie du ganglion lymphatique régional et sentinelle [196, 198, 220]. Comme nous en avons discuté précédemment, ces nanocristaux présentent des éléments moins toxiques que ceux utilisés habituellement (Cd, Pb, As...). Nous pouvons donc nous attendre à ce qu'ils passent les tests pré-cliniques. De plus, avec la technique du ganglion sentinelle, la

majorité des particules injectées sont captées par le ganglion (ou restent au niveau du point d'injection) et sont donc retirées en même temps de l'organisme. Ceci est particulièrement important pour ce qui concerne les problèmes liés à l'élimination des nanocristaux.

Dans la partie qui suit nous montrons que ces nanocristaux peuvent être transférés avec succès en milieu aqueux en conservant leur propriété de fluorescence. Au contraire, une mauvaise passivation de la coque engendrerait une perte complète de la fluorescence des nanocristaux une fois solubilisés dans l'eau. De plus la chimie de surface doit permettre une bonne stabilité et une certaine "furtivité" des particules vis-à-vis des tissus biologiques (limite l'adsorption non spécifique). Cette étape est donc cruciale avant toute application en imagerie *in vivo*.

IV.7.2 Solubilisation dans l'eau des nanocristaux

Avant toute application biologique avec nos nanocristaux, il est nécessaire de les solubiliser en milieu aqueux. En effet, ces derniers sont synthétisés en milieu organique et sont donc recouverts d'une couche de ligands hydrophobes. Il existe deux principales méthodes qui permettent alors de rendre les nanocristaux solubles dans l'eau : l'échange de ligands et l'encapsulation en micelles de phospholipides. Pour cette étape de solubilisation dans l'eau, le rôle de la coque de ZnS est primordial afin de préserver les propriétés optiques des nanocristaux. La couche de molécules organiques qui va permettre cette solubilisation doit assurer une bonne stabilité colloïdale des nanocristaux dans des milieux biologiques qui sont en général légèrement salins (~ 300 mmol/L) et à pH neutre. Il est aussi nécessaire pour ce type d'applications de limiter l'interaction entre la couche organique autour des nanocristaux et les tissus biologiques, appelée adsorption non spécifique.

IV.7.2.1 Par échange de ligands

L'échange de ligands consiste à remplacer les ligands hydrophobes présents à la surface des nanocristaux par des molécules présentant une terminaison hydrophile. Ceci est possible car les ligands sont en constante dynamique d'adsorption et de désorption à la surface des nanocristaux. Il est donc possible, en utilisant des ligands en large excès et possédant des fonctions avec une affinité pour la surface plus importante que celles des ligands

initiaux, de déplacer l'équilibre et de remplacer ces derniers. Le choix du ligand hydrophile est particulièrement important car c'est lui qui, d'une part en fonction de son affinité avec la surface préservera la stabilité des nanoparticules en milieu aqueux et d'autre part assurera une certaine "furtivité" des particules vis à vis des tissus biologiques, permettant leur circulation. Au laboratoire, nous utilisons habituellement un ligand possédant un dithiol comme terminaison, l'acide dihydrolipoïque (DHLA). Les thiolates ($-S^-$) ont une affinité particulièrement importante pour les cations de surface tels que le zinc. Le fait d'utiliser un groupement dithiol permet une meilleure interaction avec la surface et donc une plus grande stabilité des particules dans le temps. Le pont disulfure de l'acide lipoïque est ouvert préalablement à tout échange de ligands.

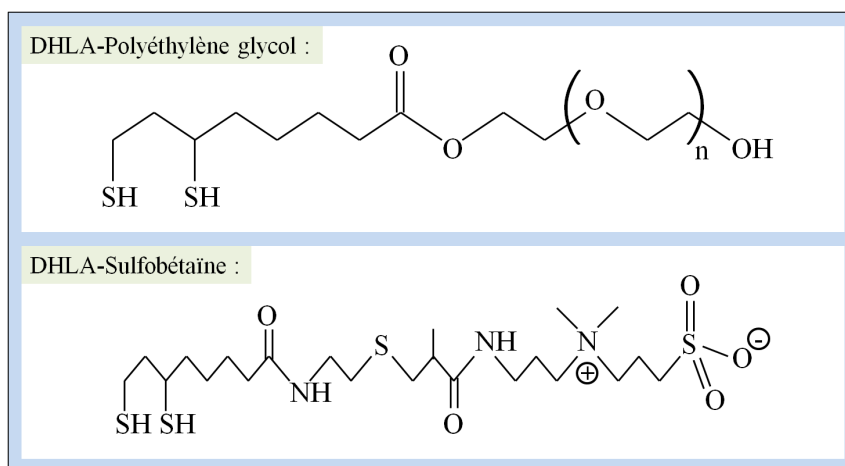


FIGURE IV.27 – Molécules hydrophiles utilisées pour l'échange de ligands. Le groupement dithiol de l'acide dihydrolipoïque (DHDLA) a une forte affinité pour la surface des nanocristaux. La chaîne hydrophile est composée soit d'une longue chaîne de polyéthylène glycol (PEG, par exemple $n=22$), soit d'un zwitterion sulfobetaine.

Échange dans le chloroforme

Afin d'obtenir un ligand présentant peu d'adsorption non spécifique, nous pouvons utiliser une longue chaîne de polyéthylène glycol (PEG) comme partie hydrophile. Par exemple, le DHDLA-PEG1000 est présenté figure IV.27. Celui-ci est également soluble dans le chloroforme. Nous pouvons alors redisperser les nanocristaux dans ce solvant et y ajouter le ligand DHDLA-PEG1000. Nous utilisons environ 100 mg de ligands pour 10 nmol de nanocristaux. Le mélange est placé à 60 °C pour augmenter la cinétique d'échange. En quelques heures, la plupart des ligands hydrophobes initiaux ne sont plus

présents à la surface des nanocristaux et le chloroforme s'est évaporé. Les nanocristaux sont alors repris dans de l'éthanol. Nous ajoutons alors un peu d'hexane et de chloroforme afin de faire précipiter les nanocristaux. Le surnageant contenant l'excès de ligand est alors jeté. Les nanocristaux peuvent alors être repris dans de l'eau distillée. Quand l'échange est réussi, la solution de nanocristaux est limpide. Si celle-ci diffuse et/ou que de gros agrégats de nanocristaux sont visibles, c'est que l'échange n'a pas fonctionné. On peut alors essayer d'augmenter le nombre de ligands hydrophiles par rapport à la quantité de nanocristaux utilisée. Cette dernière étape permettant le passage des nanoparticules dans l'eau n'est réalisable que sur de petits volumes. Elle devra donc être répétée plusieurs fois, en fonction de la quantité de nanocristaux à solubiliser dans l'eau.

Le désavantage de ce ligand DHLA-PEG1000 est sa longueur importante qui augmente considérablement le rayon hydrodynamique des particules (environ 15 nm de diamètre). Ceci pose des problèmes pour accéder à des compartiments biologiques confinés. Dans le cas de l'imagerie *in vivo* du ganglion, cette taille ne présente pas de limitation.

Échange en mélange biphasique

Une bonne alternative aux ligands DHLA-PEG est l'utilisation de ligands zwitterioniques [221, 222]. Ces derniers possèdent une chaîne hydrophile globalement neutre mais présentant à la fois une charge positive et une charge négative. Ils sont particulièrement intéressants pour leur petite taille (rayon hydrodynamique des particules finales de l'ordre de 5 nm), leur haute stabilité en milieu salin et leur faible adsorption non spécifique. Nous avons utilisé comme zwitterion la sulfobétaïne qui présente un groupement ammonium et un groupement sulfonate, couplé au DHLA (voir figure IV.27) [222]. La synthèse de ce ligand a été développée au laboratoire par Nicolas Lequeux.

Ce ligand n'est pas soluble dans le chloroforme. Il est solubilisé dans une solution aqueuse saline. Les nanocristaux sont eux dispersés dans du chloroforme. L'échange sera alors qualifié de biphasique car il aura lieu à l'interface chloroforme/solution aqueuse. Il se fait en une nuit, à 60 °C.

Résultats et perspectives sur les échanges de ligands

L'échange de ligands est une méthode assez "agressive" pour les nanocristaux car elle modifie sa surface. Bien que la croissance d'une coque d'un semi-conducteur de large

bande interdite permette de préserver une partie de la fluorescence des nanocristaux lors du passage dans l'eau, de façon générale le rendement quantique des nanoparticules est fortement diminué (facteur 2-3 environ, rendements quantiques de 20 % typiquement dans le proche IR). Nous avons réussi à passer dans l'eau les nanocristaux Cu-In-S/ZnS et Cu-In-Se/ZnS, tout en gardant des propriétés de fluorescence. Ceux-ci, conservés au réfrigérateur, sont stables pendant plusieurs mois et pourront être utilisés pour les applications en imagerie *in vivo*.

D'autres ligands ont été développés au laboratoire pour augmenter la stabilité des nanocristaux dans le temps, en utilisant des fonctions trithiols à la place des dithiols [Gravel2012] ou en utilisant un polymère multidentate zwitterioniques, présentant encore plus d'accroche avec la surface du nanocristal [223].

IV.7.2.2 Encapsulation en micelles de phospholipides

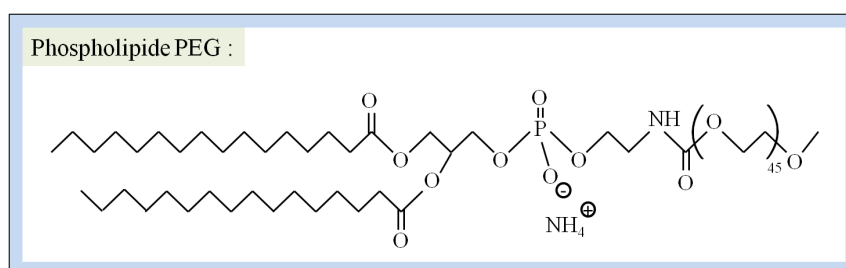


FIGURE IV.28 – *Phospholipide utilisé pour l'encapsulation en micelles, le dipalmitoyl phosphotidylethanolamine-polyéthylène glycol. Le groupement polyéthylène glycol permet la solubilisation dans l'eau, les longues chaînes carbonées s'enchevêtrent avec les ligands hydrophobes à la surface des nanocristaux.*

Une autre stratégie existe pour passer des nanocristaux de semi-conducteur dans l'eau, il s'agit d'encapsuler chaque nanocristal dans une micelle de phospholipides [224, 225]. Nous utilisons comme phospholipide du polyéthylène glycol dipalmitoyl phosphotidylethanolamine (DPPE-PEG2000, voir figure IV.28). Les longues chaînes carbonées vont, par interactions hydrophobes, s'enchevêtrer et se lier aux ligands hydrophobes présents à la surface des nanocristaux, créant ainsi une micelle. La terminaison méthyle du phospholipide peut aussi être remplacée par une autre fonction qui permet une fonctionnalisation ultérieure (comme par exemple avec une biotine) ou de charger légèrement la

surface (groupements -COO^- pour 33 % environ des phospholipides total, expérimentalement donne un meilleur marquage du ganglion).

Expérimentalement, l'encapsulation en micelles est assez simple à réaliser. Dans un pilulier, environ 1 nmol de nanocristaux sont repris dans 400 μL de solution de lipides à 20 mg/mL dans le chloroforme. Nous ajoutons alors un ou deux millilitres d'eau distillée et la solution biphasique est chauffée dans un bain à 80 °C, tout en agitant. Le chloroforme s'évapore et les nanocristaux se retrouvent solubilisés dans l'eau. Ici encore, cette procédure ne peut être faite sur de grands volumes. Il est important de noter que les nanocristaux initiaux doivent être bien lavés afin d'éviter l'accumulation de matière organique hydrophobe autour des nanocristaux, ce qui crée de grosses micelles peu stables qui, de plus, peuvent contenir plus d'un nanocristal.

L'encapsulation en micelle de phospholipide est une technique intéressante de solubilisation dans l'eau car elle ne modifie pas directement la surface des nanocristaux et donc permet de mieux conserver le rendement quantique de fluorescence. Néanmoins, avec ce protocole la taille des nanocristaux obtenus est plus grande (rayon hydrodynamique de l'ordre de 10 nm) et leur adsorption non spécifique en milieu biologique peut être non négligeable, malgré l'utilisation d'un PEG de grande taille (2000 Da).

Nous avons obtenu avec cette méthode des nanocristaux solubles dans l'eau émettant dans le proche infrarouge avec des rendements quantiques de 20-30 % pour Cu-In-S/ZnS et Cu-In-Se/ZnS.

IV.7.2.3 Purification des nanocristaux

Après échange de ligands ou encapsulation en micelles, il est nécessaire pour les applications biologiques d'isoler les nanocristaux des excédants de ligands ou de phospholipides, ainsi que des agrégats de particules créés lors de la solubilisation. Les plus gros agrégats, parfois visibles à l'œil sont éliminés en centrifugeant quelques minutes la solution aqueuse. Pour le reste, la solution en nanocristaux est concentrée par filtration sur membranes (Vivaspin, 10 kDa *cut-off*) et purifiée par ultracentrifugation dans un gradient de sucrose (de 10 à 40 % en masse) [225]. Les agrégats tombent alors au fond du tube ultracentrifugé alors que les ligands (ou phospholipides) restent en surface. Les nanocristaux ont migré dans le gradient de sucrose ce qui crée une bande de couleur marron (pour

les nanocristaux Cu-In-S/ZnS et Cu-In-Se/ZnS absorbant dans tout le visible). Contrairement aux nanocristaux de semi-conducteurs II-VI, nous obtenons une bande colorée large, signe de la dispersion en taille des nanocristaux. Celle-ci est prélevée et les nanocristaux sont lavés par plusieurs cycles d'ultra-filtrations en Vivaspine afin d'être redispersés par la suite en solution aqueuse compatible avec le milieu biologique.

IV.7.3 Application à l'imagerie *in vivo*

Les applications en imagerie *in vivo* ont été réalisées à Nancy par Emilie Pic et Marion Helle, encadrées par Lina Bezdetnaya et Frédéric Marchal (Centre Alexis Vautrin). Afin de pouvoir comparer la fluorescence entre plusieurs expériences, nous estimons la concentration en nanocristaux avec leur absorption à 690 nm, comparée à celle d'un échantillon analysé en indium par spectroscopie de masse (ICP-MS, laboratoire ASCAL) et dont nous connaissons la taille moyenne. Ceci reste une approximation car en fonction des synthèses le spectre d'absorption est modifié et les proportions en éléments aussi. Une mesure ultérieure de composition en ICP-MS est ensuite réalisée pour confirmer la concentration des nanocristaux et permettre une calibration des mesures de biodistribution.

L'objectif de ces expériences chez la souris est d'évaluer si les nanocristaux permettent un marquage efficace du ganglion sentinelle et de connaître leur biodistribution, c'est à dire au bout de combien de temps le ganglion est marqué ou si les nanocristaux migrent également dans d'autres parties de l'organisme. Enfin, des premières études de toxicité ont été réalisées afin d'évaluer si le changement de composition par rapport aux nanocristaux composés de cadmium permet ou non de réduire leur toxicité.

Les études ont été réalisées premièrement sur le ganglion lymphatique régional de souris saines afin de vérifier sa localisation. Environ 20 pmol (absorbance 0,5 à 690 nm, longueur d'onde d'excitation) de nanocristaux solubilisés dans une solution saline (PBS) sont injectés en sous-cutané dans la patte antérieure droite de souris "*nude*" (souris génétiquement modifiées pour ne pas avoir de poils, réduit l'absorption) ou épilées au niveau de la région d'intérêt. Les deux systèmes de nanocristaux, CuInS₂/ZnS et CuInSe₂/ZnS ont été testés, soit encapsulés en micelles de phospholipides (avec 30 % de PEG-COOH), soit après échange de ligands au DHLA-PEG ou à la sulfobetaine. Le système d'imagerie utilisé comporte un laser à 690 nm et une caméra CCD avec un filtre passe-haut de longueur d'onde de coupure 700 nm.

Dès quelques minutes après l'injection, les nanoparticules migrent vers le ganglion *via* le vaisseau lymphatique (voir par exemple figure IV.29-a). La biodistribution des nanocristaux est suivie au cours du temps par imagerie et par spectrométrie de masse. Ces mesures montrent un marquage très rapide du ganglion après quelques minutes, qui augmente ensuite plus lentement avec un maximum vers 4-8 h post injection. A 1 h post-injection, très peu de nanocristaux ont migré dans le reste de l'organisme, puis ceux-ci se fixent progressivement et à long terme dans le foie, la rate et les organes du système réticulo-endothélial. Ces doses diminuent ensuite seulement légèrement après 3 mois post-injection. La comparaison entre les deux techniques (fluorescence et spectrométrie de masse) montre qu'elles sont cohérentes, la fluorescence peut donc être utilisée comme outil pour suivre l'accumulation des nanocristaux dans les différents organes de l'animal [196, 220].

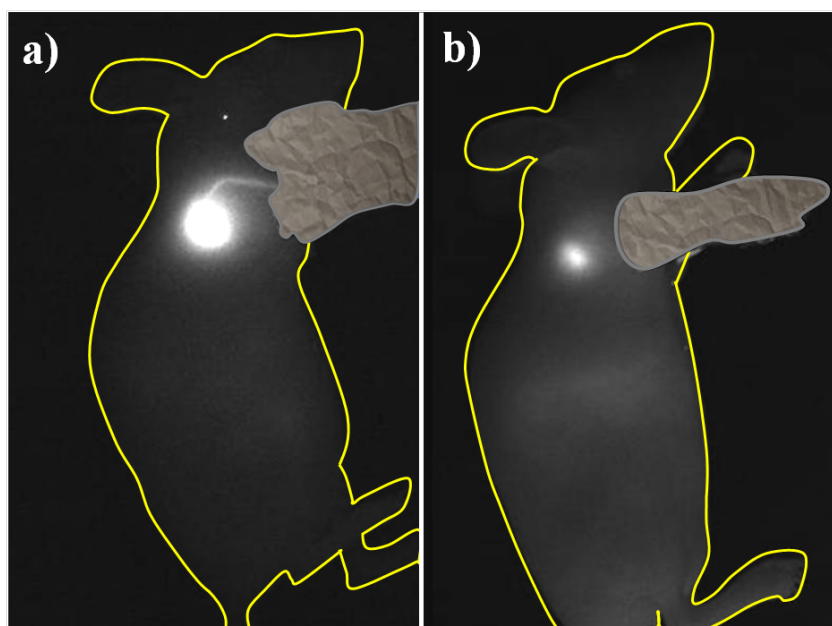


FIGURE IV.29 – Imagerie de fluorescence *in vivo* du ganglion lymphatique axillaire a) 3 min après l'injection de nanocristaux Cu-In-S/ZnS échangés avec du DHLA-PEG1000, b) 7 jours après, dans la patte antérieure droite (le point d'injection est caché pour un meilleur contraste).

Les précédentes études utilisant des nanocristaux de CdTeSe/CdZnS montraient une inflammation du ganglion suite à l'injection [226, 196]. Avec les nanocristaux CuInS₂/ZnS, une inflammation est aussi mesurée mais correspond à des injections dix fois plus concentrées [196]. Ceci montre la différence de toxicité entre les deux matériaux et l'importance d'utiliser des nanocristaux composés d'éléments non toxiques pour la coque, et pour le

cœur.

Les nanocristaux CuInS₂/ZnS et CuInSe₂/ZnS ayant montré leur avantage dans leur utilisation pour la localisation de ganglions lymphatiques chez la souris saine, M. Helle les a testé pour l'imagerie du ganglion sentinelle, chez la souris cancéreuse. La localisation a aussi été un succès, ce qui prouve que l'envahissement métastatique n'empêche pas le marquage du ganglion par les nanocristaux [220].

Depuis peu, des études réalisées à Nancy ont permis de montrer une élimination partielle des nanocristaux présents dans le foie, jusqu'à 50 % en trois mois. Même si d'autres études de suivi à long terme doivent être menées, ce résultat est encourageant concernant la possibilité d'une future application de la technique du ganglion sentinelle chez l'Homme avec des nanocristaux de semi-conducteurs I-III-VI émettant dans le proche IR.

IV.7.4 Les I-III-VI pour des applications *in vivo* : conclusion et perspectives

Nous avons montré la stabilité des nanocristaux CuInS₂/ZnS et CuInSe₂/ZnS en milieu aqueux et en milieu biologique. Ces nanocristaux se révèlent être des sondes prometteuses pour la technique du ganglion sentinelle et nous pouvons espérer qu'elles pourront être une alternative aux sondes actuellement utilisées.

Le montage d'imagerie utilisé par l'équipe de Nancy permet d'utiliser les nanocristaux à base de CuInS₂ et de CuInSe₂. Afin d'améliorer leur brillance il serait intéressant de mieux développer la croissance de coque de ZnS, notamment au niveau de son épaisseur. En effet, le passage dans l'eau de ces nanocristaux reste encore une étape de perte importante de fluorescence (jusqu'à -50 %). La longueur d'onde d'excitation du montage d'imagerie peut aussi être augmentée afin d'améliorer la profondeur d'excitation dans les tissus. Il serait aussi intéressant de se servir des temps de vie longs de ces objets (quelques centaines de nanosecondes) en utilisant une excitation et une détection modulées pour s'affranchir de l'auto-fluorescence des tissus (temps de vie de quelques nanosecondes) et donc augmenter le rapport signal/bruit. Enfin la surface des nanoparticules pourrait être modifiée afin de permettre un ciblage spécifique dans l'organisme biologique.

Malgré la présence de sélénium plus toxique que le soufre, il sera intéressant d'utiliser, pour les applications futures en imagerie *in vivo*, plutôt des nanocristaux CuInSe₂/ZnS qui

permettent d'atteindre des longueurs d'onde plus élevées ou avec un meilleur rendement quantique de fluorescence.

Enfin, des études de toxicité à long terme devraient conclure sur la possibilité d'utiliser de telles sondes chez l'Homme, pour la technique du ganglion sentinelle en particulier qui permet de limiter les problèmes liés à l'élimination des particules (la majorité étant retirée avec le ganglion).

IV.8 Nanocristaux I-III-VI : conclusion et perspectives

Dans ce chapitre nous avons décrit la synthèse de nanocristaux fluorescents de CuInS_2 et CuInSe_2 . La longueur d'onde d'émission de ces nanocristaux est contrôlée par la taille des nanocristaux et dans une moindre mesure par leur composition. Ainsi, nous avons obtenu des cœurs pouvant émettre jusque dans le proche infrarouge, avec un maximum à 810 nm pour CuInS_2 et 1200 nm environ pour CuInSe_2 .

La dispersion en taille des nanocristaux obtenus, de l'ordre de 20 %, et la distribution en composition avec les différents rapports In/Cu, élargissent les transitions en absorption et en émission. La faible dépendance des spectres d'excitation avec la longueur d'onde d'émission, le décalage de Stokes important dans ces nanocristaux et leur temps de vie radiatif de l'ordre de la centaine de nanosecondes, sont caractéristiques d'une recombinaison des porteurs de charge *via* des états à l'intérieur de la bande interdite.

Enfin, nous avons pu synthétiser une fine coque de ZnS autour des cœurs. Le rendement quantique des nanocristaux résultants augmente alors pour atteindre un maximum de 60 % dans le visible et 20 % dans le proche IR pour $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$, contre 40 % pour $\text{CuInSe}_2/\text{ZnS}$. La croissance d'une telle coque a permis de préserver leur fluorescence après solubilisation en milieu aqueux et *in vivo*, après leur injection chez le petit animal. Ces nanocristaux sont prometteurs pour de nombreuses applications en imagerie biologique. Nous avons ainsi montré leur intérêt pour la localisation du ganglion sentinelle chez le petit animal. La plupart des résultats présentés dans ce chapitre sont disponibles références [196, 198, 220].

De nombreux efforts restent à fournir afin de synthétiser des nanocristaux avec une coque plus épaisse pour augmenter leur photo-stabilité et limiter au maximum la diminution du rendement quantique de fluorescence lors de la solubilisation en milieu aqueux. De

plus, il serait alors possible de doper la coque afin d'obtenir des sondes multimodales pour l'imagerie optique et par résonance magnétique. Ce nouvel axe de recherche est activement développé au laboratoire, notamment avec les travaux de Gary Sitbon.

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'est déroulé en deux parties, nous présentons ici les résultats principaux obtenus pour chacune d'elles.

Tout d'abord, nous avons réussi pour la première fois à synthétiser des nanocristaux à coque plate. Ces derniers présentent des propriétés optiques intéressantes comme par exemple une finesse d'émission en ensemble à température ambiante de 22-23 nm. A notre connaissance, dans leur gamme d'émission, ils présentent l'émission la plus fine jamais rapportée dans la littérature pour des nanocristaux de semi-conducteurs cœur/coque. Ceci est dû à la bonne dispersion en taille des cœurs de départ, à l'éclatement de la structure fine par la pression anisotrope de la coque, avec pour conséquence un unique état émissif, et enfin au fait que les propriétés de cette hétéro-structure sont principalement dues au confinement de l'électron suivant une direction privilégiée (voir réf. [227], par analogie aux systèmes à coque en forme de bâtonnet). D'autre part, nous avons montré que leur émission est polarisée dans le plan (a, b) du cristal. Cette propriété est d'autant plus importante que les nanocristaux à coque plate s'orientent spontanément sur substrat. La connaissance de la nature et de l'orientation des dipôles à l'excitation et à l'émission ouvre de nombreuses perspectives concernant le couplage de telles particules avec d'autres dipôles, des structures plasmoniques ou même des champs électriques ou magnétiques.

Les nanocristaux I-III-VI synthétisés ont quant à eux déjà prouvé leurs avantages pour les applications biologiques. Même si leur synthèse n'est pas aussi bien contrôlée que celle des II-VI, leurs spectres d'émission et d'excitation peuvent être accordées jusque dans le proche infrarouge, dans la fenêtre, dite thérapeutique, optimale pour l'imagerie des tissus biologiques (imagerie cellulaire ou *in vivo*). La croissance d'une coque de ZnS, même fine, permet leur solubilisation en milieu aqueux tout en conservant leur propriété

de fluorescence. Les nanocristaux résultant sont alors stables pendant plusieurs mois et les premières expériences d'imagerie du ganglion lymphatique sentinelle se révèlent prometteuses. Nous espérons que la toxicité réduite des éléments les composant encouragera leur utilisation pour de nombreuses autres applications, y compris dans le domaine de la photovoltaïque.

Liste des publications

2012, Gravel, E. ; Tanguy, C. ; **Cassette, E.** ; Pons, T. ; Knittel F. ; Bernards, N. ; Garofalakis, A. ; Ducongé, F. ; Dubertret, B. and Doris, E. “Compact tridentate ligands for enhanced aqueous stability of quantum dots and in vivo imaging”. *Chemical Science*.

2012, **Cassette, E.** ; Mahler, B. ; Guigner, J-M. ; Dubertret, B. and Pons, T. “Colloidal CdSe/CdS Dot-in-Plate Nanocrystals with 2D-Polarized Emission”. *ACS Nano*, Vol. 6 (8), pages 6741-6750.

2012, **Cassette, E.** ; Helle, M. ; Bezdetnaya, L. ; Marchal, F. ; Dubertret, B. and Pons, T. “Design of new Quantum Dot Materials for Deep Tissue Infrared Imaging”. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 10.1016/j.addr.2012.08.016.

2012, Helle, M. ; **Cassette, E.** ; Bezdetnaya, L. ; Pons, T. ; Leroux, A. ; Plénat, F. ; Guillemin, F. ; Dubertret, D. and Marchal, F. “Visualisation of Sentinel Lymph Node with Indium-Based Near Infrared Emitting Quantum Dots in a Murine Metastatic Breast Cancer Model”. *PLOS One*, Vol. 7 (8), e44433.

2010, **Cassette, E.** ; Pons, T. ; Bouet, C. ; Helle, M. ; Bezdetnaya, L. ; Marchal, F. ; Dubertret, B. “Synthesis and Characterization of Near Infrared Cu-In-Se/ZnS Core/Shell Quantum Dots for In Vivo Imaging”. *Chem. Mater.*, Vol 22 (22), pages 6117-6124.

2010, Pons, T. ; Pic, E. ; Lequeux, N. ; **Cassette, E.** ; Bezdetnaya, L. ; Guillemin, F. ; Marchal, F. and Dubertret, B. “Cadmium-free CuInS₂/ZnS Quantum Dots for Sentinel Lymph Node Imaging with Reduced Toxicity”. *ACS Nano*, Vol 4 (5), 2531-2538.

Annexes

Annexe I : Chimie

Produits commerciaux utilisés : provenance et pureté

Précurseurs

Précurseur	Abréviation	Pureté	Origine	Condition de stockage et d'utilisation
Oxyde de cadmium	CdO	99,999 %	Sigma-Aldrich	Pesé avec un masque
Oxyde de zinc	ZnO	99 %	Sigma-Aldrich	Pesé avec un masque
Sélénium en pastille	Se	99,99 %	Sigma-Aldrich	Boîte-à-gants
Sélénourée	SeU	> 99 %	Strem Chemicals	Boîte-à-gants, à l'abri de la lumière
Soufre en paillette	S	99,998 %	Sigma-Aldrich	-
Chlorure de cuivre (I)	CuCl	> 99 %	Sigma-Aldrich	-
Chlorure de cuivre (II)	CuCl ₂	99,999 %	Sigma-Aldrich	-
Chlorure d'indium	InCl ₃	99,999 %	Sigma-Aldrich	Boîte-à-gants
Chlorure de zinc	ZnCl ₂	98 %	Sigma-Aldrich	-
Potassium éthylxanthogénate	K(EtX)	> 98 %	Sigma-Aldrich	-
Nitrate de zinc hydraté	Zn(NO ₃) ₂	> 98 %	Riedel-de Heën	-
Oléate de sodium	Na(AO)	> 82 %	Riedel-de Heën	-
Sodium diéthylthiocarbamate	Na(DEDC)			
Disulfure de carbone	CS ₂	≥ 99,9 %	Sigma-Aldrich	Boîte-à-gants, à manipuler avec précaution
Potasse en flocons	KOH	90 %	Sigma-Aldrich	-

Ligands

Ligand	Abréviation	Pureté	Origine	Condition de stockage et d'utilisation
Acide oléique	AO	90 %	Sigma-Aldrich	-
Hexadécylamine	HDA	90 %	Sigma-Aldrich	-
Oléylamine	OLA	> 70 %	Fluka	Utilisation du surnageant
Octylamine	OAm	99 %	Sigma-Aldrich	-
Hexylamine	HA	99 %	Sigma-Aldrich	-
Dioctylamine	DOA	98 %	Acros Organics	-
Trioctylphosphine	TOP	> 95 %	Cytop-380, offert par Cytec	Boîte-à-gants
Oxyde de trioctylphosphine	TOPO	90 %	Cyanex-921, offert par Cytec	-
Dodécane-thiol	DDT	> 97 %	Sigma-Aldrich	-

Solvants

Solvant	Abréviation	Pureté	Origine
1-Octadécène	ODE	90 %	Sigma-Aldrich
Hexane	-	RPE	SDS Carlo Erba
Chloroforme	-	99,95 %	SDS Carlo Erba
Ethanol	EtOH	RE	SDS Carlo Erba
Acétone	-	Re	SDS Carlo Erba
Méthanol	MetOH	RE	SDS Carlo Erba
Isopropanol	IsOH	RPH	SDS Carlo Erba
Butanol	ButOH	GPR Recta	VWR
Diméthylsulfoxyde	DMSO	≥ 99,5 %	Riedel-de Heën
Polybutadiène	PBD	-	Sigma-Aldrich

Tous les produits sont utilisés sous hotte aspirante et manipulés avec des gants.

Protocoles de synthèse de précurseurs

Précurseurs de cadmium

Oléate de cadmium à 0,5 mol/L dans l'acide oléique, préparé à 160 °C [Cd(AO)₂ 0,5 mol/L AO-160 °C]

Dans un ballon, 6,42 g d'oxyde de cadmium en poudre et 100 mL d'acide oléique sont mélangés et chauffés à 160 °C sous atmosphère inerte et sous agitation. Dès que la solution initialement brune devient limpide et incolore, la température est descendue à 80 °C et le ballon est dégazé afin de retirer l'eau produite lors de la réaction. Le mélange de Cd(AO)₂ dans l'AO (1 :6, en mole) est transféré dans une bouteille avant sa solidification (à température ambiante il est cireux, de couleur blanche). Il peut être utilisé liquide en le chauffant légèrement (~ 80 °C, solution limpide incolore). Dans certains cas, le cadmium oléate est dilué dans l'ODE pour obtenir une solution à 0,1 mol/L.

Oléate de cadmium à 0,5 mol/L dans l'acide oléique, préparé à 300 °C [Cd(AO)₂ 0,5 mol/L AO-300 °C]

Le même protocole est utilisé pour obtenir du Cd(AO)₂ à 0,5 mol/L dans l'AO à 300 °C mais la solution de CdO et d'AO est alors chauffée à 300 °C pendant 1 h environ avant d'être dégazée. A température ambiante, le solide formé n'est pas blanc mais légèrement brun. A chaud, la solution est translucide mais jaune intense. Ce mélange sera lui aussi dilué dans l'ODE avant utilisation, pour obtenir une solution à 0,1 mol/L.

Cd(OA/AL)₂ à 0,5 mol/L dans l'AO/AL, préparé à 300 °C

Une variante du protocole précédent consiste à utiliser un mélange d'acide oléique et d'acide linoléique dans des proportions 90 % - 10 % en mole. Nous utilisons 1,605 g de CdO, 2,5 mL d'AL et 22,5 mL d'AO.

Précurseurs de zinc

Oléate de zinc à 0,5 mol/L dans l'acide oléique [Zn(AO)₂ 0,5 mol/L AO]

La préparation du Zn(AO)₂ 0,5 mol/L est identique à celle du Cd(AO) à 0,5 mol/L sauf que de l'oxyde de zinc est utilisé à la place du CdO et la solution est chauffée à

280 °C pendant 1 h. A température ambiante, nous obtenons également un solide cireux de couleur blanche. Cette solution peut être ensuite diluée dans l'ODE à 0,1 mol/L avant utilisation.

Oléate de zinc stœchiométrique [Zn(AO)₂]

Le Zn(AO)₂ est préparé en dissolvant séparément 15 mmol de nitrate de zinc hexahydrate dans 40 mL de méthanol et 30 mmol de sodium oléate dans 200 mL de méthanol. Lorsque les deux solutions sont parfaitement limpides, elles sont mélangées, petit à petit. Un précipité blanc se forme alors et est filtré et lavé à l'aide d'un büchner. Le précurseur est ensuite séché quelques jours sous vide avant d'être utilisé.

Précurseurs de soufre et de sélénium

Soufre dissous dans de l'octadécène à 0,1 mol/L [S(ODE) 0,1 mol/L]

Dans un ballon tricol, l'ODE est dégazé à 70 °C pendant 30 min. Sous argon, une des embouchures du ballon est ouverte pour y introduire le soufre. La solution est alors chauffée à 180 °C jusqu'à dissolution complète des paillettes. Le S(ODE) obtenu ne doit pas être dégazé par la suite. La solution est transparente.

Sélénium dissous dans la trioctylphosphine à 1 mol/L [TOP(Se) 1 mol/L]

La TOP(Se) à 1 mol/L est préparée dans la boîte-à-gants, sous atmosphère d'argon à température ambiante, en dissolvant des pastilles de sélénium dans de la TOP (environ une nuit sous agitation).

Ethylxanthate de zinc [Zn(EtX)₂]

Le Zn(EtX)₂ qui est aussi un précurseur de zinc est préparé suivant la référence [202] : 10 mmol de chlorure de zinc et 20 mmol de potassium ethylxanthogénate sont séparément dissous dans 20 mL d'eau distillée. Ces deux solutions sont ensuite lentement mélangées sous agitation pour obtenir un précipité blanc qui sera isolé et lavé sur filtre büchner. Le Zn(EtX)₂ est alors séché sous vide pendant plusieurs jours.

N-hexyldithiocarbamate de zinc [Zn(NHDC)₂]

Le Zn(NHDC)₂ est préparé à partir d'amine primaire et de disulfure de carbone d'après

la référence [228]. C'est également un précurseur de zinc. Dans un erlenmeyer, nous introduisons 5,28 mL d'hexylamine (40 mmol). Celui-ci est ensuite bouché et placé dans un bain de glace. 2,24 g de potasse dissous dans 50 mL de méthanol sont ajoutés à la solution afin de déprotoner l'amine. A l'aide d'une seringue, 2,4 mL de CS₂ sont introduits en goutte à goutte (en quelques min) dans le mélange. La solution devient alors jaune. Après 3 h d'attente, nous ajoutons, toujours en goutte à goutte, une solution de zinc acétate (40 mmol, 3,67 g) dans du méthanol (50 mL). Le complexe de Zn(NHDC)₂ formé, celui-ci va précipiter et sera filtré et lavé sur büchner. Il sera ensuite séché sous vide. Par analyse EDX, nous avons pu remarquer que cette synthèse produisait du Zn(NHDC)₂ avec un ratio Zn/S proche de 0,25 comme attendu. Ceci n'était pas le cas lors de la préparation de ce précurseur avec du nitrate de zinc à la place de l'acétate de zinc.

Diéthylthiocarbamate de cuivre II [Cu(DEDIC)₂]

Le cuivre bis(diéthylthiocarbamate) est préparé en dispersant séparément 5 mmol de CuCl₂ et 10 mmol de Na(DEDIC) dans de l'eau distillée. Les solutions sont ensuite lentement mélangées et le précipité est lavé et filtré sur büchner avant d'être séché.

Diéthylthiocarbamate d'indium [In(DEDIC)₃]

Le même protocole est utilisé pour obtenir de l'indium diéthylthiocarbamate mais en utilisant 5 mmol d'InCl₃ et 15 mmol de Na(DEDIC).

Synthèse de nanocristaux

Synthèse de CdSe "Peng" avec réinjection

Afin d'obtenir de plus gros nanocristaux en structure cristallographique wurtzite, nous avons développé un protocole de réinjection de précurseurs à la suite d'une synthèse "Peng" (voir chapitre III, section III.2). Après quelques minutes de réaction (environ 5 min), nous ajoutons en goutte à goutte à 36 mL/h, un mélange de Cd(AO)₂ à 0,5 mol/L dans l'AO (10 mL), 5 mL de TOP(Se) 1 mol/L et 20 mL d'ODE. La température est tout le long consignée à 280 °C. Des nanocristaux jusqu'à 10 nm de diamètre peuvent alors être obtenus.

Synthèses avec du ZnS et en gradient d'alliage

CdSe/CdS 4M/ZnS 2M

Après 4 couches de CdS déposées avec le protocole *P* (voir chapitre III, section III.3), les nanocristaux sont lavés et resuspendus dans l'hexane. Dans un ballon, nous reprenons ces nanocristaux avec de l'amine et de l'ODE comme dans le protocole *P*. A 240 °C, nous déposons 2 couches de ZnS en SILAR avec du Zn(AO)₂ à 0,1 mol/L dans une mélange AO/ODE et du S(ODE) à 0,1 mol/L (première injection de Zn-). Les nanocristaux sont ensuite centrifugés et redispersés dans l'hexane. Le même protocole peut être utilisé mais sans laver les nanocristaux entre les 4 couches de CdS et les 2 de ZnS.

CdSe/CdZnS en gradient d'alliage

Le protocole est identique au protocole *P* sauf que nous utilisons le Cd(AO)₂ préparé à 300 °C et le Zn(AO)₂ préparé à 280 °C. Deux couches de CdS sont déposées, suivies de 2 couches de Cd₂ZnS, puis 2 de CdZnS et enfin 2 dernières de CdZn₂S. Les nanocristaux sont centrifugés à l'éthanol et redispersés dans l'hexane.

Lavages pour caractérisations

Plusieurs cycles de précipitation/redispersion sont nécessaire afin d'éliminer les précurseurs n'ayant pas réagi et les ligands et solvants en excès.

- Pour les caractérisations en diffraction des rayons X, nous voulons juste essayer d'éliminer un maximum de matière organique des échantillon. En général une nouvelle précipitation avant la mesure suffit.
- Pour les analyses de composition, plusieurs lavages successifs permettent d'éliminer un maximum de précurseurs n'ayant pas réagi.
- Pour les études au microscope électronique à transmission, il est nécessaire que l'échantillon soit très propre, afin d'éviter toute contamination sous le faisceau d'électrons. Nous utilisons un protocole de lavage qui consiste en des précipitations successives avec de l'éthanol (2 fois), de l'acétone (1 fois) et de l'isopropanol (1-2 fois). Entre chaque précipitation le culot de nanocristaux est repris dans l'hexane ou dans certains cas dans du chloroforme. Nous ferons attention toutefois à ne pas agréger les nanocristaux en arrachant trop de ligands d'un coup. L'ajout d'un excès d'octylamine avant la

précipitation permet aussi d'obtenir des échantillons plus propres car elle favorise la solubilisation des précurseurs. Les grilles de microscopie sont ensuite dégazées pendant au moins une nuit.

Précipitations sélectives

Si lors de la croissance d'une coquille sur des nanocristaux de la nucléation secondaire est visible, il est possible de l'éliminer en procédant à une précipitation sélective. Elle consiste à ajouter un solvant légèrement polaire aux nanocristaux dispersés dans l'hexane afin de faire précipiter d'abord les plus grosses particules. En général, dans une solution concentrée en nanocristaux (50-100 $\mu\text{mol/L}$ dans l'hexane) nous ajoutons progressivement du butanol, en remuant à chaque fois, jusqu'à ce que la solution se trouble. Si la solution a doublé de volume mais est toujours limpide, nous ajoutons en goutte à goutte de l'éthanol. Dès que la solution est trouble, le mélange est centrifugé quelques minutes. Nous obtenons alors un culot composé des plus gros nanocristaux alors que les plus petits sont toujours dispersés dans le surnageant. Ces derniers peuvent être centrifugés après avoir ajouté de l'éthanol. Les spectres de différentes populations peuvent alors être mesurés pour comparaison, afin de voir si la nucléation secondaire a bien été éliminée pour les plus gros nanocristaux.

Annexe II : Instrumentation

Caractérisations structurales

Microscope électronique à transmission

MET et MET-haute résolution

Nous avons utilisé deux microscopes électroniques différents, le JEOL 2010 (ESPCI) et le JEOL 2100F (Jussieu), montés d'une pointe FEG et fonctionnant à 200 kV. Les images de microscopie basse et haute résolution sont enregistrées avec une caméra (Gatan) pour le premier microscope et une caméra CCD ultrascan 4k (Gatan) pour le second. Pour la détermination des distances interfranges, nous utilisons la transformée de Fourier (FFT)

d'une zone sur l'image haute résolution. Avec le logiciel CaRIne, nous pouvons reconstruire le cristal et obtenir les distances théoriques. Nous utiliserons comme paramètres de maille $a = 4.135 \text{ \AA}$ et $c = 6.749 \text{ \AA}$ pour le CdS. Une calibration des distances est réalisée avec du carbone graphite pour deux grandissements différents (400 k et 600 k) et en utilisant la valeur théorique de $3,41 \text{ \AA}$ pour la distance inter-plans.

Cryo-microscopie

La cryo-microscopie est réalisée par J-M. Guigner sur un microscope JEOL 2100 équipée d'une pointe LaB_6 et fonctionnant à 200 kV avec un système de faible illumination ("Minimum Dose System"). Les échantillons sont d'abord solubilisés dans l'eau par échange de ligands avec un acide dihydrolipoïque sulfobétaïne (voir réf. [222] et partie IV.7.2). La cryo-microscopie est utilisée pour imager les nanocristaux en solution et donc sous toutes les orientations. Une goutte de nanocristaux est déposée sur une grille avec membrane de carbone (Quantifoil Micro Tools). L'excès de solution est séché avec un papier filtre et avant l'évaporation, la membrane est gelée dans de l'éthane liquide afin de former un film mince d'eau vitreuse. La grille est ensuite montée sur un porte échantillon refroidi à l'azote liquide et transférée dans le microscope. Les images des nanocristaux sont enregistrées avec une caméra CCD 2 k de Gatan en évitant une exposition trop longue sur une zone qui fondrait la glace.

Microscopie en champ sombre, mesure de contrainte et de composition locale

Les mesures de microscopie en champ sombre (HAADF) ont été réalisées par G. Patriarche au LPN (Marcoussis). Les images sont obtenues avec un microscope électronique JEOL 2200 FS en mode balayage (STEM) corrigé des aberrations, fonctionnant à 200 kV. Le microscope est équipé d'une sonde EDX qui nous permettra de connaître la composition locale des nanocristaux. Pour la mesure d'HAADF, la taille de la sonde utilisée est de $0,1 \text{ nm}$ et le courant de 50 pA . Le demi-angle de convergence de cette sonde est 30 mrad et le demi-angle de détection pour la mesure en champ sombre est fixée entre 100 et 170 mrad . La cartographie X des éléments est obtenue avec un courant de 240 pA (taille de sonde $0,15 \text{ nm}$) en utilisant les raies K ou L du soufre, du sélénium et du cadmium.

Avec une image HAADF à fort contraste, G. Patriarche a imagé spatialement les contraintes présentes dans les nanocristaux cœur/coquille, en utilisant la GPA (Analyse de Phase Géométrique). Chaque image est calculée avec les pics $(1 - 1 0 0)$ de la FFT locale. L'axe x est

systématiquement aligné avec la direction $\langle 11-20 \rangle$ du nanocristal. La résolution spatiale de cette carte de contraintes est fixée par un masque de 1,2 nm de diamètre environ.

Microscope électronique à balayage

La composition moyenne des nanocristaux est mesurée sur un microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi S-3600N fonctionnant à 20 kV et équipé d'une sonde X (EDX). Une goutte concentrée en nanocristaux est déposée sur une pastille de carbone et séchée. La mesure de composition est réalisée sur 3 zones différentes de l'échantillon afin d'obtenir une estimation de l'erreur sur la mesure.

Diffraction X

La structure cristallographique des nanocristaux synthétisés est déterminée à l'aide d'un diffractomètre sur poudre Philips X'Pert équipé d'une source K_α de cuivre et d'un détecteur Xcelerator permettant d'acquérir un diffractogramme bien résolu en une trentaine de minutes. Quelques gouttes d'une solution très concentrée en nanocristaux sont déposées sur une plaque fine de silicium. Le solvant est évaporé sous vide. Une fois le diffractogramme enregistré, celui-ci est corrigé par le bruit de fond et comparé à des références. La taille des nanocristaux peut être estimée à partir de la largeur des pics de diffraction grâce à la formule de Scherrer :

$$d_{h,k,l} = \frac{k \cdot \lambda_{K\alpha}}{L_{h,k,l} \cdot \cos(\theta_{h,k,l})} \quad (\text{IV.7})$$

avec :

- $d_{h,k,l}$, épaisseur moyenne du cristal suivant la direction perpendiculaire au plan (h, k, l),
- $\lambda_{K\alpha}$, longueur d'onde des X provenant de la raie K_α d'une cathode de cuivre,
- $L_{h,k,l}$, largeur à mi-hauteur du pic (h,k,l) correspondant,
- $\theta_{h,k,l}$, (demi) angle correspondant à la diffraction sur le plan (h,k,l) correspondant.

Pour une détermination correcte des largeurs de pics, nous ajusterons le diffractogramme avec des fonctions pseudo-Voigt.

Caractérisation optiques

En général les caractérisations optiques se font avec les nanocristaux dispersés dans l'hexane et à température ambiante, sauf dans certains cas où le solvant et la température seront alors indiqués.

– Absorbance

Principe de mesure

Les mesures d'absorbance ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible-proche IR Cary 5E de Varian. Il se compose de deux sources, une lampe deutérium et une halogène, permettant de travailler en continu de l'UV (175 nm) à l'infrarouge (jusqu'à 3300 nm). Un monochromateur à réseau permet de sélectionner la longueur d'onde d'incidence qui est balayée sur toute la gamme de longueur d'onde choisi pour le spectre. L'absorbance $A(\lambda)$ est calculée en fonction de l'intensité du faisceau $I(\lambda)$ après traversé de l'échantillon par rapport à l'intensité initiale $I_0(\lambda)$, à chaque longueur d'onde λ , d'après la relation suivante :

$$A(\lambda) = \log \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) \quad (\text{IV.8})$$

Chaque spectre d'absorbance mesuré est corrigé par un "blanc", qui consiste à faire un spectre d'une cuvette avec le solvant utilisé pour la mesure mais sans échantillon. Nous utilisons en général des cuvettes polyméthylméthacrylate (PMMA) jetables mais pour les spectres réalisés en dessous de 350 nm ou au dessus de 800 nm, nous utilisons des cuvettes de quartz qui absorbent peu dans ces gammes de longueurs d'onde.

Nous noterons que la plupart des ligands utilisés dans les synthèses absorbent en dessous de 350 nm. Pour toute mesure quantitative, par exemple pour comparaison des spectres d'absorption et d'excitation, il sera nécessaire de laver l'échantillon. Les spectres d'absorption caractérisent l'ensemble des espèces présentes dans un échantillon, y compris celles qui ne fluorescent pas. Ils permettront par exemple de connaître la longueur d'onde moyenne du premier exciton d'un échantillon de nanocristaux, soit sa taille (dans le cas d'une composition fixe), ainsi que la dispersion correspondante grâce à la largeur de ce premier pic excitonique.

Mesure de concentration

L'absorbance est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbant d'après la loi de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot C \cdot l \quad (\text{IV.9})$$

avec :

$\varepsilon(\lambda)$, le coefficient d'extinction molaire de l'espèce à la longueur d'onde λ et l , la longueur du trajet du faisceau dans l'échantillon.

Plusieurs publications présentent la détermination de la concentration de nanocristaux en utilisant la mesure d'absorbance au niveau du premier exciton [109, 110, 112]. A basse énergie, au niveau des premières transitions excitoniques, le terme $\varepsilon(\lambda)$ dépend de la force d'oscillateur des transitions correspondant à la longueur d'onde λ , qu'il faut donc connaître et d'autre part la dispersion en taille élargit les transitions qui alors se chevauchent et donc rend plus difficile la détermination de la concentration. Les mesures de concentration seront alors faites à haute énergie, où les effets de confinement sont négligeables. Il a en effet été montré qu'à ces petites longueurs d'ondes, par exemple à 350 nm dans le cas de CdSe, le coefficient d'extinction molaire correspond à celui du matériau massif [55]. Pour le calcul de concentration, il est nécessaire de connaître la taille des particules et leur forme afin d'estimer leur volume.

Cas du sélénure de cadmium :

La taille des nanocristaux de CdSe est déterminée en microscopie électronique à transmission ou par la formule empirique de X. Peng, correspondant à des nanocristaux de structure cristallographique wurtzite, qui relie la longueur d'onde du premier exciton λ_{1^0} au rayon moyen R des particules [109] :

$$R = \frac{1}{2} \cdot \left[1,6122 \cdot 10^{-9} \cdot \lambda_{1^0}^4 - 2,6575 \cdot 10^{-6} \cdot \lambda_{1^0}^3 + 1,6242 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda_{1^0}^2 - 0,4277 \cdot \lambda_{1^0} + 41,57 \right] \quad (\text{IV.10})$$

La concentration (en mol.L⁻¹) de nanocristaux CdSe s'écrit en fonction de l'absorbance à 350 nm, A_{350} [55] :

$$C = \frac{A_{350}}{\epsilon_{350} \cdot l} \quad (\text{IV.11})$$

Le coefficient d'extinction molaire à 350 nm peut s'écrire en fonction de la section efficace d'une particule σ_{350} (en cm^2) :

$$\sigma_{350} = \frac{\epsilon_{350} \cdot 1000 \cdot \ln(10)}{N_a} \quad (\text{IV.12})$$

avec N_a , le nombre d'Avogadro ($\approx 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Le coefficient 1000 permet de passer des litres aux centimètres cubes.

Nous obtenons alors :

$$C = \frac{A_{350} \cdot 1000 \cdot \ln(10)}{N_a \cdot \sigma_{350} \cdot l} \quad (\text{IV.13})$$

La section efficace d'absorption dépend du volume de la particule. Dans le cas de nanocristaux de CdSe sphériques, la section efficace mesurée à 350 nm est :

$$\sigma_{350} = 5,501 \cdot 10^5 \cdot R^3 \quad (\text{IV.14})$$

avec R en centimètres.

En utilisant les relations IV.13, IV.14 et IV.10, nous pouvons déterminer la concentration en nanocristaux à partir de leur spectre d'absorption. L'absorbance à 350 nm sera toutefois corrigé par celle à 750-800 nm, où les nanocristaux de CdSe n'absorbent pas. Il est important que l'échantillon ne diffuse pas, ce qui fausserait la mesure. La section efficace d'absorption étant directement proportionnelle au volume d'une particule, sa valeur peut être déterminée pour différentes formes de particules.

Ces mesures de concentration en nanocristaux nous permettrons d'estimer la quantité de précurseurs à introduire pour faire pousser une coquille d'une épaisseur donnée sur ces échantillons.

– Spectres de fluorescence et d'excitation

Les spectre d'émission (PL) et d'excitation (PLE) sont mesurés avec un fluoromètre FCS900 d'Edinburgh Instruments, équipé de photomultiplicateurs Hamamatsu R928-P 643 (visible), R5509-72 (proche IR), ainsi que d'une lampe blanche à Xénon. Les échantillons analysés sont dilués de manière à ce que leur absorbance à la longueur d'onde minimale d'excitation soit inférieure à 0,1. Ceci permettra de réduire les effets de réabsorption de la fluorescence d'un nanocristal par les particules environnantes. Les spectres sont corrigés par l'intensité d'excitation de la source et par la sensibilité des détecteurs (et des optiques) aux longueurs d'onde d'excitation et d'émission, respectivement.

Les spectres d'émission sont réalisés en excitant à haute énergie afin de ne pas sélectionner une population de nanocristaux. La longueur d'onde d'émission est balayée pour donner le spectre de fluorescence. La largeur à mi-hauteur des spectres obtenus rendra compte de la dispersion en taille de l'échantillon. Pour les nanocristaux de CdSe, nous pouvons considérer que la dispersion en taille d'un échantillon est correcte si la largeur à mi-hauteur de son spectre d'émission est inférieure à 28 nm environ.

Pour réaliser un spectre d'excitation c'est la longueur d'onde d'émission qui est cette fois-ci fixée et l'intensité est mesurée en fonction de la longueur d'onde d'excitation. La longueur d'onde d'émission est généralement fixée au maximum de fluorescence de l'échantillon. Le spectre d'excitation obtenu ressemble au spectre d'absorption sauf dans le cas où des objets non fluorescents, ou ne fluorescent pas à la même longueur d'onde, sont présents dans l'échantillon. Lors de la mesure du spectre d'excitation, une certaine population de nanocristaux est sélectionnée, celle qui émet à la longueur d'onde choisie. Nous obtenons alors en général des spectres avec des transitions plus fines et donc mieux résolue. Cette mesure est essentielle pour caractériser la croissance d'une coquille sur des nanocristaux. Elle permet aussi, par comparaison avec l'absorbance, de vérifier si de la nucléation secondaire a lieu ou non.

Dans le cas où l'émission des nanocristaux est très large, il peut être intéressant de réaliser un spectre d'excitation intégré (IPLE) à la place d'un simple spectre d'excitation. Ceci évitera de sélectionner une sous-population dans l'échantillon. Le principe est de mesurer le spectre d'émission d'un échantillon pour chaque longueur d'onde d'excitation. L'intensité intégrée sur la longueur d'onde d'émission est alors tracée en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

– Rendement quantique de fluorescence

Le rendement quantique de fluorescence d'un échantillon correspond au rapport du nombre

de photons émis par le nombre de photons absorbés. En général des phénomènes de déséxcitation non radiatifs ont lieu et donc le rendement quantique est inférieur à 100 %. Ces phénomènes sont souvent dû à une mauvaise passivation de la surface des nanocristaux.

Le rendement quantique de fluorescence des nanocristaux synthétisés est estimé indirectement par rapport à des fluorophores organiques dont le rendement quantique est connu. Pour les émissions dans le visible nous utiliserons la Rhodamine 6G dissoute dans l'éthanol, en excitant à 530-540 nm (rendement quantique de 98 %). Pour celles dans le proche infrarouge nous utiliserons le vert d'indocyanine, en excitant à 750 nm (rendement quantique de 13 % dans le DMSO). Le rendement quantique d'un échantillon $QY_{éch}$ est alors estimé en fonction de la relation suivante :

$$QY_{éch} = QY_{réf} \cdot \frac{I_{éch} \cdot A_{réf} \cdot n_{éch}^2}{I_{réf} \cdot A_{éch} \cdot n_{réf}^2} \quad (IV.15)$$

avec :

- $QY_{réf}$, le rendement quantique de fluorescence du fluorophore organique utilisé comme référence,
- $I_{éch}$ et $I_{réf}$ correspondent à l'intégrale de l'intensité de fluorescence de l'échantillon et de la référence, respectivement, excités à la même longueur d'onde,
- $A_{éch}$ et $A_{réf}$ correspondent aux absorption à la longueur d'onde d'excitation utilisée ensuite pour les spectres d'émission (les absorptions sont inférieures à 0,1 dans les deux cas),
- $n_{éch}$ et $n_{réf}$ sont les indices optiques correspondant au solvant utilisé pour la mesure.

Nous noterons que cette mesure n'est qu'une estimation grossière du rendement quantique de fluorescence des nanocristaux.

– Mesure du déclin de fluorescence

La mesure du déclin de fluorescence est réalisée à l'aide d'une diode laser pulsée excitant à (375 ± 10) nm. Le temps de répétition est choisi afin que l'intensité entre chaque pulse tombe à ~ 0 (répétition à 2 μ s). La puissance du laser est assez faible pour négliger la probabilité de créer plus d'un exciton. Les temps très courts (inférieurs à quelques nanosecondes) n'étant pas étudiés, nous ne corrigerons pas le temps vie par la réponse impulsionnelle du système (de l'ordre de 1 ns). En général, nous mesurons le temps de vie au maximum d'émission des nanocristaux, sauf dans le cas où celle-ci est proche du

double de la longueur d'onde du laser.

La mesure du déclin de fluorescence correspond aux temps de vie radiatifs et non radiatifs. En général la mesure du déclin de fluorescence des nanocristaux de semi-conducteurs ne se présente pas sous forme d'une simple décroissance exponentielle. Il peut y avoir d'une part plusieurs temps caractéristiques de relaxation et d'autre part la dispersion des échantillon peut induire une distribution d'exponentielles.

– Mesure à basse température

Les mesures à basse température ont été réalisées de 300 à environ une vingtaine de Kelvins, en utilisant comme support une lame de saphir collée à la laque d'argent (bon conducteur thermique) sur un doigt conducteur refroidi à l'hélium liquide (4 K). Une goutte de solution diluée en nanocristaux est déposée sur la lamelle puis séchée. La lamelle et le doigt froid sont placés à la verticale, avec une orientation choisie pour avoir le meilleur rapport signal sur bruit, en limitant les réflexions directes. Le tout est placé dans une chambre sous vide à l'intérieur d'un cryostat pour limiter les phénomènes de conduction et convection. La chambre est recouverte de papier d'aluminium réfléchissant, troué pour permettre l'excitation et la détection tout en limitant les échanges thermiques par radiations (proportionnels à la différence de température puissance 4 !).

La température mesurée par le contrôleur étant celle du doigt froid et non pas celle mesurée au niveau de l'échantillon, nous utilisons une courbe de calibration en température effectuée par Clémentine Javaux avec une sonde thermique au niveau de l'échantillon. Sur un tel montage, la température de l'échantillon peu difficilement descendre en dessous de 20 K. Des températures inférieures nécessiteraient un autre montage avec l'échantillon directement dans l'hélium ou avec une meilleure isolation thermique.

Annexe III : Autres

Attribution des différentes transitions

En utilisant les travaux de D. Norris et M. Bawendi, nous avons attribué les premières transitions visibles sur les spectres d'excitation de CdSe (figure IV.30). La différence d'énergie entre les différentes transitions excitoniques et le premier exciton sont tracées en fonction de ce dernier afin de s'affranchir de détermination de la taille des nanocristaux.

Le premier exciton correspond à la recombinaison depuis l'état $1S_{3/2} - 1S_e$ vers l'état vide d'exciton. La deuxième transition correspond à $2S_{3/2} - 1S_e$ sauf dans le cas des plus petits nanocristaux où $1S_{1/2} - 1S_e$ y contribue aussi. La différence d'énergie entre les transitions des nanocristaux "Peng" et ceux synthétisés d'après C. Cao [106] et M. Chergui [24] est attribué à des effets de surface [229] et/ou de structure cristalline [24, 9]. Pour les transitions correspondant à des états plus excités comme $1P_{3/2} - 1P_e$ et $2S_{1/2} - 1S_e$, la différence d'énergie entre nos points expérimentaux et ceux de l'équipe de Bawendi est attribuée à la température (~ 300 K *versus* 10 K).

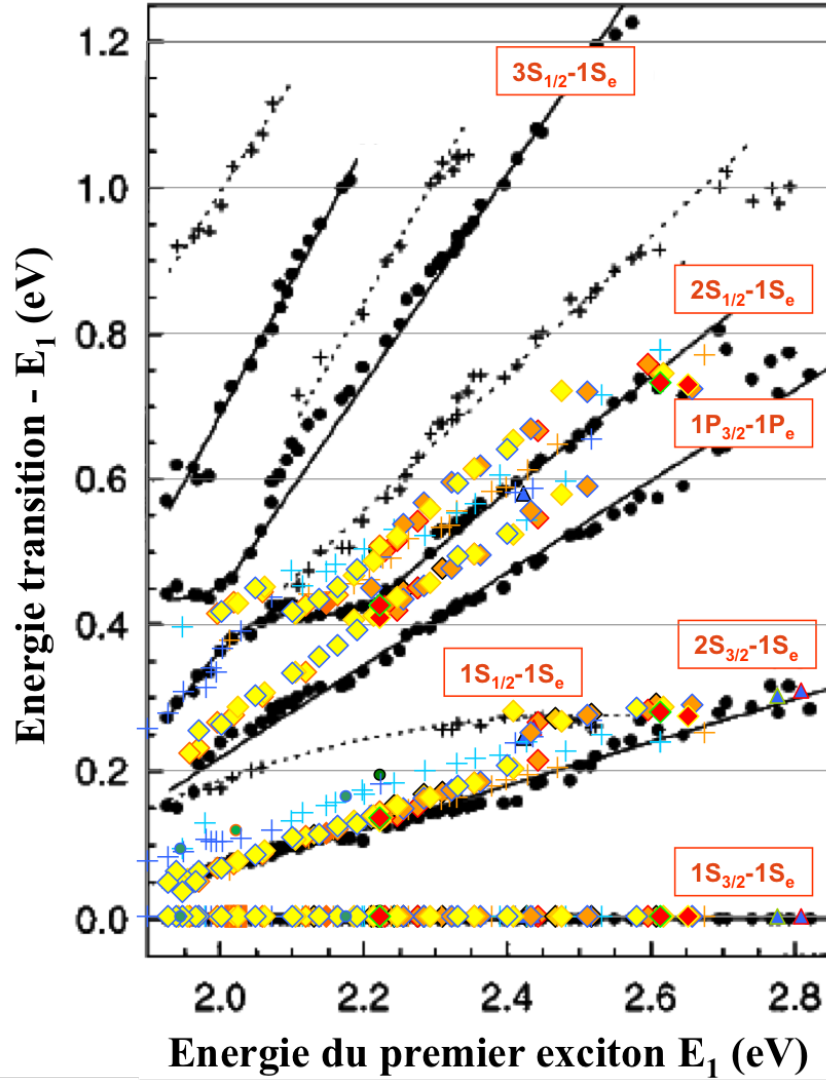


FIGURE IV.30 – Énergie relative des transitions issues de recombinaisons électron-trou, par rapport à l'énergie du premier exciton $1S_{3/2} - 1S_e$. Les transitions sont déterminées grâce aux spectres d'excitation. Les points expérimentaux obtenus à température ambiante sont présentés en couleur et correspondent à des nanocristaux de CdSe wurtzite (losanges, synthèse "Peng" [18, 108]) et zinc-blende (croix synthèse "Cao" [106], triangles synthèse "Chergui" [24]). Les points noirs correspondent aux transitions déterminées à 10 K dans l'équipe de Bawendi [52].

Détermination optique de la taille des nanocristaux

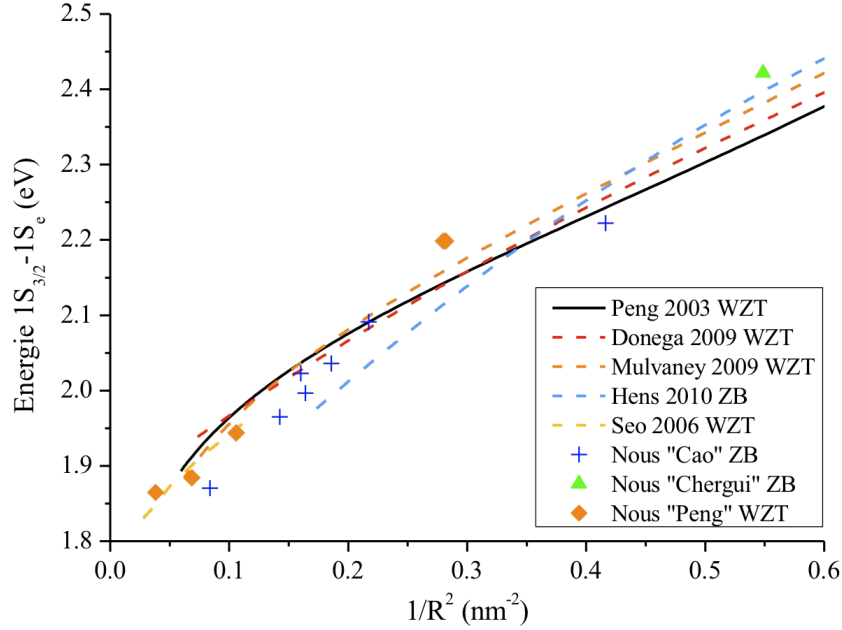


FIGURE IV.31 – Énergie du premier exciton en fonction de l'inverse du carré du rayon des nanocristaux de CdSe. Les courbes expérimentales sont issues de la littérature et correspondent à des nanocristaux wurtzite (Peng [109], Donega [112], Mulvaney [110] et Seo [111]) et zinc-blende (Hens [113]). Nos points expérimentaux correspondent à une structure wurtzite (losange, synthèse “Peng”) et zinc-blende (synthèses “Cao” et “Chergui” [106, 24]).

De nombreuses courbes de calibration existent pour relier l'énergie du premier exciton d'un nanocristal de CdSe avec sa taille. Nous en avons récapitulé quelques une figure IV.31. En général l'énergie du premier exciton varie avec le rayon R de la particule de CdSe suivant une relation entre $1/R^2$ (petites tailles, confinement quantique dominant) et $1/R$ (grandes tailles, interaction coulombienne dominante). Pour les nanocristaux de CdSe synthétisés suivant la synthèse “Peng”, nous utiliserons la relation IV.10 [109].

Nos points expérimentaux correspondant (losanges oranges) sont cohérents avec cette courbe de calibration (erreur $\sim 10\%$ en taille).

Calcul de la quantité de précurseurs pour chaque couche

Afin de calculer la quantité de précurseurs à introduire pour chaque couche de CdS déposée en SILAR, nous estimons avec l'absorbance la concentration en cœur de CdSe (voir annexe II) et la taille moyenne des nanocristaux avec la longueur d'onde du premier exciton (équation IV.10). Ensuite nous estimons la quantité de précurseurs à introduire pour déposer une monocouche de CdS (épaisseur 0,34 nm), et ce à chaque couche en recalculant la taille finale des nanocristaux. Nous utiliserons un facteur 1/1,5 pour réduire la quantité de précurseurs injectés afin que la taille finale des nanocristaux correspondent mieux à celle mesurée au MET [40]. Par exemple, pour des cœurs de 1,62 nm de rayon, en utilisant pour la synthèse de coque 2 mL de solution de nanocristaux dans l'hexane à 80 μ M environ, nous injectons des volumes de précurseurs de Cd- et de S- à 0,1 mol/L suivant :

N° de couche de CdS	1	2	3	4	5	6	7	8
Volume introduit à 0,1 mol/L (mL)	0,23	0,35	0,48	0,63	0,80	0,99	1,21	1,44

Pour la croissance de coque plate de CdS avec le protocole *P*, nous utilisons le même facteur correctif $\times \frac{1}{1,5}$. Par contre, pour le protocole *Pb*, la quantité de précurseurs introduite pour chaque couche est encore diminuée en la multipliant par un facteur $\times 0,6$.

Bibliographie

- [1] Smith, A. M. and Nie, S., “Semiconductor nanocrystals : structure, properties, and band gap engineering.” *Accounts of chemical research*, Vol. 43, No. 2, Feb. 2010, pp. 190–200.
- [2] Ekimov, A. and Onushchenko, A. A., “Quantum size effect in the optical spectra of semiconductor micro-crystals,” *JETP Lett.*, Vol. 40, No. 8, 1984, pp. 1136–1139.
- [3] Brus, L. E., “Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites : The size dependence of the lowest excited electronic state,” *The Journal of chemical physics*, Vol. 80, No. January, 1984, pp. 4403–4409.
- [4] Alfassi, Z., Bahnemann, D., and Heinglein, A., “Photochemistry of colloidal metal sulfides .3. Photoelectron emission from CdS and CdS-ZnS co-colloids,” *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 86, No. 24, 1982, pp. 4656–4657.
- [5] Murray, C. B., Norris, D. J., and Bawendi, M. G., “Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites,” *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 115, No. 19, Sept. 1993, pp. 8706–8715.
- [6] Dubertret, B., “[https ://blog.espci.fr/qdots/](https://blog.espci.fr/qdots/),” .
- [7] Chen, C.-c., “Size Dependence of Structural Metastability in Semiconductor Nanocrystals,” *Science*, Vol. 276, No. 5311, April 1997, pp. 398–401.
- [8] Huang, J., Kovalenko, M. V., and Talapin, D. V., “Alkyl chains of surface ligands affect polytypism of cdse nanocrystals and play an important role in the synthesis of anisotropic nanoheterostructures.” *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, No. 45, Nov. 2010, pp. 15866–8.

- [9] Mahler, B., Lequeux, N., and Dubertret, B., "Ligand-controlled polytypism of thick-shell CdSe/CdS nanocrystals." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, No. 3, Jan. 2010, pp. 953–9.
- [10] Nag, A., Hazarika, A., Shanavas, K. V., Sharma, S. M., Dasgupta, I., and Sarma, D. D., "Crystal Structure Engineering by Fine-Tuning the Surface Energy : The Case of CdE (E = S/Se) Nanocrystals," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 2, No. 7, April 2011, pp. 706–712.
- [11] Neuhauser, R. and Shimizu, K., "Correlation between fluorescence intermittency and spectral diffusion in single semiconductor quantum dots," *Physical Review Letters*, Vol. 85, No. 15, 2000, pp. 3301–3304.
- [12] Efros, A. L. and Rosen, M., "Random Telegraph Signal in the Photoluminescence Intensity of a Single Quantum Dot," *Physical Review Letters*, Vol. 78, No. 6, Feb. 1997, pp. 1110–1113.
- [13] van Sark, W. G. J. H. M., Frederix, P. L. T. M., Bol, A. a., Gerritsen, H. C., and Meijerink, A., "Blueing, Bleaching, and Blinking of Single CdSe/ZnS Quantum Dots," *ChemPhysChem*, Vol. 3, No. 10, Oct. 2002, pp. 871–879.
- [14] Peng, X., Schlamp, M. C., Kadavanich, A. V., and Alivisatos, A. P., "Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 119, No. 30, July 1997, pp. 7019–7029.
- [15] Hines, M. a. and Guyot-Sionnest, P., "Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals," *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 100, No. 2, Jan. 1996, pp. 468–471.
- [16] Dabbousi, B. O., Rodriguez-Viejo, J., Mikulec, F. V., Heine, J. R., Mattoussi, H., Ober, R., Jensen, K. F., and Bawendi, M. G., "(CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots : Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites," *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 101, No. 46, Nov. 1997, pp. 9463–9475.
- [17] Peng, X., Manna, L., Yang, W., Wickham, J., Scher, E., Kadavanich, a., and Alivisatos, A. P., "Shape control of CdSe nanocrystals," *Nature*, Vol. 404, No. 6773, March 2000, pp. 59–61.

-
- [18] Qu, L., Peng, Z. A., and Peng, X., "Alternative Routes toward High Quality CdSe Nanocrystals," *Nano Letters*, Vol. 1, No. 6, June 2001, pp. 333–337.
- [19] LaMer, V. and Dinegar, R., "Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols," *Journal of the American Chemical ...*, Vol. 72, No. 8, 1950, pp. 4847–4854.
- [20] Peng, X., Wickham, J., and Alivisatos, A. P., "Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth : "Focusing" of Size Distributions," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 120, No. 21, June 1998, pp. 5343–5344.
- [21] Wu, D., Kordesch, M. E., and Van Patten, P. G., "A New Class of Capping Ligands for CdSe Nanocrystal Synthesis," *Chemistry of Materials*, Vol. 17, No. 25, Dec. 2005, pp. 6436–6441.
- [22] Ithurria-Lhuillier, S. and Dubertret, B., "Quasi 2D colloidal CdSe platelets with thicknesses controlled at the atomic level." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 130, No. 49, Dec. 2008, pp. 16504–5.
- [23] Liu, L., Zhuang, Z., Xie, T., Wang, Y.-G., Li, J., Peng, Q., and Li, Y., "Shape control of CdSe nanocrystals with zinc blende structure." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 131, No. 45, Nov. 2009, pp. 16423–9.
- [24] Mohamed, M. B., Tonti, D., Al-Salman, A., Chemseddine, A., and Chergui, M., "Synthesis of high quality zinc blende CdSe nanocrystals." *The journal of physical chemistry. B*, Vol. 109, No. 21, June 2005, pp. 10533–7.
- [25] Reiss, P., Protière, M., and Li, L., "Core/Shell semiconductor nanocrystals." *Small*, Vol. 5, No. 2, Feb. 2009, pp. 154–68.
- [26] Kalyuzhny, G. and Murray, R. W., "Ligand effects on optical properties of CdSe nanocrystals." *The journal of physical chemistry. B*, Vol. 109, No. 15, April 2005, pp. 7012–21.
- [27] Klimov, V. I. and McBranch, D., "Femtosecond 1P-to- 1S Electron Relaxation in Strongly Confined Semiconductor Nanocrystals," *Physical Review Letters*, Vol. 80, No. 18, May 1998, pp. 4028–4031.
- [28] Guyot-Sionnest, P., Shim, M., Matranga, C., and Hines, M., "Intraband relaxation in CdSe quantum dots," *Physical Review B*, Vol. 60, No. 4, July 1999, pp. R2181–R2184.

- [29] Hendry, E., Koeberg, M., Wang, F., Zhang, H., de Mello Donegá, C., Vanmaekelbergh, D., and Bonn, M., "Direct Observation of Electron-to-Hole Energy Transfer in CdSe Quantum Dots," *Physical Review Letters*, Vol. 96, No. 5, Feb. 2006, pp. 1–4.
- [30] Kim, S., Fisher, B., Eisler, H.-J., and Bawendi, M. G., "Type-II quantum dots : CdTe/CdSe(core/shell) and CdSe/ZnTe(core/shell) heterostructures." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 125, No. 38, Sept. 2003, pp. 11466–7.
- [31] Aswathy, R. G., Yoshida, Y., Maekawa, T., and Kumar, D. S., "Near-infrared quantum dots for deep tissue imaging." *Analytical and bioanalytical chemistry*, Vol. 397, No. 4, June 2010, pp. 1417–35.
- [32] van Embden, J., Jasieniak, J., Mulvaney, P., and Embden, J. V., "Mapping the optical properties of CdSe/CdS heterostructure nanocrystals : the effects of core size and shell thickness." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 131, No. 40, Oct. 2009, pp. 14299–309.
- [33] Mahler, B., Spinicelli, P., Buil, S., Quelin, X., Hermier, J.-P., and Dubertret, B., "Towards non-blinking colloidal quantum dots." *Nature materials*, Vol. 7, No. 8, Aug. 2008, pp. 659–64.
- [34] Chen, Y., Vela, J., Htoon, H., Casson, J. L., Werder, D. J., Bussian, D. a., Klimov, V. I., and Hollingsworth, J. a., "'Giant" multishell CdSe nanocrystal quantum dots with suppressed blinking." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 130, No. 15, April 2008, pp. 5026–7.
- [35] Wang, X., Ren, X., Kahen, K., Hahn, M. a., Rajeswaran, M., Maccagnano-Zacher, S., Silcox, J., Cragg, G. E., Efros, A. L., and Krauss, T. D., "Non-blinking semiconductor nanocrystals." *Nature*, Vol. 459, No. 7247, June 2009, pp. 686–9.
- [36] Oron, D., Kazes, M., and Banin, U., "Multiexcitons in type-II colloidal semiconductor quantum dots," *Physical Review B*, Vol. 75, No. 3, Jan. 2007, pp. 1–7.
- [37] Spinicelli, P., Buil, S., Quélin, X., Mahler, B., Dubertret, B., and Hermier, J.-P., "Bright and Grey States in CdSe-CdS Nanocrystals Exhibiting Strongly Reduced Blinking," *Physical Review Letters*, Vol. 102, No. 13, March 2009, pp. 1–4.
- [38] Steiner, D., Dorfs, D., Banin, U., Della Sala, F., Manna, L., and Millo, O., "Determination of band offsets in heterostructured colloidal nanorods using scanning tunneling spectroscopy." *Nano letters*, Vol. 8, No. 9, Sept. 2008, pp. 2954–8.

-
- [39] Ithurria-Lhuillier, S., *Synthèses et caractérisations de nanoparticules de semiconducteurs II-VI de géométries contrôlées*., Ph.D. thesis, Paris VI-UPMC, 2010.
- [40] Mahler, B., “Synthèse et caractérisation de nanocristaux colloïdaux de semiconducteurs II-VI à structure coeur/coque. Contrôle de la cristallinité et des propriétés d’émission.” 2009.
- [41] Ithurria-Lhuillier, S., Guyot-Sionnest, P., Mahler, B., and Dubertret, B., “Mn²⁺ as a Radial Pressure Gauge in Colloidal Core/Shell Nanocrystals,” *Physical Review Letters*, Vol. 99, No. 26, Dec. 2007, pp. 5–8.
- [42] Xie, R., Kolb, U., Li, J., Basché, T., and Mews, A., “Synthesis and characterization of highly luminescent CdSe-core CdS/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/ZnS multishell nanocrystals.” *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 127, No. 20, May 2005, pp. 7480–8.
- [43] Li, J. J., Wang, Y. A., Guo, W., Keay, J. C., Mishima, T. D., Johnson, M. B., and Peng, X., “Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction.” *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 125, No. 41, Oct. 2003, pp. 12567–75.
- [44] Bourvon, H., Le Calvez, S., Kanaan, H., Meunier-Della-Gatta, S., Philippot, C., and Reiss, P., “Langmuir-Schaeffer monolayers of colloidal nanocrystals for cost-efficient quantum dot light-emitting diodes.” *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, Vol. 24, No. 32, Aug. 2012, pp. 4414–8.
- [45] Eisler, H., Sundar, V., Bawendi, M., Walsh, M., Smith, H., and Klimov, V. I., “Color-selective semiconductor nanocrystal laser,” *APPLIED PHYSICS LETTERS*, Vol. 80, No. 24, 2002, pp. 4614–4616.
- [46] Michalet, X., Pinaud, F. F., Bentolila, L. a., Tsay, J. M., Doose, S., Li, J. J., Sundaresan, G., Wu, a. M., Gambhir, S. S., and Weiss, S., “Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics.” *Science*, Vol. 307, No. 5709, Jan. 2005, pp. 538–44.
- [47] Pisanello, F., Martiradonna, L., Lemenager, G., Spinicelli, P., Fiore, A., Manna, L., Hermier, J.-P., Cingolani, R., Giacobino, E., De Vittorio, M., and Bramati, A., “Room temperature-dipolelike single photon source with a colloidal dot-in-rod,” *Applied Physics Letters*, Vol. 96, No. 3, 2010, pp. 033101.

- [48] Pattantyus-Abraham, A. and Kramer, I., “Depleted-heterojunction colloidal quantum dot solar cells,” *ACS nano*, Vol. 4, No. 6, 2010, pp. 3374–3380.
- [49] Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D., *Physique des solides*, Les Ulis, première ed., 2002.
- [50] Efros, A. L., “Luminescence polarization of CdSe microcrystals,” *Physical Review B*, Vol. 46, No. 12, 1992, pp. 7448–7458.
- [51] Efros, A. L. and Rosen, M., “The Electronic Structure of Semiconductor Nanocrystals 1,” *Annual Review of Materials Science*, Vol. 30, 2000, pp. 475–521.
- [52] Norris, D. J. and Bawendi, M. G., “Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots,” *Physical Review B*, Vol. 53, No. 24, 1996, pp. 338–346.
- [53] Ekimov, A., Hache, F., and Schanne-Klein, M., “Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots : assignment of the first electronic transitions,” *Journal of Optical Society of America*, Vol. 10, No. 1, 1993, pp. 100–107.
- [54] Klimov, V. I., *Nanocrystal quantum dots*, Boca Raton, 2nd ed., 2010.
- [55] Leatherdale, C. A., Mikulec, F. V., and Bawendi, M. G., “On the Absorption Cross Section of CdSe Nanocrystal Quantum Dots,” Vol. 02139, 2002, pp. 7619–7622.
- [56] Efros, A. L., Rosen, M., Kuno, M., and Nirmal, M., “Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band : Dark and bright exciton states,” *Physical Review B*, Vol. 54, No. 7, 1996, pp. 4843–4856.
- [57] Chuang, S. and Chang, C., “kp method for strained wurtzite semiconductors,” *Physical Review B*, Vol. 54, No. 4, 1996, pp. 2491–2504.
- [58] Park, S.-H. and Cho, Y.-H., “Strain and piezoelectric potential effects on optical properties in CdSe/CdS core/shell quantum dots,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 109, No. 11, 2011, pp. 113103.
- [59] Ithurria-Lhuillier, S., Tessier, M. D., Mahler, B., Lobo, R. P. S. M., Dubertret, B., and Efros, A. L., “Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure,” *Nature materials*, Vol. 10, No. 12, Dec. 2011, pp. 936–41.
- [60] Norris, D. J., Efros, A. L., Rosen, M., and Bawendi, M. G., “Size dependence of exciton fine structure in CdSe quantum dots,” *Physical Review B*, Vol. 53, No. 24, 1996, pp. 347–354.

-
- [61] Labeau, O., Tamarat, P., and Lounis, B., "Temperature Dependence of the Luminescence Lifetime of Single CdSe/ZnS Quantum Dots," *Physical Review Letters*, Vol. 90, No. 25, June 2003, pp. 25–28.
- [62] Furis, M., Hollingsworth, J. A., Klimov, V. I., and Crooker, S. A., "Time- and polarization-resolved optical spectroscopy of colloidal CdSe nanocrystal quantum dots in high magnetic fields." *The journal of physical chemistry. B*, Vol. 109, No. 32, Aug. 2005, pp. 15332–8.
- [63] Furis, M., Htoon, H., Petruska, M., Klimov, V. I., Barrick, T., and Crooker, S., "Bright-exciton fine structure and anisotropic exchange in CdSe nanocrystal quantum dots," *Physical Review B*, Vol. 73, No. 24, June 2006, pp. 2–5.
- [64] Biadala, L., Louyer, Y., Tamarat, P., and Lounis, B., "Band-Edge Exciton Fine Structure of Single CdSe/ZnS Nanocrystals in External Magnetic Fields," *Physical Review Letters*, Vol. 105, No. 15, Oct. 2010, pp. 1–4.
- [65] Hu, J., Li Ls, Yang, W., Manna, L., Wang Lw, and Alivisatos, A. P., "Linearly polarized emission from colloidal semiconductor quantum rods." *Science*, Vol. 292, No. 5524, June 2001, pp. 2060–3.
- [66] Carbone, L., Nobile, C., De Giorgi, M., Sala, F. D., Morello, G., Pompa, P., Hytch, M., Snoeck, E., Fiore, A., Franchini, I. R., Nadasan, M., Silvestre, A. F., Chiodo, L., Kudera, S., Cingolani, R., Krahne, R., and Manna, L., "Synthesis and micrometer-scale assembly of colloidal CdSe/CdS nanorods prepared by a seeded growth approach." *Nano letters*, Vol. 7, No. 10, Oct. 2007, pp. 2942–50.
- [67] Krahne, R., Morello, G., Figuerola, A., George, C., Deka, S., and Manna, L., "Physical properties of elongated inorganic nanoparticles," *Physics Reports*, Vol. 501, No. 3-5, April 2011, pp. 75–221.
- [68] Misztal, K., de Graaf, J., Bertoni, G., Dorfs, D., Brescia, R., Marras, S., Ceseraciu, L., Cingolani, R., van Roij, R., Dijkstra, M., and Manna, L., "Hierarchical self-assembly of suspended branched colloidal nanocrystals into superlattice structures." *Nature materials*, Vol. 10, No. 11, Nov. 2011, pp. 872–6.
- [69] Dorfs, D., Salant, A., Popov, I., and Banin, U., "ZnSe quantum dots within CdS nanorods : a seeded-growth type-II system." *Small*, Vol. 4, No. 9, Sept. 2008, pp. 1319–23.

- [70] Saunders, A. E., Ghezelbash, A., Sood, P., and Korgel, B. A., "Synthesis of high aspect ratio quantum-size CdS nanorods and their surface-dependent photoluminescence." *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, Vol. 24, No. 16, Aug. 2008, pp. 9043–9.
- [71] Groeneveld, E., van Berkum, S., van Schooneveld, M. M., Gloter, A., Meeldijk, J. D., van den Heuvel, D. J., Gerritsen, H. C., and de Mello Donega, C., "Highly luminescent (Zn,Cd)Te/CdSe colloidal heteronanowires with tunable electron-hole overlap." *Nano letters*, Vol. 12, No. 2, Feb. 2012, pp. 749–57.
- [72] Talapin, D. V., Nelson, J. H., Shevchenko, E. V., Aloni, S., Sadtler, B., and Alivisatos, A. P., "Seeded growth of highly luminescent CdSe/CdS nanoheterostructures with rod and tetrapod morphologies." *Nano letters*, Vol. 7, No. 10, Oct. 2007, pp. 2951–9.
- [73] Fiore, A., Mastria, R., Lupo, M. G., Lanzani, G., Giannini, C., Carlino, E., Morello, G., De Giorgi, M., Li, Y., Cingolani, R., and Manna, L., "Tetrapod-shaped colloidal nanocrystals of II-VI semiconductors prepared by seeded growth." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 131, No. 6, Feb. 2009, pp. 2274–82.
- [74] Deka, S., Miszta, K., Dorfs, D., Genovese, A., Bertoni, G., and Manna, L., "Octapod-shaped colloidal nanocrystals of cadmium chalcogenides via "one-pot" cation exchange and seeded growth." *Nano letters*, Vol. 10, No. 9, Sept. 2010, pp. 3770–6.
- [75] Manna, L., Scher, E. C., and Alivisatos, A. P., "Synthesis of Soluble and Processable Rod-, Arrow-, Teardrop-, and Tetrapod-Shaped CdSe Nanocrystals," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 122, No. 51, Dec. 2000, pp. 12700–12706.
- [76] Landau, L. and Lifshitz, E., *Physique théorique 8 - Electrodynamique des milieux continus*, deuxième ed., 1990.
- [77] Wang, J., Gudiksen, M. S., Duan, X., Cui, Y., and Lieber, C. M., "Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires." *Science*, Vol. 293, No. 5534, Aug. 2001, pp. 1455–7.
- [78] Sitt, A., Salant, A., Menagen, G., and Banin, U., "Highly emissive nano rod-in-rod heterostructures with strong linear polarization." *Nano letters*, Vol. 11, No. 5, May 2011, pp. 2054–60.

- [79] McDonald, M. P., Vietmeyer, F., and Kuno, M., "Direct Measurement of Single CdSe Nanowire Extinction Polarization Anisotropies," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 3, No. 16, Aug. 2012, pp. 2215–2220.
- [80] Wang, X.-Y., Zhang, J.-Y., Nazzari, a., Darragh, M., and Xiao, M., "Electronic structure transformation from a quantum-dot to a quantum-wire system : Photoluminescence decay and polarization of colloidal CdSe quantum rods," *Applied Physics Letters*, Vol. 81, No. 25, 2002, pp. 4829.
- [81] Le Thomas, N., Herz, E., Schöps, O., Woggon, U., and Artemyev, M., "Exciton Fine Structure in Single CdSe Nanorods," *Physical Review Letters*, Vol. 94, No. 1, Jan. 2005, pp. 016803–4.
- [82] Shabaev, a. and Efros, A. L., "1D Exciton Spectroscopy of Semiconductor Nanorods," *Nano Letters*, Vol. 4, No. 10, Oct. 2004, pp. 1821–1825.
- [83] Zhao, Q., Graf, P. A., Jones, W. B., Franceschetti, A., Li, J., Wang, L.-W., and Kim, K., "Shape dependence of band-edge exciton fine structure in CdSe nanocrystals." *Nano letters*, Vol. 7, No. 11, Nov. 2007, pp. 3274–80.
- [84] Li, X.-Z. and Xia, J.-B., "Electronic structure and optical properties of quantum rods with wurtzite structure," *Physical Review B*, Vol. 66, No. 11, Sept. 2002, pp. 1–6.
- [85] Talapin, D. V., Koeppel, R., Götzinger, S., Kornowski, A., Lupton, J. M., Rogach, A. L., Benson, O., Feldmann, J., and Weller, H., "Highly Emissive Colloidal CdSe/CdS Heterostructures of Mixed Dimensionality," *Nano Letters*, Vol. 3, No. 12, Dec. 2003, pp. 1677–1681.
- [86] Li, X., Shen, H., Niu, J., Li, S., Zhang, Y., Wang, H., and Li, L. S., "Columnar self-assembly of Cu₂S hexagonal nanoplates induced by tin(IV)-X complex as inorganic surface ligand." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, No. 37, Sept. 2010, pp. 12778–9.
- [87] Sigman, M. B., Ghezelbash, A., Hanrath, T., Saunders, A. E., Lee, F., and Korgel, B. A., "Solventless synthesis of monodisperse Cu₂S nanorods, nanodisks, and nanoplatelets." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 125, No. 51, Dec. 2003, pp. 16050–7.

- [88] Zhang, H.-T., Wu, G., and Chen, X.-H., "Large-scale synthesis and self-assembly of monodisperse hexagon Cu₂S nanoplates." *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, Vol. 21, No. 10, May 2005, pp. 4281–2.
- [89] Tang, A., Qu, S., Li, K., Hou, Y., Teng, F., Cao, J., Wang, Y., and Wang, Z., "One-pot synthesis and self-assembly of colloidal copper(I) sulfide nanocrystals." *Nanotechnology*, Vol. 21, No. 28, July 2010, pp. 285602.
- [90] Deng, Z., Mansuripur, M., and Muscat, A. J., "Synthesis of two-dimensional single-crystal berzelianite nanosheets and nanoplates with near-infrared optical absorption," *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 19, No. 34, 2009, pp. 6201.
- [91] Lim, W. P., Wong, C. T., Ang, S. L., Low, H. Y., and Chin, W. S., "Phase-Selective Synthesis of Copper Sulfide Nanocrystals," *Chemistry of Materials*, Vol. 18, No. 26, Dec. 2006, pp. 6170–6177.
- [92] Kuzuya, T., Tai, Y., Yamamuro, S., and Sumiyama, K., "Synthesis of copper and zinc sulfide nanocrystals via thermolysis of the polymetallic thiolate cage," *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 6, No. 1, Jan. 2005, pp. 84–90.
- [93] Norako, M. E., Franzman, M. a., and Brutchey, R. L., "Growth Kinetics of Monodisperse Cu-In-S Nanocrystals Using a Dialkyl Disulfide Sulfur Source," *Chemistry of Materials*, Vol. 21, No. 18, Sept. 2009, pp. 4299–4304.
- [94] Koo, B., Patel, R. N., and Korgel, B. A., "Wurtzite-Chalcopyrite Polytypism in CuInS₂ Nanodisks," *Chemistry of Materials*, Vol. 21, No. 9, May 2009, pp. 1962–1966.
- [95] Son, J. S., Yu, J. H., Kwon, S. G., Lee, J., Joo, J., and Hyeon, T., "Colloidal Synthesis of Ultrathin Two-Dimensional Semiconductor Nanocrystals," *Advanced Materials*, Vol. 23, No. 28, July 2011, pp. 3214–3219.
- [96] Joo, J., Son, J. S., Kwon, S. G., Yu, J. H., and Hyeon, T., "Low-temperature solution-phase synthesis of quantum well structured CdSe nanoribbons." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 128, No. 17, May 2006, pp. 5632–3.
- [97] Son, J. S., Wen, X.-D., Joo, J., Chae, J., Baek, S.-i., Park, K., Kim, J. H., An, K., Yu, J. H., Kwon, S. G., Choi, S.-H., Wang, Z., Kim, Y.-W., Kuk, Y., Hoffmann, R., and Hyeon, T., "Large-Scale Soft Colloidal Template Synthesis of 1.4 nm Thick CdSe Nanosheets," *Angewandte Chemie*, Vol. 121, No. 37, Sept. 2009, pp. 6993–6996.

- [98] Schliehe, C., Juarez, B. H., Pelletier, M., Jander, S., Greshnykh, D., Nagel, M., Meyer, A., Foerster, S., Kornowski, A., Klinke, C., and Weller, H., "Ultrathin PbS sheets by two-dimensional oriented attachment." *Science*, Vol. 329, No. 5991, July 2010, pp. 550–3.
- [99] Liu, Y.-H., Wang, F., Wang, Y., Gibbons, P. C., and Buhro, W. E., "Lamellar assembly of cadmium selenide nanoclusters into quantum belts." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 133, No. 42, Oct. 2011, pp. 17005–13.
- [100] Li, J., Xu, Y., Wu, D., and Sun, Y., "Hydrothermal synthesis of novel sandwich-like structured ZnS/octylamine hybrid nanosheets," *Solid State Communications*, Vol. 130, No. 9, June 2004, pp. 619–622.
- [101] Yao, W., Yu, S. H., Huang, X. Y., Jiang, J., Zhao, L. Q., Pan, L., and Li, J., "Nanocrystals of an Inorganic-Organic Hybrid Semiconductor : Formation of Uniform Nanobelts of [ZnSe](Diethylenetriamine)_{0.5} in a Ternary Solution," *Advanced Materials*, Vol. 17, No. 23, Dec. 2005, pp. 2799–2802.
- [102] Mahler, B., Nadal, B., Bouet, C., Patriarche, G., and Dubertret, B., "Core/Shell Colloidal Semiconductor Nanoplatelets." *Journal of the American Chemical Society*, Nov. 2012.
- [103] Ithurria, S. and Talapin, D. V., "Colloidal Atomic Layer Deposition (c-ALD) using Self-Limiting Reactions at Nanocrystal Surface Coupled to Phase Transfer between Polar and Nonpolar Media." *Journal of the American Chemical Society*, , No. i, Nov. 2012.
- [104] Peng, Z. a. and Peng, X., "Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 123, No. 1, Jan. 2001, pp. 183–4.
- [105] Reiss, P., Bleuse, J., and Pron, A., "Highly Luminescent CdSe/ZnSe Core/Shell Nanocrystals of Low Size Dispersion," *Nano Letters*, Vol. 2, No. 7, July 2002, pp. 781–784.
- [106] Yang, Y. A., Wu, H., Williams, K. R., and Cao, Y. C., "Synthesis of CdSe and CdTe nanocrystals without precursor injection." *Angewandte Chemie*, Vol. 44, No. 41, Oct. 2005, pp. 6712–5.
- [107] Wikipedia, "Structure wurtzite, http://en.wikipedia.org/wiki/File:Wurtzite_polyhedra.png," .

- [108] Qu, L. and Peng, X., "Control of photoluminescence properties of CdSe nanocrystals in growth." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 124, No. 9, March 2002, pp. 2049–55.
- [109] Yu, W. W., Qu, L., Guo, W., and Peng, X., "Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals," *Chemistry of Materials*, Vol. 15, No. 14, July 2003, pp. 2854–2860.
- [110] Jasieniak, J., Smith, L., Embden, J. V., Mulvaney, P., and Califano, M., "Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots," *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 113, No. 45, Nov. 2009, pp. 19468–19474.
- [111] Wang, Q. and Seo, D.-K., "Synthesis of Deep-Red-Emitting CdSe Quantum Dots and General Non-Inverse-Square Behavior of Quantum Confinement in CdSe Quantum Dots," *Chemistry of Materials*, Vol. 18, No. 24, Nov. 2006, pp. 5764–5767.
- [112] de Mello Donega, C. and Koole, R., "Size Dependence of the Spontaneous Emission Rate and Absorption Cross Section of CdSe and CdTe Quantum Dots," *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 113, No. 16, April 2009, pp. 6511–6520.
- [113] Karel Capek, R., Moreels, I., Lambert, K., De Muynck, D., Zhao, Q., Van Tomme, A., Vanhaecke, F., and Hens, Z., "Optical Properties of Zincblende Cadmium Selenide Quantum Dots," *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 114, No. 14, April 2010, pp. 6371–6376.
- [114] Xi, L., Tan, W. X. W., Boothroyd, C., and Lam, Y. M., "Understanding and Controlling the Growth of Monodisperse CdS Nanowires in Solution," *Chemistry of Materials*, Vol. 20, No. 16, Aug. 2008, pp. 5444–5452.
- [115] Li, H., Brescia, R., Krahne, R., Bertoni, G., Alcocer, M. J. P., D'Andrea, C., Scognella, F., Tassone, F., Zanella, M., De Giorgi, M., and Manna, L., "Blue-UV-emitting ZnSe(dot)/ZnS(rod) core/shell nanocrystals prepared from CdSe/CdS nanocrystals by sequential cation exchange." *ACS nano*, Vol. 6, No. 2, Feb. 2012, pp. 1637–47.
- [116] Cassette, E., Mahler, B., Guigner, J.-M., Patriarche, G., Dubertret, B., and Pons, T., "Colloidal CdSe/CdS Dot-in-Plate Nanocrystals with 2D-Polarized Emission." *ACS nano*, Vol. 6, No. 8, Aug. 2012, pp. 6741–50.

- [117] Hÿtch, M., Putaux, J., and Pénisson, J., “Measurement of the displacement field of dislocations to 0.03 Å by electron microscopy,” *Nature*, Vol. 423, No. 6937, May 2003, pp. 267–70.
- [118] Knelangen, M., Hanke, M., Luna, E., Schrottke, L., Brandt, O., and Trampert, a., “Monodisperse (In, Ga)N insertions in catalyst-free-grown GaN(0001) nanowires,” *Nanotechnology*, Vol. 22, No. 46, Nov. 2011, pp. 469501.
- [119] Cooper, D., Rouviere, J.-L., Béch , A., Kadkhodazadeh, S., Semenova, E. S., Yvind, K., and Dunin-Borkowski, R., “Quantitative strain mapping of InAs/InP quantum dots with 1nm spatial resolution using dark field electron holography,” *Applied Physics Letters*, Vol. 99, No. 26, 2011, pp. 261911.
- [120] Tsiaoussis, I., Khranovskyy, V., Dimitrakopoulos, G. P., Stoemenos, J., Yakimova, R., and Pecz, B., “Structural characterization of ZnO nanopillars grown by atmospheric-pressure metalorganic chemical vapor deposition on vicinal 4H-SiC and SiO₂/Si substrates,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 109, No. 4, 2011, pp. 043507.
- [121] Regulacio, M. D. and Han, M.-Y., “Composition-tunable alloyed semiconductor nanocrystals,” *Accounts of chemical research*, Vol. 43, No. 5, May 2010, pp. 621–30.
- [122] Smith, A. M., Mohs, A. M., and Nie, S., “Tuning the optical and electronic properties of colloidal nanocrystals by lattice strain,” *Nature nanotechnology*, Vol. 4, No. 1, Jan. 2009, pp. 56–63.
- [123] Dzhagan, V. M., Valakh, M. Y., Raevskaya, A. E., Stroyuk, A. L., Kuchmiy, S. Y., and Zahn, D. R. T., “Resonant Raman scattering study of CdSe nanocrystals passivated with CdS and ZnS,” *Nanotechnology*, Vol. 18, No. 28, July 2007, pp. 285701.
- [124] Lu, L., Xu, X.-L., Liang, W.-T., and Lu, H.-F., “Raman analysis of CdSe/CdS core-shell quantum dots with different CdS shell thickness,” *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, Vol. 19, No. 40, Oct. 2007, pp. 406221.
- [125] Tschirner, N., Lange, H., Schliwa, A., Biermann, A., Thomsen, C., Lambert, K., Gomes, R., and Hens, Z., “Interfacial Alloying in CdSe/CdS Heteronanocrystals : A Raman Spectroscopy Analysis,” *Chemistry of Materials*, Vol. 24, No. 2, Jan. 2012, pp. 311–318.

- [126] Lange, H., Artemyev, M., Woggon, U., and Thomsen, C., “Raman investigation of strain effects in CdSe nanorods,” *physica status solidi (b)*, Vol. 246, No. 11-12, Dec. 2009, pp. 2817–2819.
- [127] Brovelli, S., Schaller, R. D., Crooker, S. A., García-Santamaría, F., Chen, Y., Viswanatha, R., Hollingsworth, J. A., Htoon, H., and Klimov, V. I., “Nano-engineered electron-hole exchange interaction controls exciton dynamics in core-shell semiconductor nanocrystals,” *Nature communications*, Vol. 2, Jan. 2011, pp. 280.
- [128] Efros, A. and Rodina, A., “Band-edge absorption and luminescence of nonspherical nanometer-size crystals,” *Physical Review B*, Vol. 47, No. 15, 1993, pp. 5–7.
- [129] Tersoff, J. and LeGoues, F., “Competing relaxation mechanisms in strained layers,” *Physical Review Letters*, Vol. 72, No. 22, May 1994, pp. 3570–3573.
- [130] Zhou, W. M., Wang, H., and Jiang, Y., “Influences of lattice mismatches on equilibrium morphologies and strain distributions of quantum dots,” *The European Physical Journal B*, Vol. 85, No. 1, Jan. 2012.
- [131] Langer, D., Euwema, R., Era, K., and Koda, T., “Spin exchange in excitons, the quasicubic model and deformation potentials in II-VI compounds,” *Physical Review B*, Vol. 2, No. 10, 1970, pp. 4005–4022.
- [132] Nakayama, Masaaki, Doguchi Tomonori, N. H., “Photoreflectance study of hole-subband structures in GaAs/In_xAl_{1-x}As strained-layer superlattices,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 72, No. 6, 1992, pp. 2372–2376.
- [133] Nakayama, T., “Band offsets and electronic structures of (ZnCdHg)(SSeTe) strained superlattices,” *Solid-state electronics*, Vol. 37, No. 4-6, 1994, pp. 1077–1080.
- [134] Hashimoto, J. and Nakayama, M., “Lattice-mismatch-strain effects on excitons in GaAs_{1-x}N_x/GaAs heterostructures,” *physica status solidi (c)*, Vol. 6, No. 1, Jan. 2009, pp. 358–361.
- [135] Love, A. E., *The mathematical theory of elasticity*, New York, forth ed., 1944.
- [136] Rockenberger, J., Troger, L., Rogach, A. L., Tischer, M., Grundmann, M., Eyckmüller, A., and Weller, H., “The contribution of particle core and surface to strain, disorder and vibrations in thiolcapped CdTe nanocrystals,” *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 108, No. 18, 1998, pp. 7807.

-
- [137] Empedocles, S., Neuhauser, R., and Bawendi, M. G., "Three-dimensional orientation measurements of symmetric single chromophores using polarization microscopy," *Nature*, Vol. 399, No. May, 1999, pp. 126–130.
- [138] Empedocles, S. and Bawendi, M. G., "Spectroscopy of single CdSe nanocrystallites," *Accounts of chemical research*, Vol. 32, No. 5, 1999, pp. 389–396.
- [139] Brokmann, X., *Propriétés de fluorescence de nanocristaux de CdSe individuels*, Ph.D. thesis, Paris VI-UPMC, 2004.
- [140] Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, New York, forth ed., 2010.
- [141] Shimizu, K., Woo, W., Fisher, B., Eisler, H., and Bawendi, M. G., "Surface-Enhanced Emission from Single Semiconductor Nanocrystals," *Physical Review Letters*, Vol. 89, No. 11, Aug. 2002, pp. 9–12.
- [142] Lakowicz, J. R., "Radiative decay engineering 5 : metal-enhanced fluorescence and plasmon emission." *Analytical biochemistry*, Vol. 337, No. 2, Feb. 2005, pp. 171–94.
- [143] Ray, K., Badugu, R., and Lakowicz, J. R., "Metal-enhanced fluorescence from CdTe nanocrystals : a single-molecule fluorescence study." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 128, No. 28, July 2006, pp. 8998–9.
- [144] Vion, C., Spinicelli, P., Coolen, L., Schwob, C., Frigerio, J.-M., Hermier, J.-P., and Maître, A., "Controlled modification of single colloidal CdSe/ZnS nanocrystal fluorescence through interactions with a gold surface." *Optics express*, Vol. 18, No. 7, March 2010, pp. 7440–55.
- [145] Canneson, D., Mallek-Zouari, I., Buil, S., Quélin, X., Javaux, C., Mahler, B., Dubertret, B., and Hermier, J.-P., "Strong Purcell effect observed in single thick-shell CdSe/CdS nanocrystals coupled to localized surface plasmons," *Physical Review B*, Vol. 84, No. 24, Dec. 2011, pp. 245423.
- [146] Nirmal, M., Norris, D. J., Kuno, M., and Bawendi, M. G., "Observation of the" dark exciton" in CdSe quantum dots," *Physical Review Letters*, Vol. 75, No. 20, 1995, pp. 3728–3731.
- [147] Htoon, H., Crooker, S., Furis, M., Jeong, S., Efros, A. L., and Klimov, V. I., "Anomalous Circular Polarization of Photoluminescence Spectra of Individual CdSe Na-

- nocrystals in an Applied Magnetic Field,” *Physical Review Letters*, Vol. 102, No. 1, Jan. 2009, pp. 1–4.
- [148] Schaller, R. D., Crooker, S., Bussian, D., Pietryga, J., Joo, J., and Klimov, V. I., “Revealing the Exciton Fine Structure of PbSe Nanocrystal Quantum Dots Using Optical Spectroscopy in High Magnetic Fields,” *Physical Review Letters*, Vol. 105, No. 6, Aug. 2010, pp. 8–11.
- [149] Brokmann, X., Coolen, L., Hermier, J.-P., and Dahan, M., “Emission properties of single CdSe/ZnS quantum dots close to a dielectric interface,” *Chemical Physics*, Vol. 318, No. 1-2, Nov. 2005, pp. 91–98.
- [150] Nirmal, M., Murray, C., and Bawendi, M. G., “Fluorescence-line narrowing in CdSe quantum dots : Surface localization of the photogenerated exciton,” *Physical Review B*, Vol. 50, No. 4, 1994, pp. 2293–2300.
- [151] Biadala, L., *Propriétés optiques de nanocristaux de CdSe/ZnS individuels à basse température*, Ph.D. thesis, Bordeaux I, 2010.
- [152] Crooker, S. a., Barrick, T., Hollingsworth, J. a., and Klimov, V. I., “Multiple temperature regimes of radiative decay in CdSe nanocrystal quantum dots : Intrinsic limits to the dark-exciton lifetime,” *Applied Physics Letters*, Vol. 82, No. 17, 2003, pp. 2793.
- [153] Wong, C. Y., Kim, J., Nair, P. S., Nagy, M. C., and Scholes, G. D., “Relaxation in the Exciton Fine Structure of Semiconductor Nanocrystals,” *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 113, No. 3, Jan. 2009, pp. 795–811.
- [154] Rainò, G., Stöferle, T., Moreels, I., Gomes, R., Kamal, J. S., Hens, Z., and Mahrt, R. F., “Probing the wave function delocalization in CdSe/CdS dot-in-rod nanocrystals by time- and temperature-resolved spectroscopy,” *ACS nano*, Vol. 5, No. 5, May 2011, pp. 4031–6.
- [155] Scher, E. C., Manna, L., and Alivisatos, A. P., “Shape control and applications of nanocrystals,” *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, Vol. 361, No. 1803, Feb. 2003, pp. 241–55 ; discussion 56–7.
- [156] Puzder, A., Williamson, A. J., Zaitseva, N., Galli, G., Manna, L., and Alivisatos, A. P., “The Effect of Organic Ligand Binding on the Growth of CdSe Nanopar-

- icles Probed by Ab Initio Calculations,” *Nano Letters*, Vol. 4, No. 12, Dec. 2004, pp. 2361–2365.
- [157] Peng, Z. A. and Peng, X., “Mechanisms of the Shape Evolution of CdSe Nanocrystals,” *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 123, No. 7, Feb. 2001, pp. 1389–1395.
- [158] Bruchez Jr., M., “Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels,” *Science*, Vol. 281, No. 5385, Sept. 1998, pp. 2013–2016.
- [159] Alivisatos, P., “The use of nanocrystals in biological detection,” *Nature biotechnology*, Vol. 22, No. 1, Jan. 2004, pp. 47–52.
- [160] Gao, X., Cui, Y., Levenson, R. M., Chung, L. W. K., and Nie, S., “In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots,” *Nature biotechnology*, Vol. 22, No. 8, Aug. 2004, pp. 969–76.
- [161] Medintz, I. L., Uyeda, H. T., Goldman, E. R., and Mattoussi, H., “Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing,” *Nature materials*, Vol. 4, No. 6, June 2005, pp. 435–46.
- [162] Chan, W. C. W., Maxwell, D. J., Gao, X., Bailey, R. E., Han, M., and Nie, S., “Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging,” *Current opinion in biotechnology*, Vol. 13, No. 1, Feb. 2002, pp. 40–6.
- [163] Frangioni, J. V., “In vivo near-infrared fluorescence imaging,” *Current Opinion in Chemical Biology*, Vol. 7, No. 5, Oct. 2003, pp. 626–634.
- [164] Le Masne de Chermond, Q., *Nanoparticules à luminescence persistante pour l’imagerie optique in vivo*, Ph.D. thesis, Paris VI-UPMC, 2007.
- [165] Rogach, A. L., Eychmüller, A., Hickey, S. G., and Kershaw, S. V., “Infrared-emitting colloidal nanocrystals : synthesis, assembly, spectroscopy, and applications,” *Small*, Vol. 3, No. 4, April 2007, pp. 536–57.
- [166] Ma, Q. and Su, X., “Near-infrared quantum dots : synthesis, functionalization and analytical applications,” *The Analyst*, Vol. 135, No. 8, Aug. 2010, pp. 1867–77.
- [167] Wehrenberg, B. L., Wang, C., and Guyot-Sionnest, P., “Interband and Intraband Optical Studies of PbSe Colloidal Quantum Dots,” *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 106, No. 41, Oct. 2002, pp. 10634–10640.

- [168] Pietryga, J. M., Werder, D. J., Williams, D. J., Casson, J. L., Schaller, R. D., Klimov, V. I., and Hollingsworth, J. a., "Utilizing the lability of lead selenide to produce heterostructured nanocrystals with bright, stable infrared emission." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 130, No. 14, April 2008, pp. 4879–85.
- [169] Cao, Y. W. and Banin, U., "Growth and Properties of Semiconductor Core/Shell Nanocrystals with InAs Cores," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 122, No. 40, Oct. 2000, pp. 9692–9702.
- [170] Aharoni, A., Mokari, T., Popov, I., and Banin, U., "Synthesis of InAs/CdSe/ZnSe core/shell1/shell2 structures with bright and stable near-infrared fluorescence." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 128, No. 1, Jan. 2006, pp. 257–64.
- [171] Zimmer, J. P., Kim, S.-W., Ohnishi, S., Tanaka, E., Frangioni, J. V., and Bawendi, M. G., "Size series of small indium arsenide-zinc selenide core-shell nanocrystals and their application to in vivo imaging." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 128, No. 8, March 2006, pp. 2526–7.
- [172] Xie, R., Battaglia, D., and Peng, X., "Colloidal InP nanocrystals as efficient emitters covering blue to near-infrared." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 129, No. 50, Dec. 2007, pp. 15432–3.
- [173] Xie, R. and Peng, X., "Synthetic scheme for high-quality InAs nanocrystals based on self-focusing and one-pot synthesis of InAs-based core-shell nanocrystals." *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, Vol. 47, No. 40, Jan. 2008, pp. 7677–80.
- [174] Li, L., Protière, M., and Reiss, P., "Economic Synthesis of High Quality InP Nanocrystals Using Calcium Phosphide as the Phosphorus Precursor," *Chemistry of Materials*, Vol. 20, No. 8, April 2008, pp. 2621–2623.
- [175] Miao, S., Hickey, S. G., Rellinghaus, B., Waurisch, C., and Eychmüller, A., "Synthesis and characterization of cadmium phosphide quantum dots emitting in the visible red to near-infrared." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, No. 16, April 2010, pp. 5613–5.
- [176] Xie, R., Zhang, J., Zhao, F., Yang, W., and Peng, X., "Synthesis of Monodisperse, Highly Emissive, and Size-Tunable Cd₃P₂ Nanocrystals," *Chemistry of Materials*, Vol. 22, No. 13, July 2010, pp. 3820–3822.

- [177] Harris, D. K., Allen, P. M., Han, H.-S., Walker, B. J., Lee, J., and Bawendi, M. G., "Synthesis of cadmium arsenide quantum dots luminescent in the infrared." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 133, No. 13, April 2011, pp. 4676–9.
- [178] Yarema, M., Pichler, S., Sytnyk, M., Seyrkammer, R., Lechner, R. T., Fritz-Popovski, G., Jarzab, D., Szendrei, K., Resel, R., Korovyanko, O., Loi, M. A., Paris, O., Hesser, G., and Heiss, W., "Infrared emitting and photoconducting colloidal silver chalcogenide nanocrystal quantum dots from a silylamide-promoted synthesis." *ACS nano*, Vol. 5, No. 5, May 2011, pp. 3758–65.
- [179] Shen, S., Zhang, Y., Peng, L., Du, Y., and Wang, Q., "Matchstick-shaped Ag₂S-ZnS heteronanostructures preserving both UV/blue and near-infrared photoluminescence." *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, Vol. 50, No. 31, July 2011, pp. 7115–8.
- [180] Jiang, P., Tian, Z.-Q., Zhu, C.-N., Zhang, Z.-L., and Pang, D.-W., "Emission-Tunable Near-Infrared Ag₂S Quantum Dots," *Chemistry of Materials*, Vol. 24, No. 1, Jan. 2012, pp. 3–5.
- [181] Pons, T., Lequeux, N., Mahler, B., Sasnouski, S., Fragola, A., and Dubertret, B., "Synthesis of Near-Infrared-Emitting, Water-Soluble CdTeSe/CdZnS Core/Shell Quantum Dots," *Chemistry of Materials*, Vol. 21, No. 8, April 2009, pp. 1418–1424.
- [182] Hardman, R., "A Toxicologic Review of Quantum Dots : Toxicity Depends on Physicochemical and Environmental Factors," *Environmental Health Perspectives*, Vol. 114, No. 2, Feb. 2006, pp. 165–172.
- [183] Carencu, S., Boissiere, C., Mézailles, N., and Sanchez, C., "Metal phosphides : a revival at the nanoscale," *Actualite Chimique*, , No. 362, 2012, pp. 22–28.
- [184] Omata, T., Nose, K., and Otsuka-Yao-Matsuo, S., "Size dependent optical band gap of ternary I-III-VI₂ semiconductor nanocrystals," *Journal of Applied Physics*, Vol. 105, No. 7, 2009, pp. 073106.
- [185] Klenk, R., Klaer, J., Scheer, R., Lux-Steiner, M., Luck, I., Meyer, N., and Rühle, U., "Solar cells based on CuInS₂-an overview," *Thin Solid Films*, Vol. 480-481, June 2005, pp. 509–514.
- [186] Castro, S. L., Bailey, S. G., Raffaele, R. P., Banger, K. K., and Hepp, A. F., "Synthesis and Characterization of Colloidal CuInS₂ Nanoparticles from a Molecular

- Single-Source Precursor,” *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108, No. 33, Aug. 2004, pp. 12429–12435.
- [187] Nairn, J. J., Shapiro, P. J., Twamley, B., Pounds, T., von Wandruszka, R., Fletcher, T. R., Williams, M., Wang, C., and Norton, M. G., “Preparation of ultrafine chalcopyrite nanoparticles via the photochemical decomposition of molecular single-source precursors,” *Nano letters*, Vol. 6, No. 6, June 2006, pp. 1218–23.
- [188] Sun, C., Gardner, J. S., Shurdha, E., Margulieux, K. R., Westover, R. D., Lau, L., Long, G., Bajracharya, C., Wang, C., Thurber, A., Punnoose, A., Rodriguez, R. G., and Pak, J. J., “A High-Yield Synthesis of Chalcopyrite CuInS₂ Nanoparticles with Exceptional Size Control,” *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2009, 2009, pp. 1–7.
- [189] Du, W., Qian, X., Yin, J., and Gong, Q., “Shape- and phase-controlled synthesis of monodisperse, single-crystalline ternary chalcogenide colloids through a convenient solution synthesis strategy,” *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, Vol. 13, No. 31, Jan. 2007, pp. 8840–6.
- [190] Malik, M. A., O’Brien, P., and Revaprasadu, N., “A Novel Route for the Preparation of CuSe and,” *Advanced Materials*, Vol. 11, No. 17, 1999, pp. 1441–1444.
- [191] Allen, P. M. and Bawendi, M. G., “Ternary I-III-VI quantum dots luminescent in the red to near-infrared,” *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 130, No. 29, July 2008, pp. 9240–1.
- [192] Zhong, H., Zhou, Y., Ye, M., He, Y., Ye, J., He, C., Yang, C., and Li, Y., “Controlled Synthesis and Optical Properties of Colloidal Ternary Chalcogenide CuInS₂ Nanocrystals,” *Chemistry of Materials*, Vol. 20, No. 20, Oct. 2008, pp. 6434–6443.
- [193] Nose, K., Omata, T., and Otsuka-Yao-Matsuo, S., “Colloidal Synthesis of Ternary Copper Indium Diselenide Quantum Dots and Their Optical Properties,” *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 113, No. 9, March 2009, pp. 3455–3460.
- [194] Xie, R., Rutherford, M., and Peng, X., “Formation of high-quality I-III-VI semiconductor nanocrystals by tuning relative reactivity of cationic precursors,” *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 131, No. 15, April 2009, pp. 5691–7.
- [195] Li, L., Daou, T. J., Texier, I., Kim Chi, T. T., Liem, N. Q., and Reiss, P., “Highly Luminescent CuInS₂/ZnS Core/Shell Nanocrystals : Cadmium-Free Quantum Dots for In Vivo Imaging,” *Chemistry of Materials*, Vol. 21, No. 12, June 2009, pp. 2422–2429.

- [196] Pons, T., Pic, E., Lequeux, N., Cassette, E., Bezdetnaya, L., Guillemin, F., Marchal, F., and Dubertret, B., "Cadmium-free CuInS₂/ZnS quantum dots for sentinel lymph node imaging with reduced toxicity." *ACS nano*, Vol. 4, No. 5, May 2010, pp. 2531–8.
- [197] Li, L., Pandey, A., Werder, D. J., Khanal, B. P., Pietryga, J. M., and Klimov, V. I., "Efficient synthesis of highly luminescent copper indium sulfide-based core/shell nanocrystals with surprisingly long-lived emission." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 133, No. 5, Feb. 2011, pp. 1176–9.
- [198] Cassette, E., Pons, T., Bouet, C., Helle, M., Bezdetnaya, L., Marchal, F., and Dubertret, B., "Synthesis and Characterization of Near-Infrared Cu-In-Se/ZnS Core/Shell Quantum Dots for In vivo Imaging," *Chemistry of Materials*, Vol. 22, No. 22, Nov. 2010, pp. 6117–6124.
- [199] Park, J., Dvoracek, C., Lee, K. H., Galloway, J. F., Bhang, H.-E. C., Pomper, M. G., and Searson, P. C., "CuInSe/ZnS core/shell NIR quantum dots for biomedical imaging." *Small*, Vol. 7, No. 22, Nov. 2011, pp. 3148–52.
- [200] Yong, K.-T., Roy, I., Hu, R., Ding, H., Cai, H., Zhu, J., Zhang, X., Bergey, E. J., and Prasad, P. N., "Synthesis of ternary CuInS(2)/ZnS quantum dot bioconjugates and their applications for targeted cancer bioimaging." *Integrative biology : quantitative biosciences from nano to macro*, Vol. 2, No. 2-3, March 2010, pp. 121–9.
- [201] Malik, M. A., Afzaal, M., and O'Brien, P., "Precursor chemistry for main group elements in semiconducting materials." *Chemical reviews*, Vol. 110, No. 7, July 2010, pp. 4417–46.
- [202] Protière, M. and Reiss, P., "Facile synthesis of monodisperse ZnS capped CdS nanocrystals exhibiting efficient blue emission," *Nanoscale Research Letters*, Vol. 1, No. 1, July 2006, pp. 62–67.
- [203] Jung, Y. K., Kim, J. I., and Lee, J.-K., "Thermal decomposition mechanism of single-molecule precursors forming metal sulfide nanoparticles." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, No. 1, Jan. 2010, pp. 178–84.
- [204] Zhong, H., Lo, S. S., Mirkovic, T., Li, Y., Ding, Y., Li, Y., and Scholes, G. D., "Noninjection gram-scale synthesis of monodisperse pyramidal CuInS₂ nanocrystals and their size-dependent properties." *ACS nano*, Vol. 4, No. 9, Sept. 2010, pp. 5253–62.

- [205] Guo, Q., Kim, S. J., Kar, M., Shafarman, W. N., Birkmire, R. W., Stach, E. a., Agrawal, R., and Hillhouse, H. W., "Development of CuInSe₂ nanocrystal and nanoring inks for low-cost solar cells." *Nano letters*, Vol. 8, No. 9, Sept. 2008, pp. 2982–7.
- [206] Koo, B., Patel, R. N., and Korgel, B. A., "Synthesis of CuInSe(2) nanocrystals with trigonal pyramidal shape." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 131, No. 9, March 2009, pp. 3134–5.
- [207] Zhang, S., Wei, S., Zunger, A., and Katayama-Yoshida, H., "Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor," *Physical Review B*, Vol. 57, No. 16, 1998, pp. 9642–9656.
- [208] Rincon, C. and Marquez, R., "Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 60, 1999, pp. 1865–1873.
- [209] Norako, M. E. and Brutchey, R. L., "Synthesis of Metastable Wurtzite CuInSe₂ Nanocrystals," *Chemistry of Materials*, Vol. 22, No. 5, March 2010, pp. 1613–1615.
- [210] Wang, J.-J., Wang, Y.-Q., Cao, F.-F., Guo, Y.-G., and Wan, L.-J., "Synthesis of monodispersed wurtzite structure CuInSe₂ nanocrystals and their application in high-performance organic-inorganic hybrid photodetectors." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, No. 35, Sept. 2010, pp. 12218–21.
- [211] Pan, D., An, L., Sun, Z., Hou, W., Yang, Y., Yang, Z., and Lu, Y., "Synthesis of Cu-In-S ternary nanocrystals with tunable structure and composition." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 130, No. 17, April 2008, pp. 5620–1.
- [212] Nose, K., Soma, Y., Omata, T., and Otsuka-Yao-Matsuo, S., "Synthesis of Ternary CuInS₂ Nanocrystals ; Phase Determination by Complex Ligand Species," *Chemistry of Materials*, Vol. 21, No. 13, July 2009, pp. 2607–2613.
- [213] Batabyal, S. K., Tian, L., Venkatram, N., Ji, W., and Vittal, J. J., "Phase-Selective Synthesis of CuInS₂ Nanocrystals," *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 113, No. 33, Aug. 2009, pp. 15037–15042.
- [214] Mao, B., Chuang, C.-h., Wang, J., and Burda, C., "Synthesis and Photophysical Properties of Ternary I-III-VI AgInS₂ Nanocrystals : Intrinsic versus Surface States," *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, No. 18, May 2011, pp. 8945–8954.

- [215] Panthani, M. G., Akhavan, V., Goodfellow, B., Schmidtke, J. P., Dunn, L., Doda-balapur, A., Barbara, P. F., and Korgel, B. A., "Synthesis of CuInS_2 , CuInSe_2 , and $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}(1-x))\text{Se}_2$ (CIGS) nanocrystal "inks" for printable photovoltaics." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 130, No. 49, Dec. 2008, pp. 16770–7.
- [216] Zhong, H., Wang, Z., Bovero, E., Lu, Z., van Veggel, F. C. J. M., Scholes, G. D., and Veggel, F. C. J. M. V., "Colloidal CuInSe_2 Nanocrystals in the Quantum Confinement Regime : Synthesis, Optical Properties, and Electroluminescence," *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, No. 25, June 2011, pp. 12396–12402.
- [217] Binsma, J. J. M., Giling, L. J., and Bloem, J., "Luminescence of CuInS_2 ," *Journal of Luminescence*, Vol. 27, 1982, pp. 35–53.
- [218] Kim, S., Lim, Y. T., Soltesz, E. G., De Grand, A. M., Lee, J., Nakayama, A., Parker, J. A., Mihaljevic, T., Laurence, R. G., Dor, D. M., Cohn, L. H., Bawendi, M. G., and Frangioni, J. V., "Near-infrared fluorescent type II quantum dots for sentinel lymph node mapping." *Nature biotechnology*, Vol. 22, No. 1, Jan. 2004, pp. 93–7.
- [219] Cassette, E., Helle, M., Bezdetnaya, L., Marchal, F., Dubertret, B., and Pons, T., "Design of new Quantum Dot Materials for Deep Tissue Infrared Imaging," *Advanced Drug Delivery Reviews*, Sept. 2012.
- [220] Helle, M., Cassette, E., Bezdetnaya, L., Pons, T., Leroux, A., Plénat, F., Guillemin, F., Dubertret, B., and Marchal, F., "Visualisation of sentinel lymph node with indium-based near infrared emitting Quantum Dots in a murine metastatic breast cancer model." *PloS one*, Vol. 7, No. 8, Jan. 2012, pp. e44433.
- [221] Liu, W., Choi, H. S., Zimmer, J. P., Tanaka, E., Frangioni, J. V., and Bawendi, M. G., "Compact cysteine-coated $\text{CdSe}(\text{ZnCdS})$ quantum dots for in vivo applications." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 129, No. 47, Nov. 2007, pp. 14530–1.
- [222] Muro, E., Pons, T., Lequeux, N., Fragola, A., Sanson, N., Lenkei, Z., and Dubertret, B., "Small and stable sulfobetaine zwitterionic quantum dots for functional live-cell imaging." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, No. 13, April 2010, pp. 4556–7.
- [223] Giovanelli, E., Muro, E., Sitbon, G., Hanafi, M., Pons, T., Dubertret, B., and Lequeux, N., "Highly Enhanced Affinity of Multidentate versus Bidentate Zwitter-

- rionic Ligands for Long-Term Quantum Dot Bio-imaging.” *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, Sept. 2012.
- [224] Dubertret, B., Skourides, P., Norris, D. J., Noireaux, V., Brivanlou, A. H., and Libchaber, A., “In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles.” *Science*, Vol. 298, No. 5599, Nov. 2002, pp. 1759–62.
- [225] Carion, O., Mahler, B., Pons, T., and Dubertret, B., “Synthesis, encapsulation, purification and coupling of single quantum dots in phospholipid micelles for their use in cellular and in vivo imaging.” *Nature protocols*, Vol. 2, No. 10, Jan. 2007, pp. 2383–90.
- [226] Pic, E., Pons, T., Bezdetnaya, L., Leroux, A., Guillemin, F., Dubertret, B., and Marchal, F., “Fluorescence imaging and whole-body biodistribution of near-infrared-emitting quantum dots after subcutaneous injection for regional lymph node mapping in mice.” *Molecular imaging and biology : MIB : the official publication of the Academy of Molecular Imaging*, Vol. 12, No. 4, Aug. 2010, pp. 394–405.
- [227] Smith, E. R., Luther, J. M., and Johnson, J. C., “Ultrafast Electronic Delocalization in CdSe/CdS Quantum Rod Heterostructures,” 2011, pp. 4923–4931.
- [228] Memon, A. a., Afzaal, M., Malik, M. a., Nguyen, C. Q., O’Brien, P., and Raftery, J., “The N-alkyldithiocarbamate complexes $[M(S_2CNHR)_2]$ ($M=Cd(II)$ $Zn(II)$; $R=C_2H_5$, C_4H_9 , C_6H_{13} , $C_{12}H_{25}$); their synthesis, thermal decomposition and use to prepare of nanoparticles and nanorods of CdS.” *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)*, , No. 37, Oct. 2006, pp. 4499–505.
- [229] Chen, O., Yang, Y., Wang, T., Wu, H., Niu, C., Yang, J., and Cao, Y. C., “Surface-functionalization-dependent optical properties of II-VI semiconductor nanocrystals.” *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 133, No. 43, Nov. 2011, pp. 17504–12.