

Synthèse et caractérisation de nanoplaquettes semi-conductrices : contrôle des dimensions, de la forme et de la composition

Cécile Bouet

▶ **To cite this version:**

Cécile Bouet. Synthèse et caractérisation de nanoplaquettes semi-conductrices : contrôle des dimensions, de la forme et de la composition. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013. Français. NNT : . pastel-00943691

HAL Id: pastel-00943691
https://pastel.hal.science/pastel-00943691

Submitted on 8 Feb 2014

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

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

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

ÉCOLE DOCTORALE : Physique et Chimie des Matériaux

Par Cécile BOUET

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Science des Matériaux

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE NANOPLAQUETTES SEMI-CONDUCTRICES : CONTROLE DES DIMENSIONS, DE LA FORME ET DE LA COMPOSITION

Directeur de recherche : Benoit DUBERTRET

Soutenue le : 20 Décembre 2013

Devant la commission d'examen formée de :

M.	Jean-Pierre	JOLIVET	LCMCP Paris	Président
M.	Nicolas	MEZAILLES	LHFA Toulouse	Rapporteur
M.	Fabien	DELPECH	LPCNO Toulouse	Rapporteur
M.	Gilles	PATRIARCHE	LPN Marcoussis	Examinateur
M.	Brice	NADAL	Solarwell Paris	Invité
M.	Benoit	DUBERTRET	LPEM Paris	Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Physique et d'Etude des Matériaux (LPEM) de l'ESPCI Paristech sous une convention CIFRE avec Solarwell.

Je tiens d'abord à remercier Nicolas Mézailles et Fabien Delpech, rapporteurs de mon travail de thèse, ainsi que Gilles Patriarche pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Je remercie chaleureusement Jean-Pierre Jolivet qui a présidé ce jury de thèse et a permis une discussion particulièrement intéressante.

Je remercie Jérôme Lesueur, directeur du LPEM, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et m'avoir permis de faire de l'enseignement en travaux pratiques. Merci à Sophie Demonchaux, Marie-Claude Thème, Francis Cassagne et Josiane Racine pour leur disponibilité et leur aide pour toutes mes demandes administratives.

Les résultats décrits dans ce manuscrit ont été obtenus grâce à toute une équipe, que je souhaite remercier ici.

Je remercie Benoit Dubertret, mon directeur de thèse qui a su diriger cette thèse pendant trois ans avec un grand enthousiasme, en m'offrant les moyens de travailler dans de très bonnes conditions, et avec une grande autonomie. Merci de m'avoir fait participer au développement de Solarwell à ses débuts, et de m'avoir intégrée dans l'équipe.

Je souhaite remercier Maurice Guillou et Jacques Lewiner qui m'ont permis d'effectuer cette thèse grâce à un financement par une bourse CIFRE avec Solarwell.

Dans le cadre de Solarwell, je souhaite remercier Benoit Mahler, qui m'a encadrée et a toujours été présent pour m'aider à débloquer les manips. Grâce à toi, j'ai beaucoup progressé et j'ai pris goût aux synthèses et aux manips du vendredi. J'ai eu le plaisir et la chance de travailler avec Brice Nadal et Hadrien Heuclin comme interlocuteurs privilégiés dès leur arrivée chez Solarwell. J'ai énormément appris grâce à vous, aussi bien en chimie qu'en rédaction. Merci infiniment pour votre écoute, vos excellents conseils et votre bonne humeur.

Un grand merci à Benjamin Abécassis, qui a étudié les nano-rouleaux en SAXS et grâce à qui j'ai découvert les week-ends au synchrotron. Je suis ravie d'avoir pu partager cela avec toi, et je te souhaite bon courage pour dépouiller toutes les manips de l'ESRF ! Un grand merci également à Gilles Patriarche, qui a pris le temps de regarder mes plaquettes unes à unes au MET et qui a été d'une aide fondamentale pour la compréhension des manips d'échange de cations.

Merci à Xiangzhen Xu d'avoir pris le temps de me former au microscope électronique en transmission, sur le JEOL 2010 et le 100C pour développer mes images… Merci à Nicolas Lequeux pour les discussions autour de la DRX et du MEB. J'ai été ravie de partager avec toi des moments scientifiques ou non en école aux Houches et au synchrotron. Un professeur qui fait planer…

Pendant ces trois années de thèse, j'ai été très heureuse de pouvoir partager bureau et paillasse avec Mickael Tessier et refaire le monde des nanoplaquettes. Silvia Pedetti, je suis très contente de voir que la relève est là sur les plaquettes et d'avoir pu discuter avec toi, je te souhaite une excellente thèse. Merci à Sandrine Ithurria, à la source des plaquettes. Merci à Donatien Laufer qui a travaillé sur les échanges de

cations pendant son stage de troisième année. Merci à Thomas Pons, qui m'a fait découvrir les nanocristaux au laboratoire en stage et qui m'a donné envie de continuer en thèse. Merci d'avoir toujours pris le temps de répondre à mes questions. Merci à Zhuoying Chen pour m'avoir aiguillée sur les dispositifs photovoltaïques, je regrette que l'on ait pas eu le temps de finaliser ce joli projet.

Je suis reconnaissante envers Nicolas Bergeal, Jérôme Lesueur, Nicolas Lequeux, Patrick Bassoul et Emerson Giovanelli pour m'avoir permis de faire les TPs physique quantique et de matériaux cristallisés.

Merci à tous les membres de l'équipe qui m'ont permis de passer trois années très agréables dans une ambiance excellente. Merci à Arjen Dijksman et Sylvain Hélas-Othenin, j'ai été heureuse de partager le bureau avec vous. Merci à Sophie Bouccara et Gary Sitbon, toujours souriants et là pour papoter et m'aider quelque soit mon état de stress, gardez la patate ! Merci à Michel Nasilowski, taxi driver, et Emerson Giovanelli, joyeux drille et merveilleux pédagogue, mes compagnons de vol et mes meilleurs supporters. Merci à Botao Ji, Stéphanie Deville, la plus gentille et la plus douce, Piernicola Spinicelli, spécialiste des plans 10*800m, j'espère que l'on se croisera un jour ou l'autre à Boston, Emmanuel Lhuillier, le passionné, Mariana Tasso, qui apporte le sourire et le soleil, Zhenhua Sun, Chloé Grazon et Martin Guillou, les derniers arrivés Solarwell, et les nouveaux au laboratoire : Aude Buffard, Anusuya Banerjee, Adrien Robin et Patrick Hease qui continuent à créer cette bonne ambiance au laboratoire.

Je remercie aussi les anciens thésards : Clémentine Javaux, organisatrice et cuisinière de talent, Pierre Vermeulen, le ch'ti toujours prêt à partager une bière, Elsa Cassette, Eleonora Muro. Je remercie les opticiens Alexandra Fragola, Vincent Loriette, Ivan Maksimovic, Lionel Aigouy, Yannick Dewilde, Sylvain Gigan et Gilles Tessier pour leur bonne humeur.

Je remercie la team course à pieds du jardin du Luxembourg, pour les footing papotage et les encouragements aux marathons qui ont contribué à faire de ces trois années de thèse des belles années.

Je remercie ma famille et mes amis qui m'ont soutenue et avec qui j'ai passé de très bons moments pendant ces trois années.

Une tendre pensée à mon compagnon, Matthieu, pour avoir été toujours présent à mes côtés et m'avoir supportée, malgré les quelques dizaines de milliers de kilomètres qui nous ont séparés la dernière année.

Table des matières

Introduction 7

Chapitre 1 9

Les nanocristaux colloïdaux de semi-conducteur 9

1.1. Propriétés physico-chimiques des nanocristaux de semi-conducteur 10

1.1.1. Structure cristalline 10

1.1.2. Stabilité colloïdale 10

1.1.3. Modèles électroniques 11

1.1.3.1. Semi-conducteur massif 11

1.1.3.2. Régimes de confinement quantique 13

1.1.3.3. Le puits quantique 14

1.1.3.3.1. Modèle du puits quantique infini 14

1.1.3.3.2. Application aux nanocristaux 15

1.1.3.4. Modèles plus élaborés 16

1.2. Propriétés optiques des nanocristaux 16

1.2.1. Absorption des nanocristaux 16

1.2.2. Emission de fluorescence 17

1.3. Synthèses des nanocristaux par voie colloïdale 19

1.3.1. Historique 19

1.3.2. Mécanismes de formation des nanocristaux 19

1.3.2.1. Nucléation-croissance des nanocristaux 20

1.3.2.2. Mûrissement d'Ostwald 21

1.3.3. Croissance de coques 21

1.3.4. Contrôle de la forme 22

1.4. Nanostructures semi-conductrices bidimensionnelles 23

1.4.1. Procédés de fabrication 23

1.4.1.1. Synthèse à partir du matériau massif 23

1.4.1.1.1. Exfoliation 23

1.4.1.1.2. Utilisation de couches sacrificielles 24

1.4.1.2. Synthèse colloïdale de nanofeuillets 24

1.4.1.2.1. Utilisation de précurseurs lamellaires 25

1.4.1.2.2. Attachement orienté 25

1.4.1.2.3. Croissance continue 26
1.4.2. Propriétés et applications potentielles des nanoplaquettes 26
1.4.2.1. Assemblages 27
1.4.2.2. Propriétés opto-électroniques des nanofeuillets 27
Chapitre 2 29
Nanoplaquettes de CdSe : synthèses et propriétés 29
2.1. Propriétés optiques des nanoplaquettes 30
2.2. Propriétés morphologiques 31
2.3. Différentes populations de nanoplaquettes 32
2.3.1. Nanoplaquettes de CdSe de 3 monocouches émettant à 462 nm 33
2.3.2. Nanoplaquettes de CdSe de 4 monocouches émettant à 513 nm 33
2.3.3. Nanoplaquettes de CdSe de 5 monocouches émettant à 553 nm 35
2.4. Mécanismes de synthèse 36
2.4.1. Mode de croissance 36
2.4.2. Influence de la chaîne courte 37
2.5. Conclusion 39
Chapitre 3 41
Extension latérale : des nanoplaquettes aux nanofeuillets 41
3.1. Synthèse de nanoplaquettes étendues 42
3.1.1. Synthèse par injection continue des précurseurs à chaud 42
3.1.2. Paramètres d'optimisation 44
3.1.2.1. Rapports entre les précurseurs 44
3.1.2.2. Vitesse et durée d'injection 45
3.1.2.3. Température de réaction 47
3.1.2.4. Longueur de la chaîne carbonée des ligands 48
3.1.2.5. Protocoles optimisés 48
3.1.2.5.1. Synthèse de nano-rouleaux de 200 nm de long 48
3.1.2.5.2. Synthèse de nano-rouleaux de 700 nm de long 49
3.1.3. Application à d'autres populations de nanoplaquettes de CdSe 50
3.1.3.1. Réinjections de différents précurseurs 51
3.1.3.2. Protocoles d'injection continue 52
3.1.4. Application à d'autres matériaux : CdS et CdTe 54
3.1.5. Plaquettes avec alliages/hétérostructures 55

3.2. Enroulement des nanoplaquettes ... 55
3.2.1. Diffraction des rayons X ... 55
3.2.2. Diffusion des rayons X aux bas angles (SAXS) ... 57
3.2.3. Hypothèse d'enroulement ... 58
3.3. Conclusion ... 59
Chapitre 4 ... 61
Dépliement et analyse structurale ... 61
4.1. Nanoplaquettes cœur-coque ... 62
4.1.1. Introduction ... 62
4.1.2. Croissance par méthode « one-pot » (ou croissance en continu) ... 62
4.1.3. Croissance monocouche par monocouche ... 64
4.2. Déroulement des grandes plaquettes par croissance d'une monocouche de CdS sur les rouleaux ... 65
4.3. Contrôle des facettes latérales ... 68
4.3.1. Précurseurs de sélénium ... 68
4.3.2. Identification des facettes latérales ... 70
4.4. Conclusion ... 73
Chapitre 5 ... 75
Echanges de cations sur nanoplaquettes ... 75
5.1 Bibliographie sur les échanges de cations ... 75
5.1.1 Conditions nécessaires à l'échange de cations ... 76
5.1.2 Echange total ... 77
5.1.2.1 Echange à l'argent, au cuivre et rétro-échange ... 77
5.1.2.2 Echange au plomb ... 78
5.1.2.3 Echange au zinc ... 78
5.1.3 Mécanismes ... 78
5.1.3.1 Notion de taille limite ... 78
5.1.3.2 Diffusion des cations dans le nanocristal ... 79
5.1.3.3 Conservation de la matrice anionique ... 79
5.1.4 Autres échanges ... 80
5.1.4.1 Echanges partiels ... 80
5.1.4.2 Extension des matériaux échangeables et échangés ... 81
5.1.4.3 Echanges sur structures bidimensionnelles ... 81
5.2 Echanges sur nanoplaquettes ... 81

5.2.1 Echange sur homomatériau 82
5.2.1.1 Conditions nécessaires pour les échanges 82
5.2.1.2 Nanoplaquettes de ZnS et PbS 83
5.2.1.2.1 Nanoplaquettes de CdS épaisses 83
5.2.1.2.2 Echange préalable au cuivre 83
5.2.1.2.3 Rétro-échange 84
5.2.1.2.4 Echange au plomb 84
5.2.1.2.5 Echange au zinc 84
5.2.1.3 Perspectives : ZnSe, PbSe 86
5.2.2 Echange sur hétéromatériau 88
5.2.2.1 Passage par le cuivre 88
5.2.2.2 Rétro-échange 90
5.2.2.3 Echanges au plomb et au zinc : Nanoplaquettes PbSe/PbS et ZnSe/ZnS 91
5.2.2.3.1 Caractérisation des matériaux 91
5.2.2.3.2 Echange au plomb : difficultés particulières 92
5.2.2.3.3 Photoluminescence : premiers essais 93
5.2.3 Mécanismes 93
5.2.3.1 Epaisseur limite 93
5.2.3.2 Diffusion du cuivre dans une structure cubique 96
5.3 Conclusion 98
Conclusion et perspectives 99
Annexe 1 101
Abréviations et préparation des précurseurs 101
Annexe 2 103
Protocoles de synthèse 103
Annexe 3 109
Méthodes de caractérisation 109
Spectroscopie optique 109
1. Absorption 109
2. Photoluminescence 110
3. Excitation de photoluminescence 110
Microscopie électronique en transmission 110
Analyse de la composition par spectroscopie dispersive en énergie 111

Diffraction des rayons X 111
1. Diffraction de poudres 111
2. Diffusion des rayons X aux bas angles (Small Angle X-Ray Scattering ou SAXS) 111
Bibliographie 115

Introduction

Les nanomatériaux connaissent un engouement considérable depuis quelques dizaines d'années. Dans le domaine de l'électronique, la miniaturisation des composants a permis d'augmenter notablement le nombre de transistors par unité de surface. La puissance de calcul des dispositifs électroniques s'en est retrouvée fortement augmentée. Dans le domaine des matériaux, l'incorporation de nanomatériaux dans des matrices macroscopiques permet l'amélioration des propriétés mécaniques. Les nanomatériaux peuvent aussi être utilisés pour augmenter le pouvoir catalytique de certaines réactions grâce à l'augmentation du rapport surface sur volume de ces objets comparés à leurs homologues classiques. La miniaturisation permet également de nombreuses applications en biologie, par exemple pour des thérapies ciblées. La fabrication de nanomatériaux a permis de découvrir et de comprendre des mécanismes et propriétés physiques nouveaux qui apparaissent lorsque les matériaux sont réduits à quelques dizaines d'atomes. En particulier, les nanocristaux colloïdaux de semi-conducteur font l'objet de nombreuses recherches depuis les années 90. Ces objets dans lesquels les porteurs de charge sont confinés présentent des propriétés optoélectroniques différentes de celles des matériaux massifs, reliées à leurs dimensions. Ils sont utilisés dans des applications variées qui exploitent leur absorption, fluorescence ou conduction des porteurs de charge, telles que l'imagerie [1], les transistors [2], les dispositifs luminescents [3] ou les cellules solaires [4], [5].

Le contrôle de la morphologie des nanocristaux a permis d'avoir accès à un confinement 3D (nanocristaux sphériques), 2D (nano-bâtonnets) et 1D (nanoplaquettes). Ces dernières, synthétisées par voie colloïdale, s'apparentent aux puits quantiques. Elles possèdent les propriétés optoélectroniques des nanocristaux sphériques mais elles offrent l'avantage de pouvoir former des films plus facilement et ainsi de permettre l'amélioration du transport des charges dans les films de nanocristaux, en minimisant le transport par sauts entre nanoparticules. Alors que les films fins sont aujourd'hui essentiellement obtenus par des méthodes physiques comme l'épitaxie par jet moléculaire, la synthèse colloïdale constitue une alternative facile à mettre en œuvre et moins couteuse pour réaliser des nano-feuillets d'épaisseur contrôlée. De plus, les nano-feuillets synthétisés par cette voie sont obtenus en solution, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas liés à un substrat et peuvent donc être déposés à loisir sur le type de substrat adapté aux différentes applications.

Cette thèse s'intègre dans la continuité de la découverte des nanoplaquettes de chalcogénure de cadmium au laboratoire en 2008. Le projet a été réalisé dans le cadre d'une convention CIFRE entre le Laboratoire de Physique et d'Etude des Matériaux de l'ESPCI et l'entreprise Solarwell, fondée dans le laboratoire en 2010. L'objectif de ce projet est de valoriser les synthèses des

nanoplaquettes développées au laboratoire pour pouvoir les intégrer à terme dans des dispositifs optoélectroniques (transistors, diodes électroluminescentes, cellules solaires…). Les nanoplaquettes pourraient en effet faciliter l'intégration des nanoparticules dans ces dispositifs grâce à leur morphologie bidimensionnelle [6]. Ces matériaux permettraient de fabriquer des films d'épaisseur finement contrôlée et des films dans lesquelles l'anisotropie favorise les propriétés électroniques. En utilisant les synthèses colloïdales de nanoplaquettes, nous avons cherché à obtenir des matériaux bidimensionnels avec des grandes dimensions latérales et un rapport d'anisotropie supérieur à cent, tout en maintenant un confinement purement unidimensionnel. Le travail a porté dans un premier temps sur l'extension latérale des nanoplaquettes en nanofeuillets. Les objets obtenus étant sous forme de nano-rouleaux, nous avons travaillé sur une méthode de dépliement de ces structures en solution pour avoir des nanofeuillets plats. La suite de ce projet a été consacrée à la synthèse de matériaux semi-conducteurs avec des largeurs de bande interdite variées pour étendre le spectre des applications de l'ultraviolet à l'infrarouge. La méthode choisie pour tirer profit du bon contrôle de la morphologie lors des synthèses de chalcogénure de cadmium est la technique d'échange de cations.

Dans le **chapitre 1**, nous introduirons les nanocristaux de semi-conducteurs, en particulier les nanocristaux bidimensionnels et leurs propriétés particulières.

Dans le **chapitre 2**, nous détaillerons les procédures utilisées pour synthétiser des nanoplaquettes de chalcogénure de cadmium de structure cubique ainsi que leurs caractéristiques.

La méthodologie utilisée pour réaliser l'extension latérale des nanoplaquettes sera décrite dans le **chapitre 3**. Les différents paramètres d'optimisation étudiés seront exposés. L'enroulement des structures en solution sera discuté.

Dans le **chapitre 4**, après avoir introduit les méthodes de croissance des nanoplaquettes dans l'épaisseur, nous expliquerons la procédure qui nous a permis de dérouler les nano-rouleaux. Nous verrons en particulier que les facettes des nano-feuillets peuvent être choisies avec les paramètres de synthèse.

Le **chapitre 5** sera consacré à l'application des méthodes d'échange de cations aux nanoplaquettes de chalcogénure de cadmium pour en changer la composition. Les matériaux échangés au cuivre, zinc et plomb sont caractérisés et le mécanisme de diffusion du cuivre dans les nanoplaquettes est discuté.

Chapitre 1

Les nanocristaux colloïdaux de semi-conducteur

Les nanocristaux de semi-conducteur (appelés aussi « quantum dots ») sont des matériaux inorganiques dont au moins une des dimensions est de l'ordre du nanomètre. Ces structures cristallines sont typiquement constituées de 100 à 10000 atomes. Une image en microscopie électronique en transmission et une représentation schématique d'un nanocristal sont illustrées dans la figure 1-1. Lorsqu'on excite un nanocristal de semi-conducteur, les porteurs de charge sont confinés dans un volume réduit, ce qui modifie leurs propriétés optiques et électroniques.

Le panel des semi-conducteurs qui peuvent composer ces nanocristaux permet d'accéder à une large gamme d'énergie. Les nanocristaux peuvent être composés de matériaux de types II-VI (CdS, CdSe, CdTe [7], ZnSe [8], [9]…), IV-VI (PbSe [10]…), III-V (GaAs [11], InP [12]…), I-III-VI ($CuInS_2$, $CuInSe_2$ [13]…)… Ils sont utilisés pour des applications variées telle que l'imagerie biomédicale [14], les cellules photovoltaïques [15], les diodes électroluminescentes [3] ou les transistors [2].

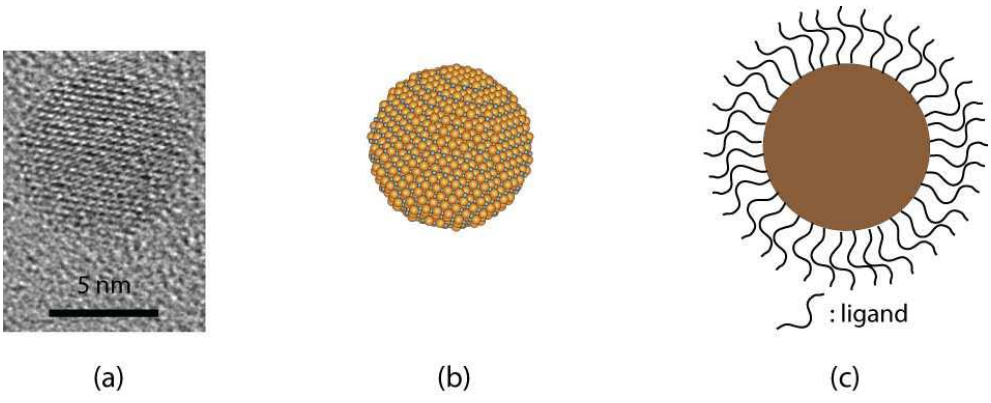


Figure 1-1 : (a) Nanocristal sphérique de CdSe observé au microscope électronique en transmission , (b) représentation schématique du nanocristal constitué d'empilement d'atomes, (c) représentation du nanocristal inorganique entourés de ses ligands (issu de la référence [16]).

Dans une première partie, nous décrirons les propriétés physico-chimiques des nanocristaux. Nous verrons ensuite les propriétés optiques qui en résultent. Puis nous aborderons les différentes synthèses de ces matériaux de formes variées. Nous détaillerons en particulier les nanocristaux de CdSe dont la morphologie peut être contrôlée pour former des nanocristaux sphériques [7], des bâtonnets [17] et des nanoplaquettes [18], [19] ainsi que les chalcogénures de zinc et de plomb qui étendent la gamme d'énergie à l'ultraviolet et l'infrarouge.

Dans la dernière partie, nous nous intéresserons plus spécifiquement aux nanocrisatux bidimensionnels. Nous verrons les différentes stratégies qui sont utilisées pour les synthétiser ainsi que leurs applications.

1.1. Propriétés physico-chimiques des nanocristaux de semi-conducteur

1.1.1. Structure cristalline

Les nanocristaux sont des empilements d'atomes ordonnés. Les chalcogénures de cadmium et de zinc peuvent être obtenus sous deux structures cristallographiques différentes : cubique (type zinc blende, groupe d'espace $F\bar{4}3m$) et hexagonal (type wurtzite, groupe d'espace $P6_3mc$). Ces deux mailles correspondent à des arrangements atomiques différents, représentés dans la figure 1-2. La structure des nanocristaux dépend des conditions de synthèse. Dans le cas des chalcogénures de plomb, la structure cristallographique prédominante est une structure cubique de type NaCl, de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ [20].

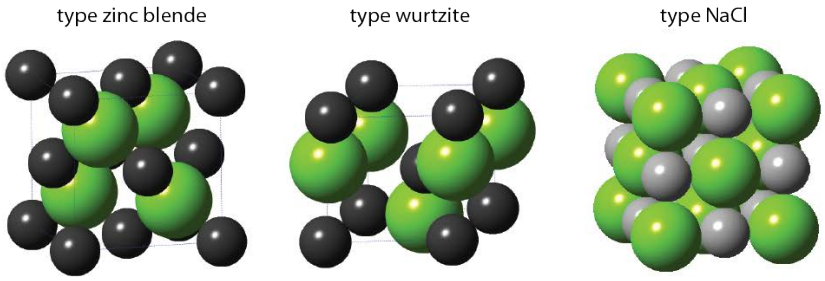


Figure 1-2 : Mailles élémentaires des structures cubique face centrée de type zinc blende, hexagonale de type wurtzite et cubique face centrée de type NaCl.

1.1.2. Stabilité colloïdale

Les nanocristaux peuvent être obtenus dans des matrices liquides ou solides (par exemple dans du verre [21]). Nous décrirons dans la suite les nanocristaux synthétisés en phase liquide, dans des milieux organiques. Le cœur inorganique des nanocristaux est entouré de ligands organiques, carboxylates, amines ou thiols par exemple, qui possèdent de longues chaînes carbonées et une extrémité polaire. Cette extrémité interagit avec les ions à la surface du nanocristal et s'accroche

préférentiellement à certaines facettes cristallines du nanocristal. Les ligands sont en équilibre entre leur position accrochée et leur forme libre en solution, ce qui permet de contrôler la croissance des nanocristaux. En fin de synthèse, la chaîne carbonée, qui a une bonne affinité avec les solvants organiques apolaires (hexane, toluène…), apporte la stabilité colloïdale aux nanocristaux et permet de de limiter leur agrégation. Grâce aux ligands, les nano-objets sont aisément manipulables en solution. Toutefois, si les nanocristaux dépassent une certaine dimension (de l'ordre de quelques dizaines de nm), la stabilité colloïdale n'est plus assurée et les nanocristaux s'agrègent et sédimentent.

1.1.3. Modèles électroniques

Les nanocristaux de semi-conducteur, parfois appelés « atomes artificiels », possèdent quelques milliers d'atomes. Ils sont intermédiaires entre les molécules et les matériaux massifs et présentent des niveaux d'énergie discrets. La structure électronique des nanocristaux a fait l'objet de plusieurs revues [22], [23], [24], [25]. L'évolution de la structure électronique du matériau massif au nanocristal est résumée brièvement ici.

1.1.3.1. Semi-conducteur massif

Les électrons sont distribués dans les atomes selon le principe d'exclusion de Pauli, sur les niveaux d'énergies valeurs propres de l'équation de Schrödinger. Dans les molécules, les orbitales atomiques s'hybrident pour former des orbitales moléculaires liantes de faible énergie et des orbitales anti-liantes d'énergie plus élevée. Les électrons se positionnent dans les niveaux d'énergies les plus faibles.

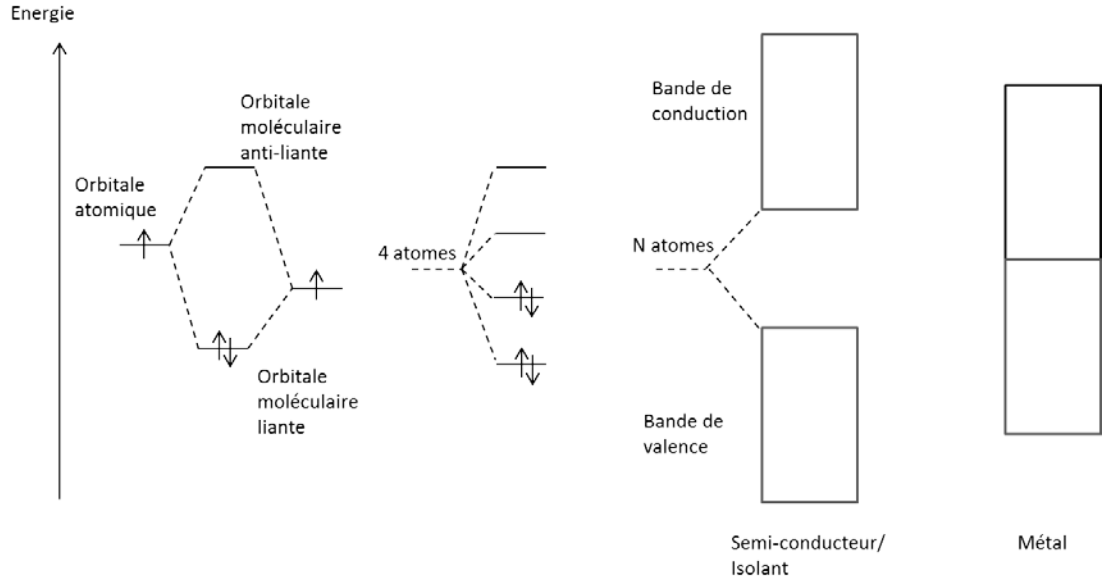


Figure 1-3 : Représentation schématique de la répartition des électrons et des niveaux d'énergie en fonction du nombre d'atomes, de la molécule biatomique au semi-conducteur massif.

Quand le nombre d'atomes augmente, le nombre de niveaux d'énergies permis augmente jusqu'à atteindre un continuum pour le matériau massif. Les orbitales liantes forment la bande de valence, les orbitales anti-liantes la bande de conduction, comme représenté dans la figure 1-3.

Dans les métaux, les électrons peuvent circuler librement car les bandes de valence et de conduction sont accolées. Dans les isolants, une bande interdite entre ces deux bandes empêche le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Les semi-conducteurs constituent un cas particulier dans lequel l'énergie de la bande interdite est suffisamment faible pour qu'un apport extérieur d'énergie de l'ordre de quelques électron-volts (par des photons ou par des électrons par exemple) permette de faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction pour créer une paire électron-trou.

La structure de bandes des semi-conducteurs, qui donne l'évolution de l'énergie des niveaux électroniques en fonction du vecteur d'onde k, est généralement assez complexe et difficile à calculer. Dans le cas de CdSe, qui est un semi-conducteur de bande interdite directe, l'énergie de la bande interdite est de 1,66 eV en structure zinc blende et 1,74 eV en structure wurtzite, à température ambiante [26]. Elle est de 2,64 eV pour ZnSe et de 0,28 eV pour PbSe [20]. Dans l'approximation des masses effectives, les bandes de conduction et de valence sont modélisées par des paraboles proche des extrema telles que :

$$E_k^c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{eff}^c} + E_g$$

$$E_k^v = \frac{-\hbar^2 k^2}{2m_{eff}^v}$$

Où E_g est l'énergie de la bande interdite et $m_{eff}^{c,v}$ sont les masses effectives des porteurs de charge.

Dans le cas du CdSe, alors que l'approximation des masses effectives décrit correctement l'allure de la bande de conduction, elle n'est pas suffisante pour décrire la bande de valence. La bande de conduction résulte majoritairement de l'hybridation des électrons 5s du cadmium (dans la configuration [Kr] $4d^{10}$ $5s^2$) et elle est dégénérée deux fois. La bande de valence résulte quant à elle de l'hybridation des électrons 4p du sélénium (dans la configuration [Ar] $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^4$) et elle est dégénérée six fois. A cause du fort couplage spin-orbite dans le CdSe (Δ_0 = 0,42 eV), la dégénérescence de la bande de valence est levée en deux sous-bandes $p_{3/2}$ et $p_{1/2}$, où l'indice se réfère au moment angulaire J=*l*+*s*, (*l*=1 et *s*=1/2). Loin de k=0, la sous-bande $p_{3/2}$ est à nouveau divisée en sous-bandes J_m=±3/2 et J_m=±1/2 (avec J_m projection de J). Les trois sous-bandes de valence sont appelées sous-bande du trou lourd (heavy-hole ou *hh*), du trou léger (light-hole ou *lh*) et bande de couplage spin-orbite (*so*). La structure de bandes du CdSe est représentée dans la figure 1-4.

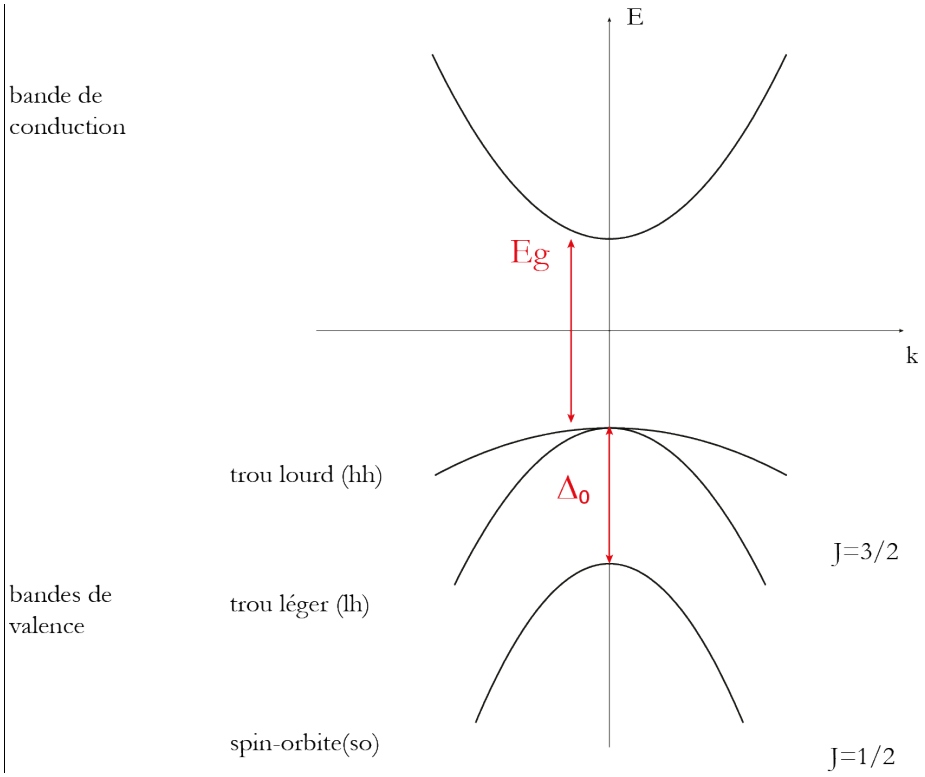


Figure 1-4 : Diagramme de bandes du CdSe massif. E_g est l'énergie de la bande interdite, Δ_0 est l'énergie de couplage spin-orbite (d'après [27]).

1.1.3.2. Régimes de confinement quantique

Une paire électron-trou peut être créée dans un cristal semi-conducteur lorsque celui-ci absorbe un photon d'énergie supérieure à la bande interdite. La cohésion de cette paire électron-trou, est assurée par l'interaction coulombienne entre les porteurs de charge de signes opposés. Lorsque les dimensions des cristaux de semi-conducteur sont réduites à quelques nanomètres, la paire électron-trou, aussi appelée exciton, est confinée dans le volume de la nanoparticule.

Plusieurs régimes de confinement sont déterminés en comparant une dimension caractéristique du nanocristal, a,avec le rayon de Bohr de l'exciton $a_{B,exc}$. Le rayon de Bohr caractérise la distance entre l'électron et le trou. Il traduit la portée de l'interaction coulombienne de la paire électron-trou et est défini par :

$$a_{B,exc} = \varepsilon \frac{m}{m^*} a_0$$

Avec ε la constante diélectrique du matériau, m la masse de l'électron libre, m^* la masse effective réduite de l'exciton et a_0 rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène.

Quand $a < a_{B,exc}$ le nanocristal est dans le régime de confinement fort.

Quand $a \sim a_{B,exc}$ le nanocristal est dans le régime de confinement faible.

Quand $a \gg a_{B,exc}$ le nanocristal se comporte comme le matériau massif.

Dans la suite, nous verrons différents modèles qui permettent d'expliquer le phénomène de confinement quantique.

1.1.3.3. Le puits quantique

1.1.3.3.1. Modèle du puits quantique infini

Un modèle simple de puits quantique permet de comprendre l'effet de confinement quantique. Ce modèle considère une particule (électron ou trou) de masse m dans un puits quantique plat de largeur a infiniment profond selon x, tel que

$$V = 0 \text{ si } 0 < x < a$$

$$V \to \infty \text{ si } x < 0 \text{ ou } x > a.$$

Les fonctions d'onde peuvent s'écrire $\Psi(x,y,z) = \varphi(x).\psi(y,z)$. La particule est libre de se déplacer dans les directions y et z, les fonctions d'ondes sont de la forme :

$$\psi(y,z) = \frac{1}{\sqrt{A}} e^{ikr}, \text{ avec } E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Dans la direction x, l'équation de Schrödinger dans ce système s'écrit :

$$H\,\varphi(x) = E\,\varphi(x) \text{ soit } \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}(x) + \frac{2m}{\hbar^2}\,(E - V(x))\,\varphi(x) = 0$$

Les ondes planes solutions s'écrivent $\varphi(x) = Ae^{ikx} + A'e^{-ikx}$. Les conditions aux limites imposées par le puits $\varphi(0) = \varphi(a) = 0$ impliquent que $A = A'$ et $\sin(kA) = 0$. Donc le vecteur d'onde k est discret et vaut $k_n = \frac{n\pi}{a}, n \in \mathbb{N}^*$.

Finalement les fonctions d'onde sont telles que $\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$ et leur énergie est quantifiée :

$$E_n = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}.$$

Les niveaux d'énergie dans un puits quantique sont discrets et leur énergie est proportionnelle à $1/a^2$. La densité d'état calculée dans un puits quantique à partir de ces niveaux d'énergie évolue en « marches » (figure 1-5 en haut à droite). L'absorption, qui reflète la densité d'état, évoluera donc elle aussi en marches dans ces structures à confinement 1D. A ces marches s'ajoutent des pics pour chaque transition qui sont liés à l'augmentation de la probabilité de former un exciton grâce à la stabilisation par l'interaction coulombienne entre les porteurs de charge [28]. La figure

1-5 représente aussi la densité d'états dans le cas où le confinement est bidimensionnel (nano-bâtonnets ou fils quantiques) et tridimensionnel (nanocristaux sphériques ou boîtes quantiques).

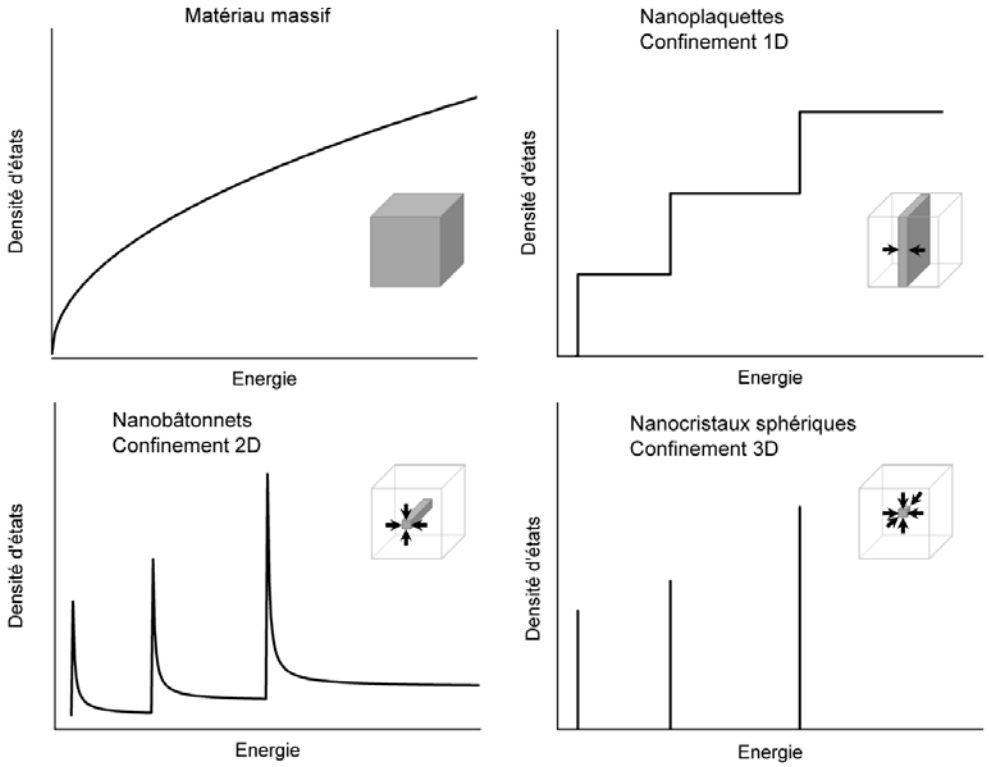


Figure 1-5 : Densités d'états dans le matériau massif et dans les nanocristaux, selon leur confinement 1D (puits quantique ou nanoplaquette), 2D (fil quantique ouu nano-bâtonnet) ou 3D (boîte quantique ou nanocristal sphérique).

1.1.3.3.2. Application aux nanocristaux

Pour appliquer le modèle d'une particule dans un puits quantique aux porteurs de charge dans les nanocristaux, des approximations sont nécessaires. D'abord, l'électron et le trou sont considérés comme deux particules avec des fonctions d'onde distinctes dans un régime de confinement fort et le potentiel d'interaction de Coulomb est donc traité comme une perturbation. Ensuite, l'approximation des masses effectives est utilisable si on considère que les nanocristaux sont grands devant le paramètre de maille du cristal, qui vaut 0,608 nm pour CdSe dans sa forme zinc blende. Cette approximation, qui permet de traiter de la même manière une particule dans un puits de potentiel et un électron ou un trou dans un matériau cristallin est appelée approximation de la fonction d'enveloppe. La résolution du problème en utilisant des fonctions d'onde combinaisons linéaires de fonctions de Bloch permet de déterminer l'énergie de confinement de l'exciton :

$$E = \frac{h^2}{8a^2}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right) - 1{,}8\,\frac{e^2}{\kappa a}$$

Cette expression montre la dépendance de l'énergie de confinement en $1/a^2$ au premier ordre et le traitement de l'interaction de Coulomb qui ajoute une composante en $1/a$.

1.1.3.4. Modèles plus élaborés

Bien que le modèle de la particule dans une boîte soit une bonne première approximation, il s'avère limité pour obtenir une description précise des nanocristaux. Une approche plus sophistiquée appelée méthode k.p consiste à considérer le terme d'énergie cinétique $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ comme une perturbation en k=0. Des calculs analytiques utilisant les modèles de Kane, Luttinger ou Pidgeon-Brown permettent de résoudre la non-parabolicité des bandes et les levées de dégénérescence [29], [30].

L'énergie de confinement peut être aussi calculée par la méthode de « tight-binding» dans laquelle les orbitales atomiques individuelles sont combinées linéairement [31]. Cette méthode nécessite l'introduction d'un grand nombre de variables et une grande puissance de calcul mais donne des résultats précis.

1.2. Propriétés optiques des nanocristaux

La dépendance de la structure électronique en fonction de la taille des nanocristaux se traduit par des transitions d'énergie spécifiques et des propriétés optiques particulières décrites dans la suite.

Les transitions obéissent à des règles de sélection sur le nombre quantique principal n, et orbital l telles que $\Delta n = 0$ et $\Delta l = 0$. Ces transitions sont mises en évidence en absorption.

1.2.1. Absorption des nanocristaux

L'absorption des nanocristaux est déterminée par la densité d'états, représentée dans la figure 1-5. Les spectres d'absorption de nanocristaux sphériques en solution représentés dans la figure 1-6 font ressortir la dépendance en taille de la largeur de la bande interdite ainsi que la discrétisation des niveaux d'énergie. Les différents pics observés sur chacun de ces spectres correspondent aux transitions entre les différents niveaux d'énergie avec la création d'une paire électron-trou. Leur largeur est fonction de la disparité en taille de l'échantillon ainsi que du couplage avec les phonons.

Les pics excitoniques évoluent vers les longueurs d'onde plus importantes à mesure que le nanocristal grandit car l'énergie de confinement diminue à mesure que le diamètre du nanocristal augmente, comme vu précédemment. En même temps, l'espacement entre les pics diminue. Ceci s'explique par le fait que les niveaux d'énergie se rapprochent quand le nombre d'atomes augmente.

Les nanocristaux présentent une forte absorption aux basses longueurs d'onde due au rapprochement des niveaux d'énergie loin des bords de bande. Cette propriété implique que les nanocristaux peuvent être excités à n'importe quelle énergie supérieure à l'énergie du premier pic excitonique.

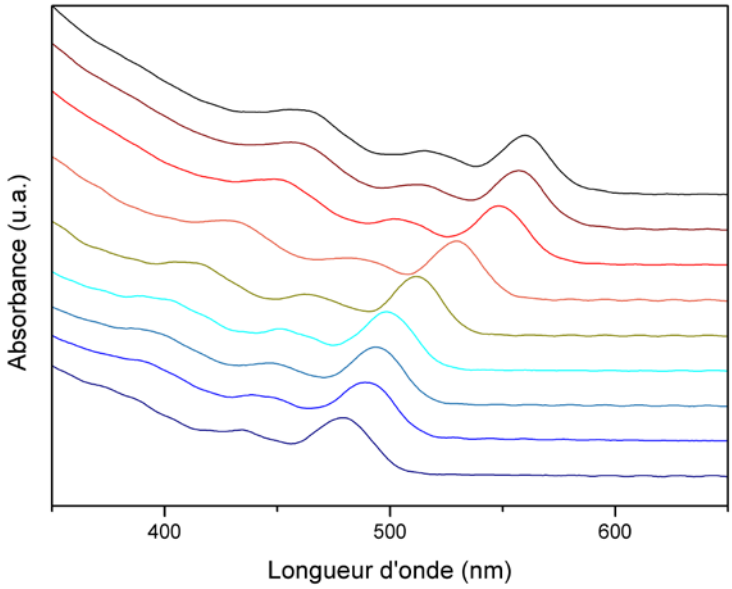


Figure 1-6 : Spectres d'absorbance de nanocristaux sphériques de CdSe de tailles croissantes réalisés à partir de prélèvements pendant une synthèse par la méthode "Cao" [32].

1.2.2. Emission de fluorescence

Quand un photon d'énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite est absorbé par le nanocristal, un exciton est créé, puis les porteurs de charges atteignent ensuite rapidement les bords des bandes de valence et de conduction par thermalisation. Les nanocristaux peuvent alors se désexciter et retourner à leur état fondamental de différentes manières, par désexcitation radiative ou non radiative.

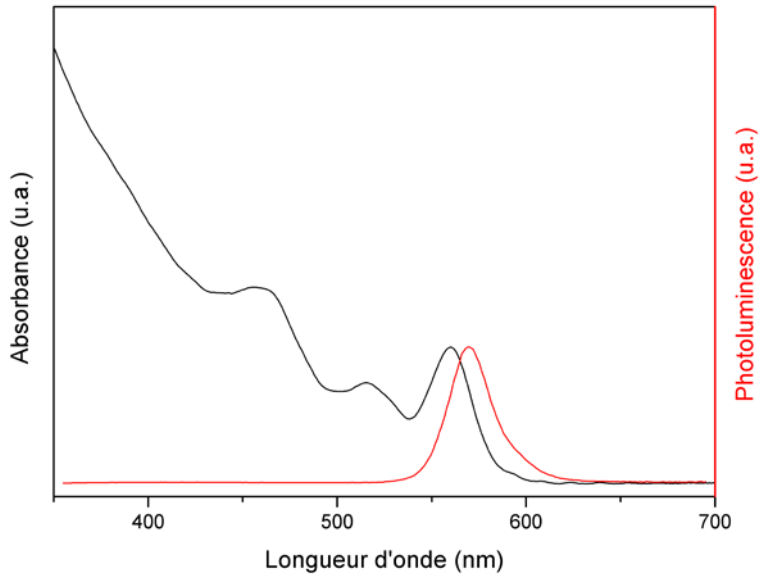


Figure 1-7 : Spectres d'absorption et de photoluminescence de nanocristaux sphériques synthétisés par méthode « Cao » [32]

La première manière est l'émission radiative d'un photon d'énergie correspondant aux bords de bandes. C'est le phénomène de fluorescence dont un spectre est représenté dans la figure 1-7. L'émission de fluorescence est caractérisée par un pic dont le maximum dépend de la taille des nanocristaux et dont la largeur à mi-hauteur est déterminée par la dispersité en taille de l'échantillon. Cette largeur est en effet réduite quand les nanocristaux sont observés individuellement [33]. Une largeur à mi-hauteur typique mesure 20 à 30 nm dans le cas d'une mesure d'ensemble de nanocristaux sphériques. On peut noter que pour ces nanocristaux sphériques, il existe un décalage d'une dizaine de nanomètres, appelé décalage de Stokes, entre le maximum du premier pic excitonique et le maximum du pic d'émission qui s'explique en regardant la structure fine des nanocristaux [34]. Ce décalage est absent dans les structures bidimensionnelles. Le deuxième type d'émission est une émission plus large dite de « deep trap ». Cette émission provient de défauts à la surface des nanocristaux qui sont à l'origine de nouveaux niveaux d'énergie intercalés entre la bande de valence et la bande de conduction. Elle est beaucoup plus large que l'émission des bords de bande et elle est généralement moins intense.

Les recombinaisons non radiatives de l'exciton peuvent avoir plusieurs origines et l'énergie sera alors principalement dispersée sous forme de chaleur. Les porteurs de charge peuvent être piégés dans des sites non-radiatifs comme des défauts de surface ou des liaisons pendantes. La paire électron-trou créée peut aussi transmettre son énergie à une troisième charge par effet Auger [25].

1.3. Synthèses des nanocristaux par voie colloïdale

1.3.1. Historique

Les premières études sur les nanocristaux ont été menées en parallèle par différentes équipes dans les années 1980. Le groupe d'Ekimov a mis en évidence la dépendance de l'énergie de la bande interdite en fonction de la taille de nanocristaux de CuCl, CdS et CdSe en réalisant des verres dopés par des semi-conducteurs [21], [35]. Les nanocristaux sont nucléés à haute température puis un recuit permet d'obtenir des nanocristaux de taille relativement homogène dans la matrice vitreuse. A cette même période, les équipes de Henglein et Grätzel ont synthétisé des nanocristaux de CdS et ZnS en milieu aqueux à partir de précurseurs tels que $Cd(ClO_4)_2$, $Cd(NO_3)_2$, Na_2S ou H_2S [36], [37], [38]. La théorie reliée à ces nanoparticules a été développée par Brus [39], [40], Ekimov [41] et Efros [42] à partir des années 80.

La première synthèse organométallique de nanocristaux de semi-conducteur de bonne qualité (homogénéité en taille) a été réalisée par Murray, Norris et Bawendi en 1993 sur des nanocristaux CdSe, CdS et CdTe [7]. La synthèse consiste à faire réagir du Me_2Cd (dimethyl cadmium) avec de la TOP-Se (sélénium dissout dans de la trioctylphosphine) dans de la TOPO (triooctylphosphine oxide) à chaud. Les nanocristaux obtenus sont de taille contrôlée avec une distribution en taille fine (écart-type inférieur à 5%). Cette synthèse a permis d'améliorer la compréhension des nanocristaux et de la discrétisation des niveaux d'énergie observée dans ces structures [27]. Cependant, le réactif de cadmium est pyrophorique et ne doit être manipulé qu'en boîte à gants.

Des synthèses utilisant des précurseurs de cadmium moins contraignants ont été développées par la suite. Les plus courants sont les carboxylates ou les phophonates de cadmium (oléate de cadmium, tétradecylphosphonate de cadmium…) [32], [43]. Les précurseurs de sélénium classiquement utilisés en synthèse sont le sélénium massif, dissout dans des phosphines [7], dans l'octadécène [44], [45], dans des amines [46] ou le SeO_2 [47]. Dans la plupart des synthèses, les solvants ont été changés pour passer à des solvants non coordinants tels que l'octadécène (ODE). Cela a permis d'avoir des populations de nanocristaux plus pures car la TOPO et la TOP présentent souvent des impûretés qui peuvent avoir des rôles non négligeables pendant les synthèses. Ainsi, les acides phosphoniques présents dans la TOP favorisent la formation de bâtonnets aux dépens des nanocristaux sphériques [17].

1.3.2. Mécanismes de formation des nanocristaux

Pour les systèmes les plus simples, la synthèse colloïdale peut être expliquée par la théorie de nucléation-croissance établie par LaMer et Dinegar en 1950 [48]. Cette théorie mise en place avec la synthèse de nanoparticules de soufre à partir d'ions thiosulfate met en jeu trois phases pendant la réaction qui dépendent de la concentration en monomères dans la solution : nucléation, croissance et mûrissement. Les différentes étapes lors de la synthèse de nanocristaux sont mises en évidence dans la figure 1-8 qui suit l'évolution de la concentration en monomères dans la solution au cours de la réaction.

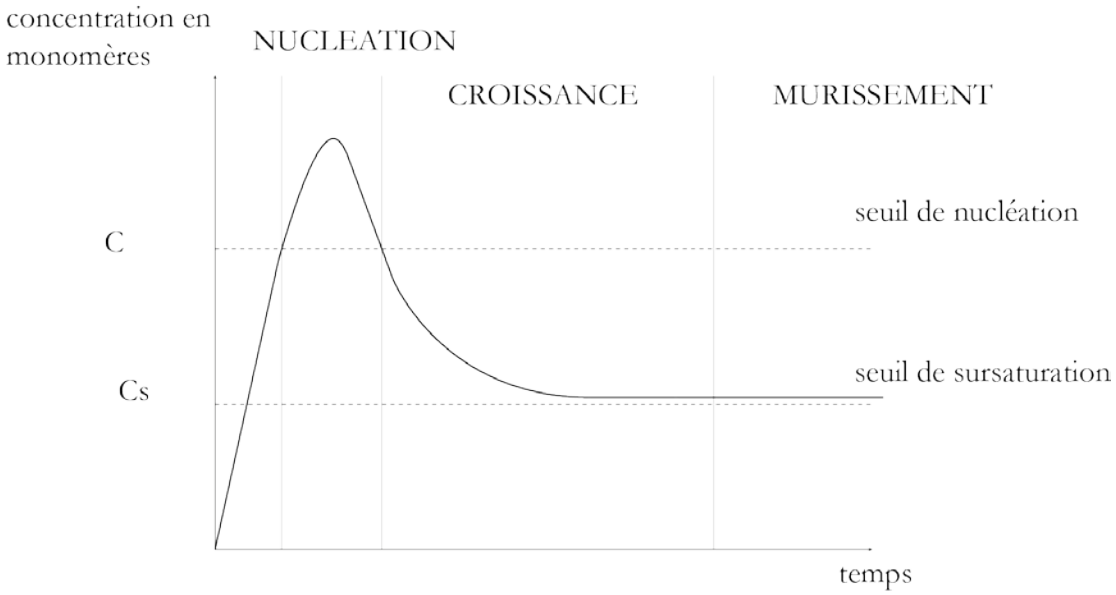


Figure 1-8 : Evolution de la concentration en monomères dans une solution pendant la nucléation et croissance de nanocristaux, d'après la théorie de LaMer et Dinegar [48].

1.3.2.1. Nucléation-croissance des nanocristaux

Quand la concentration en monomères augmente, la solution se sature en monomères jusqu'à atteindre un état métastable et une concentration critique à partir de laquelle il y a nucléation, c'est-à-dire formation de solide dans la solution. La nucléation est gouvernée par l'équilibre entre le gain d'énergie libre par unité de volume G_v entre le liquide et le nucléus (négatif car la phase solide est stable) et l'énergie nécessaire pour créer une interface solide-liquide (énergie de surface σ).

L'énergie libre lors de la nucléation s'écrit : $\Delta G = 4\pi\sigma r^2 + \frac{4\pi}{3} G_v r^3$.

Le rayon critique est obtenu pour $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ donc $r^* = -\frac{2\sigma}{G_v}$. Ce rayon critique r^* correspond au rayon minimal que les nuclei doivent atteindre pour devenir stables. Au-delà de ce rayon critique, la croissance des nuclei est favorable thermodynamiquement. Pour obtenir un échantillon homogène en taille, il est nécessaire de minimiser la durée de l'étape de nucléation pour arriver à un pic de nucléation. Ainsi, tous les germes sont formés en même temps et croissent de la même manière.

S'ensuit une phase pendant laquelle la concentration en monomères est intermédiaire entre le seuil de solubilité et le seuil de sursaturation. Il n'y a alors plus de nucléation de nouveaux cristaux et les cristaux existants croissent par diffusion.

Idéalement, la réaction est arrêtée quand la taille de particules souhaitée est obtenue et que ces particules sont en équilibre avec les précurseurs. Si la concentration en monomère n'évolue plus ou diminue, les particules peuvent entrer dans le régime de mûrissement d'Ostwald.

1.3.2.2. Mûrissement d'Ostwald

Le phénomène de mûrissement d'Ostwald apparaît quand la concentration en précurseurs diminue et qu'il n'y a plus d'équilibre entre les nanocristaux et les monomères. Ce phénomène est mis en jeu pour deux particules de diamètres différents dans une phase continue. La différence de pression entre ces deux particules provoque la dissolution de la plus petite particule au profit de la plus grosse. Transposé aux nanocristaux, le mûrissement provoque la croissance des plus gros objets aux dépens des plus petits [49].

1.3.3. Croissance de coques

A la fin de la synthèse, les nanocristaux sont entourés par des ligands organiques. Les ligands sont responsables de la stabilité colloïdale des nanoparticules et ils permettent aussi de passiver la surface et de cette manière d'éviter les pièges de surface qui sont à l'origine de recombinaisons non radiatives de l'exciton. Cette passivation est liée à un équilibre entre les ligands accrochés aux nanocristaux et aux ligands en solution. Quand les ligands se détachent, l'exciton peut se recombiner dans les pièges de surface et le rendement quantique de photoluminescence des nanocristaux diminue fortement. La croissance de coque d'un autre matériau de semi-conducteur sur les nanocristaux « cœurs » permet de résoudre ce problème ainsi que d'augmenter leur résistance à l'oxydation.

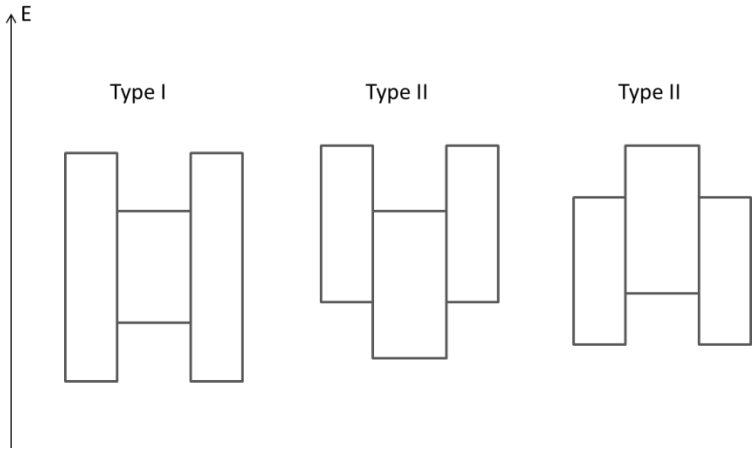


Figure 1-9 : Schéma des différents alignements de bandes entre le coeur et la coque. Type I : les deux porteurs de charge sont confinés dans le coeur. Type II : seul un des porteurs de charge est confiné dans le cœur, l'autre est délocalisé dans la coque.

La croissance de coque de semi-conducteur sur les nanocristaux a constitué une avancée majeure pour la synthèse et l'utilisation des nanocristaux [50]. La coque permet de créer une barrière

physique entre le cœur qui contient les porteurs de charge et l'environnement. Les propriétés optiques des nanocristaux sont alors moins sensibles à l'environnement, à la chimie de surface et à la photo-oxydation. La coque facilite l'utilisation des nanocristaux dans les applications basées sur leur émission de photoluminescence comme le marquage en imagerie ou les diodes électroluminescentes [51], [52]. Le matériau doit être choisi de telle sorte que la différence de paramètre de maille entre le cœur et la coque n'induise pas une pression trop importante pour ne pas créer de défauts et bloquer la croissance [53]. Le choix des matériaux du cœur et de la coque est fondamental pour les propriétés électroniques [54]. Selon la largeur de la bande interdite du cœur et de la coque et selon leur alignement relatif, les fonctions d'onde des porteurs de charge sont confinées différemment.

La structure est dite de type I quand les porteurs de charge sont confinés dans le cœur (figure 1-9, à gauche). C'est le cas notamment des nanocristaux de CdSe/ZnS. Les spectres d'absorption de ces nanocristaux sont légèrement décalés vers le rouge après croissance de la coque car la coque crée un puits de potentiel fini autour du cœur.

La structure est qualifiée de type II quand les deux porteurs de charge sont spatialement séparés, un dans le cœur et un dans la coque (figure 1-9, au milieu et à droite). Dans ce cas, la largeur de la bande interdite effective de l'hétérostructure est plus faible que celle du cœur seul. C'est pourquoi un décalage vers le rouge plus important est observé à la croissance de la coque.

Les matériaux cœur-coque utilisés dans le cadre de cette thèse sont des nanocristaux de CdSe/CdZnS et CdSe/CdS. Ils sont dits de « quasi-type II » car l'électron est confiné dans le cœur et le trou est légèrement délocalisé dans la coque.

1.3.4. Contrôle de la forme

Les premiers objets synthétisés par Murray en 1993 sont des nanocristaux sphériques [7]. Le développement de la synthèse colloïdale a permis de synthétiser des nanocristaux de morphologie contrôlée. La symétrie sphérique minimise la surface des nanocristaux par rapport à leur volume et elle est favorisée thermodynamiquement. Des matériaux de taille et forme variables peuvent être synthétisés en favorisant une croissance cinétique plutôt que thermodynamique. Deux paramètres clefs sont la nature des ligands et la quantité de monomères. D'abord, les ligands qui se lient aux nanocristaux ont des affinités différentes pour les différentes facettes des nanocristaux. En contrôlant la nature des ligands, il est possible de contrôler l'énergie des facettes et donc les directions de croissance favorisées et la morphologie des nano-objets [17]. Ensuite, une quantité de monomères importante permet de favoriser une croissance cinétique par rapport à une croissance thermodynamique.

En travaillant sur des synthèses de nanocristaux avec de la TOPO, qui contient de nombreuses impuretés, l'équipe d'Alivisatos a réussi en 2000 à isoler parmi ces impuretés celle responsable de la croissance de structures unidimensionnelles : un acide phosphonique. L'utilisation de ce ligand dans la synthèse de CdSe de structure wurtzite favorise la croissance selon l'axe $(000\bar{1})$ et l'acide phosphonique bloque ou limite la croissance des facettes latérales [17].

En 2003, la même équipe a synthétisé des tétrapodes de CdTe avec des cœurs zinc blende et des branches wurtzite [55], [56]. Les auteurs expliquent cette croissance anisotrope par l'utilisation de deux températures différentes pendant la nucléation et la croissance, ce qui permet de contrôler quelle structure va se former.

Le mécanisme de blocage de certaines facettes et le contrôle cinétique des réactions a été mis en œuvre pour la synthèse de diverses formes très bien maîtrisées de nanocristaux qui ont été résumées dans une revue en 2005 [57].

A partir de 2006, le panel des formes disponibles pour les chalcogénures de cadmium s'est étendu aux structures bidimensionnelles [18], [19]. Dans la suite de ce chapitre, nous verrons quelles sont les différentes stratégies qui sont mises en œuvre pour obtenir des matériaux 2D.

1.4. Nanostructures semi-conductrices bidimensionnelles

Les nanofeuillets sont des structures bidimensionnelles dont l'épaisseur est de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres et dont les dimensions latérales sont au moins un ou deux ordres de grandeur supérieurs. Elles sont tantôt appelées nanomembranes, nanofeuillets, nanoplaquettes, nanodisques ou nanorubans.

Dans cette partie, nous décrirons brièvement les différents modes de synthèse les plus utilisés pour fabriquer des nanofeuillets qui ont été l'objet de nombreuses revues récentes [6], [58], [59], [60], [61], [62], [63]. Nous verrons d'abord les techniques de fabrication dites « top-down ». Puis nous nous intéresserons aux matériaux fabriqués par synthèse colloïdale. Enfin, nous verrons quelques applications de ces matériaux bidimensionnels nanométriques.

1.4.1. Procédés de fabrication

1.4.1.1. Synthèse à partir du matériau massif

1.4.1.1.1. Exfoliation

L'exfoliation est la technique qui a permis de synthétiser les feuillets de graphène en 2004 [64]. La technique consiste à diminuer l'énergie entre les feuillets d'un matériau lamellaire pour pouvoir ensuite les séparer mécaniquement ou chimiquement. En phase liquide, l'exfoliation peut se faire par un traitement aux ultrasons du matériau massif qui a été dispersé dans un bon solvant. C'est la cas de la fabrication de nanofeuillets de MoS_2 et de BN notamment [65]. Selon la force des interactions entre les feuillets, une intercalation d'ions permet de faciliter la séparation des feuillets entre eux. L'intercalation d'ions lithium dans des matériaux massifs (MoS_2 et WS_2) suivie par un traitement aux ultrasons permet de former des nanofeuillets dont l'épaisseur correspond à une seule monocouche cristalline [66]. Quand les forces de liaison entre les feuillets sont plus importantes, des ions plus gros sont utilisés ; par exemple l'hydroxyde de tetrabutylammonium permet d'exfolier des feuillets d'oxyde de titane [67]. Cette méthode donne

accès à une grande quantité de matériau. Cependant, leur forme et leurs dimensions sont liées au matériau massif initial et ne peuvent pas être contrôlées.

1.4.1.1.2. Utilisation de couches sacrificielles

Une autre technique consiste à faire croître des films de semi-conducteur sur des substrats qui peuvent être éliminés par traitement chimique. Ainsi, des nanomembranes de GaAs ou de silicium sont libérées de leur substrat (AlGaAs et SiO_2 respectivement) par dissolution par de l'acide fluorhydrique [6]. Cette méthode s'avère coûteuse si les films sont déposés par épitaxie mais elle présente l'avantage de pouvoir tirer parti des techniques développées sur les puits quantiques dans le cadre de l'épitaxie par jet moléculaire.

1.4.1.2. Synthèse colloïdale de nanofeuillets

La synthèse colloïdale des nanofeuillets met en jeu diverses stratégies pour arriver à orienter la croissance de matériaux dans un plan, en présence de ligands ou surfactants.

De la même manière que pour la formation des bâtonnets de CdSe [17], les ligands peuvent s'adsorber préférentiellement sur certaines facettes cristallines du matériau et bloquer la croissance dans certaines directions pour former des matériaux bidimensionnels. Cette méthode est appliquée avec succès à la synthèse de nanoplaquettes de métaux ou d'oxydes [68], [69]. Elle est aussi utilisée pour fabriquer des nanodisques de Cu_2S en présence de dodecanethiol [70].

Dans les semi-conducteurs, des nanoplaquettes de In_2S_3 ont été synthétisées par réaction de $InCl_3$ avec du soufre élémentaire dans l'oleylamine, qui joue le rôle de solvant et de ligand [71]. Les objets formés mesurent 0,76 nm d'épaisseur pour quelques dizaines de nanomètres de long. Ils présentent des pics excitoniques caractéristiques de l'épaisseur du matériau, qui sont similaires pour les différentes extensions latérales obtenues, ce qui laisse supposer que seule l'épaisseur joue un rôle dans le confinement dans ces matériaux.

L'équipe de Schaak a réalisé des nanofeuillets de GeS et GeSe par synthèse monotope (« one-pot ») en mélangeant un sel de germanium, de l'oleylamine, de l'hexamethyldisilazane, de l'acide oléique et du dodécanethiol (GeS) ou de la TOP-Se (GeSe) [72]. Les nanofeuillets mesurent 0,5 à 5 μm de dimensions latérales et quelques nanomètres d'épaisseur. Cette même équipe a développé des synthèses de nanofeuillets de SnSe par des procédés similaires et a expliqué le mécanisme de formation de ces matériaux [73]. Les nanoparticules de SnSe nucléées coalescent pour former des feuillets de SnSe de faible épaisseur, puis la croissance dans l'épaisseur se fait par attachement orienté des nanoparticules de SnSe. Alors que les dimensions latérales sont autour de 500x500 nm et toujours identiques, l'épaisseur des nanofeuillets peut être contrôlée de 10 à 40 nm, par la quantité de précurseurs. Des nanofeuillets de SnS ont été synthétisés par une méthode semblable [74].

Enfin, des feuillets de ZnSe de structure zinc blende ont été fabriqués à partir de l'exfoliation de (Zn_2Se_2)(propylamine) puis du retrait de la propylamine par chauffage [75].

Nous détaillerons dans la suite trois mécanismes de synthèse de nanofeuillets qui ont été mis en évidence par des analyses structurales au cours de leur croissance.

1.4.1.2.1. Utilisation de précurseurs lamellaires

Les synthèses de nanostructures 2D peuvent tirer profit de la structure lamellaire des précurseurs ou bien passer par des intermédiaires lamellaires. Cette technique a été mise en œuvre pour réaliser de nombreux chalcogénures de métaux à partir du complexe métal-amine primaire.

Des feuillets de ZnS sont synthétisés à partir d'un intermédiaire de ZnS(ethylenediamine)$_{0.5}$ qui est chauffé pour éliminer les amines et séparer les feuillets de ZnS de quelques centaines de nanomètres [76]. Cette technique permet également la synthèse de feuillets de ZnS dopés au manganèse [77].

Cette procédure est la première à avoir permis la synthèse de nanoplaquettes de CdSe par Hyeon en 2006 [18]. Une structure lamellaire, représentée schématiquement dans la figure 1-10, est formée en mélangeant du chlorure de cadmium avec une amine. Cette structure est mise en présence de sélénium et chauffée à 100°C pendant 24h. Les objets obtenus sont des nanoplaquettes de CdSe empilées, de structure wurtzite qui présentent des pics excitoniques en absorption et en émission très fins, dont la largeur à mi-hauteur est inférieure à 50 meV. Afin de les isoler les unes des autres, un mélange de deux amines de tailles différentes (octylamine et oleylamine) est utilisé pour fabriquer l'empilement qui se casse alors plus facilement par traitement aux ultrasons pour obtenir des nanoplaquettes séparées [78]. Des objets similaires ont été décrits par l'équipe de Buhro en utilisant de l'acétate de cadmium et de la sélénourée dans l'octylamine [79], [80].

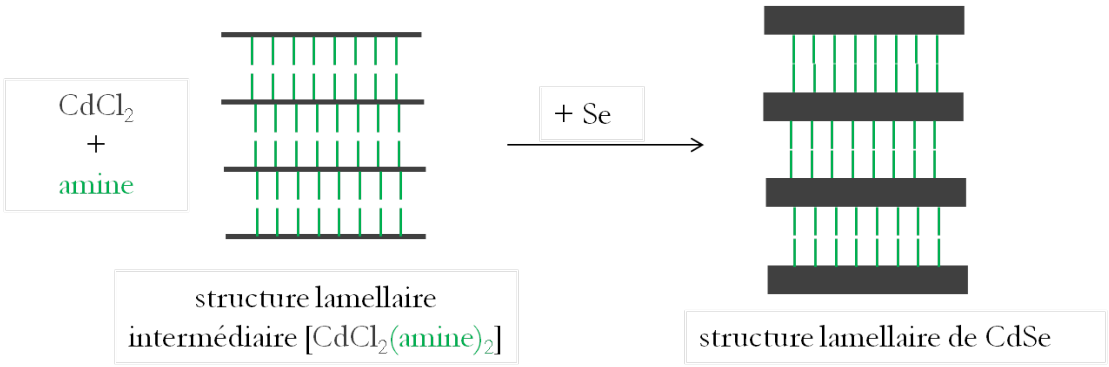


Figure 1-10 : Représentation schématique de la formation de nanorubans de CdSe par passage par un intermédiaire lamellaire (« templating »). D'après [78].

1.4.1.2.2. Attachement orienté

Les nanofeuillets peuvent être synthétisés par attachement orienté de blocs élémentaires. L'équipe de Weller a réalisé des feuillets de PbS de plusieurs centaines de nanomètres de long et quelques nanomètres d'épaisseur [81]. L'introduction de solvants chlorés dans une synthèse de nanocristaux de PbS permet de former dans un premier temps des particules d'environ 3 nm de diamètre qui présentent les facettes réactives {110}. Grâce à l'assemblage vertical des molécules

d'acide oléique sur les facettes {100}, les nanocristaux de PbS s'attachent pour former des feuillets.



Figure 1-11 : Attachement orienté de blocs élémentaires pour former une structure bidimensionnelle.

1.4.1.2.3. Croissance continue

Un autre mécanisme de croissance des nanoplaquettes met en jeu la croissance continue des structures bidimensionnelles. Dans ce cas, ce sont les monomères ou les précurseurs des feuillets qui viennent s'attacher sélectivement à certaines facettes pour étendre le matériau en deux dimensions. Ce mécanisme présente l'intérêt de pouvoir contrôler la taille des nano-feuillets formés. Des nanoplaquettes de CdSe de structure zinc blende ont été synthétisées de cette manière en 2008 [19]. Depuis, les synthèses se sont étendues aux nanoplaquettes de CdS et CdTe [82], [83], [84]. Les synthèses colloïdales de nanoplaquettes de CdSe, CdS et CdTe permettent d'avoir des populations de plaquettes d'épaisseurs contrôlées qui ne diffèrent que d'une monocouche atomique. Comme les nanorubans de CdSe wurtzite, elles ont une très grande finesse en émission, jusqu'à 7 nm.

Les différentes synthèses qui ont été développées au laboratoire [16] et utilisées dans le cadre de cette thèse seront décrites dans le chapitre 2.

1.4.2. Propriétés et applications potentielles des nanoplaquettes

Les nanofeuillets colloïdaux permettent l'étude fondamentale des propriétés de confinement quantique dans une dimension, ce qui peut amener à des propriétés et des applications nouvelles et inattendues, comme pour le graphène [85].

Les nanofeuillets synthétisés en solution ont une structure bidimensionnelle similaire à celle des puits quantiques fabriqués par les méthodes physiques classiquement utilisées dans l'industrie des semi-conducteurs. Les techniques de synthèse en solution sont relativement faciles à mettre en œuvre et ne nécessitent pas de vide poussé ou de températures très élevées, ce qui réduirait le coût de fabrication des dispositifs utilisant des nanofeuillets. Contrairement aux films fins réalisés par les méthodes d'épitaxie par jet moléculaire ou de déposition par bain chimique, les nanofeuillets peuvent être isolés et ne sont pas nécessairement couplés à un substrat, ce qui permet de les transférer sur le substrat choisi selon l'application. Cela permettrait de réaliser des hétérostructures avec des matériaux variés. Leurs applications potentielles sont celles des films

fins de matériaux semi-conducteurs utilisés actuellement dans l'industrie des semi-conducteurs. Ces feuillets d'épaisseur nanométrique pourraient participer à la miniaturisation des composants électroniques.

Par ailleurs, les nanofeuillets possèdent les propriétés opto-électroniques des nanocristaux s'ils sont suffisamment fins. Dans ce cas, le phénomène de confinement quantique de l'exciton n'apparaît que dans une dimension, leur épaisseur. Ils présentent l'avantage d'être plus aisément manipulables que les nanocristaux sphériques. Dans le cadre des films de nanocristaux, l'anisotropie pourrait faciliter le transport des charges à travers les films. La finesse spectrale des nanoplaquettes a été mise à profit pour fabriquer des diodes électroluminescentes [86].

Enfin, la surface entière des nanoplaquettes est accessible et les traitements de surface développés sur les nanocristaux sphériques peuvent être appliqués aux solutions de nanoplaquettes (échanges de ligands, passage dans l'eau…).

1.4.2.1. Assemblages

Les assemblages de nanocristaux sont très recherchés pour leurs propriétés d'ensemble mais aussi pour former des films très réguliers. Alors que l'auto-assemblage des nanocristaux sphériques nécessite des objets de forme, taille et facettes exposées très contrôlées, les nanoplaquettes offrent directement ce cadre. La structure bidimensionnelle des nanoplaquettes leur permet de former des auto-assemblages assez facilement en s'alignant face à face le long de leurs grandes facettes, qui présentent une grande affinité entre elles. L'observation au microscope électronique en transmission des nanoplaquettes montre qu'elles s'alignent souvent de manière régulière comme c'est le cas pour les nanoplaquettes de In_2S_3 [71], Cu_2S [87]ou de CdSe [88]. Les assemblages peuvent être sous forme de colonnes ou de films fins selon les conditions.

1.4.2.2. Propriétés opto-électroniques des nanofeuillets

Les nanofeuillets colloïdaux présentent les caractéristiques de confinement quantique des nanocristaux, selon une seule dimension. Les nanoplaquettes possèdent des rendements quantiques de photoluminescence élevés, de 30 à 50% pour CdSe zinc blende et wurtzite. Ceci est dû au faible nombre de défauts présents à leur surface. L'épaisseur homogène entre les nanoplaquettes d'une même synthèse permet d'obtenir des objets avec un pic de fluorescence très fin (de l'ordre de l'énergie thermique), car tous les objets possèdent exactement la même épaisseur. Des hétérostructures peuvent être formées par croissance sélective sur certaines facettes. Dans le cas de nanorubans de CdSe de structure wurtzite, la croissance de particules d'or se fait sélectivement sur les bords des nanorubans et pas sur les grandes facettes [79].

Les nanoplaquettes ont été dopées de la même manière que les nanocristaux sphériques. Le dopage au manganèse de nanorubans de CdSe a été réalisé par l'équipe de Hyeon en ajoutant du chlorure de manganèse lors de la préparation d'un complexe lamellaire de chlorure de cadmium et d'amine primaire [89]. Le couplage Zeeman très important observé rend ces objets intéressant pour la spintronique.

Les nanofeuillets de PbS synthétisés par attachement orienté ont été utilisés pour fabriquer des transistors à effet de champ sur plaquettes uniques [90]. Après la synthèse, les nanofeuillets sont

déposés sur un substrat de silicium puis des électrodes en or et titane sont déposées par lithographie électronique pour terminer la configuration du transistor. Les mesures effectuées sur ces transistors montrent que la structure est de type p et le photo-courant mesuré est élevé.

Chapitre 2

Nanoplaquettes de CdSe : synthèses et propriétés

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la forme des nanocristaux pouvait être contrôlée par les paramètres de synthèse afin d'obtenir des matériaux sphériques [7], unidimensionnels [17] ou bidimensionnels [18], [19] (figure 2-1). Dans ce chapitre, nous nous intéressons plus particulièrement aux nanoplaquettes de chalcogénure de cadmium de structure zinc blende.

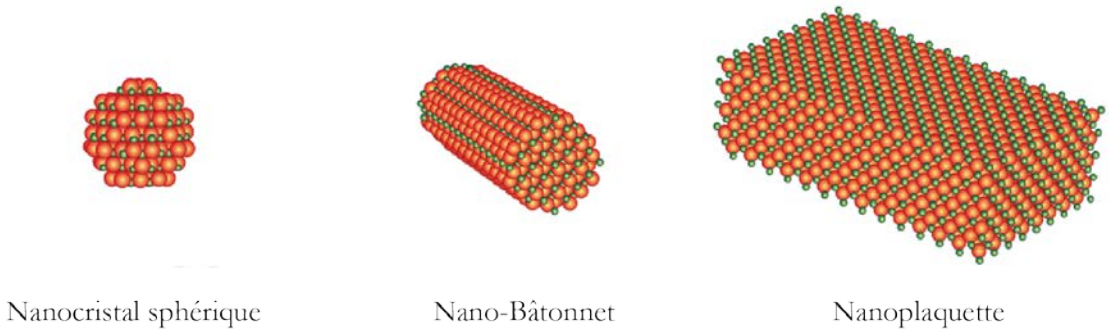


Figure 2-1 : Représentation schématique des trois types de confinement possibles dans les nanocristaux de CdSe : nanocristaux sphériques, nano-bâtonnets et nanoplaquettes [16].

La première partie sera consacrée à la description de la structure et des propriétés des nanoplaquettes de CdSe. Dans une deuxième partie, les protocoles de synthèse qui ont été utilisés et étudiés pour obtenir des nanoplaquettes de différentes épaisseurs seront détaillés ainsi que le mécanisme proposé pour expliquer la croissance de ces structures 2D.

Les premières études sur les nanoplaquettes de CdSe, CdS et CdTe ont été réalisées par Sandrine Ithurria [16]. En même temps, l'équipe de Yu a décrit des objets qui possèdent les mêmes caractéristiques que les nanoplaquettes comme étant des « magic-size clusters » de CdSe [91], [92]. Par la suite, l'équipe de Peng a travaillé plus en détail sur les conditions de synthèse de CdSe

[93] et de CdS [83]. Mickael Tessier s'est intéressé à la synthèse et aux propriétés optiques des nanoplaquettes [94].

Différentes populations de nanoplaquettes peuvent être synthétisées. Elles diffèrent par leur épaisseur, déterminée par un nombre entier de monocouches atomiques. Une monocouche est définie comme un demi-paramètre de maille ou l'espacement entre deux plans de cadmium, soit 0,304 nm pour CdSe, 0,291 nm pour CdS et 0,324 nm pour CdTe. La position des pics excitoniques caractérisent les différentes épaisseurs. Dans le cas du CdSe, les nanoplaquettes peuvent posséder 2, 3, 4, 5 ou 6 monocouches. Dans la suite, nous appellerons les différentes populations de nanoplaquettes par la longueur d'onde de leur premier pic en absorption : NPLs 393, NPLs 462, NPLs 513, NPLs 553 et NPLs 576. Nous nous intéresserons en particulier aux populations de NPLs 462 (3 monocouches), de NPLs 513 (4 monocouches) et de NPLs 553 (5 monocouches).

2.1. Propriétés optiques des nanoplaquettes

Les nanoplaquettes sont des structures colloïdales dans lesquelles la croissance se fait uniquement suivant deux dimensions. La troisième dimension, l'épaisseur, est maintenue constante pendant toute la croissance. Si les dimensions latérales sont très supérieures au rayon de Bohr, alors le confinement est purement unidimensionnel.

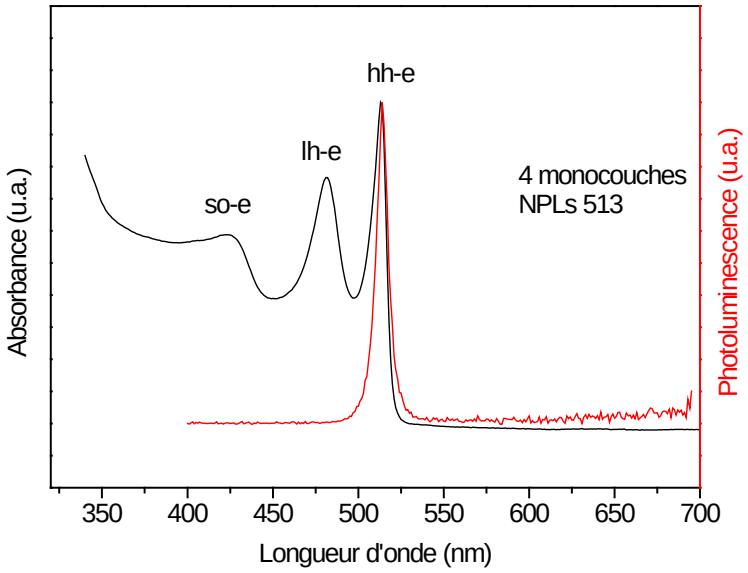


Figure 2-2 : Spectres d'absorption et d'émission de nanoplaquettes de 4 monocouches. Trois transitions sont observées en absorption : la transition trou lourd-électron, trou léger-électron et bande de couplage spin-orbite.

Les spectres d'absorption et d'émission de fluorescence de nanoplaquettes émettant à 513 nm sont représentés en figure 2-2. Le spectre d'absorption fait ressortir trois pics excitoniques. Ils ont été identifiés aux différentes transitions entre les niveaux d'énergie décrits dans le chapitre 1. Les deux premiers maxima en absorption (à 513 nm et 482 nm) correspondent aux transitions trou lourd-électron et trou léger-électron, le troisième à la transition spin-orbite.

Contrairement aux nanocristaux sphériques, il n'y a pas de décalage continu vers les grandes longueurs d'onde à mesure que les nanoplaquettes croissent car l'exciton est confiné suivant une seule dimension, l'épaisseur, qui ne varie pas pendant la synthèse. Toutefois, si les nanoplaquettes ont des dimensions latérales de l'ordre du rayon de Bohr ou inférieure à celui-ci, alors le confinement peut être 2D ou 3D. Une caractéristique notable par rapport aux objets sphériques est la finesse des pics. La largeur à mi-hauteur du pic de fluorescence est de l'ordre de 7 nm. Cette finesse suggère qu'il n'y a pas d'élargissement causé par une dispersité en taille dans l'épaisseur : toutes les nanoplaquettes de cet échantillon ont une épaisseur exactement identique. Une autre caractéristique spécifique aux nanoplaquettes est l'absence de décalage de Stokes entre le premier pic excitonique et le pic d'émission, qui est s'explique par l'écartement entre les niveaux d'énergie dans le cas des nanostructures anisotropes.

Enfin, le temps de vie de fluorescence des nanoplaquettes est court (de l'ordre de la centaine de picosecondes à 20K [94]) comparé à celui des nanocristaux sphériques (de l'ordre de la dizaine de nanosecondes à 20K [33]). Cela suggère que l'énergie de liaison de l'exciton dans les nanoplaquettes est plus importante que dans les nanocristaux sphériques. De plus, la morphologie des nanoplaquettes leur confère une section efficace d'absorption un ordre de grandeur supérieure à celle des nanocristaux sphériques [95].

2.2. Propriétés morphologiques

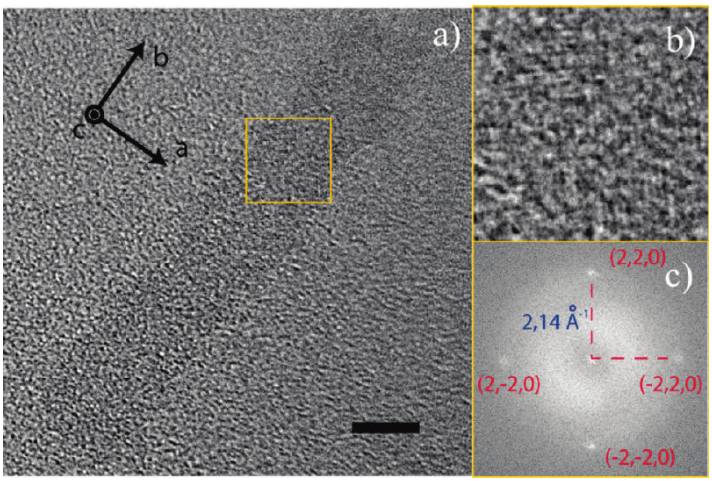


Figure 2-3 : Nanoplaquette de CdSe de 4 monocouches. a) et b) Image de MET et MET-HR, c) FFT de l'image en haute résolution. La structure cubique est confirmée par la FFT. Les axes de la nanoplaquette

sont identifiés comme étant perpendiculaires aux facettes du nanocristal. Barre d'échelle : 5 nm. Images tirées de [16].

L'identification de la structure zinc blende se fait par diffraction des rayons X. La diffraction des électrons au MET confirme cette structure et permet d'assigner les axes cristallins aux facettes de la nanoplaquette, comme représenté sur la figure 2-3. Ainsi, pour une nanoplaquette de 4 monocouches, les facettes sont dans la direction $\langle 100 \rangle$. En prenant l'axe $\vec{c}$ (ou $[001]$), selon l'épaisseur de la nanoplaquette, les axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$ sont dans le plan des grandes facettes et perpendiculaires aux petites facettes.

Ces nanoplaquettes sont donc constituées d'empilement de plans cadmium et sélénium. Leurs surfaces sont entièrement constituées d'atomes de cadmium et sont alors bien passivées par les ligands carboxylates, $RCOO^-$, comme le schématise la figure 2-4.

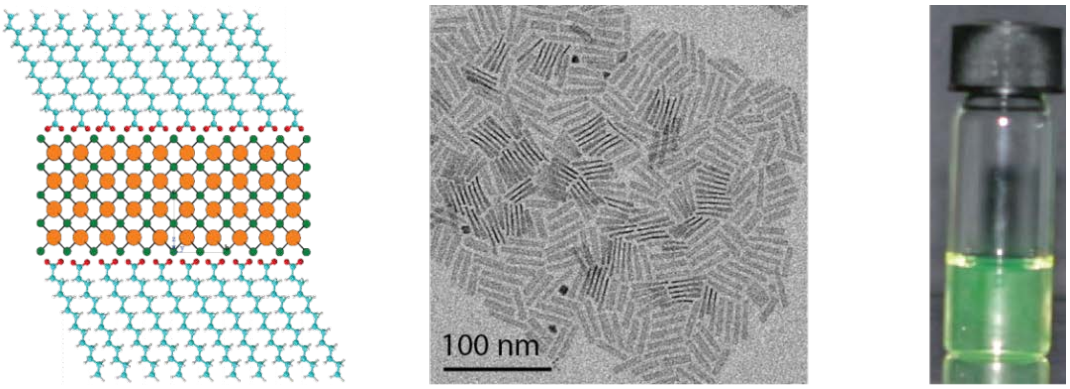


Figure 2-4: Nanoplaquettes de CdSe 4 monocouches (émission 513 nm): représentation schématique d'une nanoplaquette dans la tranche avec ses ligands carboxylates, image de MET et photographie de la solution de nanoplaquettes sous lampe UV.

L'image de MET des nanoplaquettes de 4 monocouches (figure 2-4) montre des nanoplaquettes allongées, posées tantôt à plat tantôt sur la tranche. Dans ce cas, elles ont tendance à s'empiler les unes sur les autres pour former des nano-échelles.

2.3. Différentes populations de nanoplaquettes

Un point commun à toutes les synthèses de nanoplaquettes de chalcogénure de cadmium de structure zinc blende effectuées aujourd'hui est la présence d'une chaîne carboxylate courte (acétate) et d'une chaîne carboxylate longue (octanoate, myristate ou oléate par exemple). Trois types de synthèses ont été développés au laboratoire : en méthode « one-pot » où tous les précurseurs sont introduits dans un ballon puis chauffés, par injection du précurseur anionique et par introduction de la chaîne courte. Les synthèses de nanoplaquettes de 3, 4 et 5 monocouches

sont décrites ici. Les nanoplaquettes de 2 monocouches, qui ont donc une épaisseur d'un paramètre de maille, sont souvent très agrégées et nous ne les avons pas utilisées dans le cadre de ce projet.

2.3.1. Nanoplaquettes de CdSe de 3 monocouches émettant à 462 nm

Dans le cas où la chaîne courte est présente dans le ballon au début de la réaction, la synthèse engendre toujours des nanoplaquettes de 3 monocouches. Un protocole de synthèse classique consiste à faire dégazer sous vide à chaud de l'acétate de cadmium avec de l'acide oléique, puis à injecter de la TOP-Se (voir protocole en annexe). Les objets sont caractérisés par spectroscopie d'absorption et d'émission ainsi qu'en MET (figure 2-5). Deux pics d'absorption à 462 nm et 435 nm sont attribués aux transitions trou lourd-électron et trou léger-électron. Les nanoplaquettes possèdent une monocouche de moins que celles présentées précédemment dans le paragraphe 2.1. L'énergie de confinement y est donc plus forte, c'est pourquoi le maximum du premier pic d'absorption est décalé vers les hautes énergies.

Les images de MET montrent que les NPLs 462 sont plus étendues que les NPLs 513 (figure 2-5). Elles mesurent plusieurs dizaines de nanomètres et elles semblent plus flexibles sur les images, avec la formation de structures courbées.

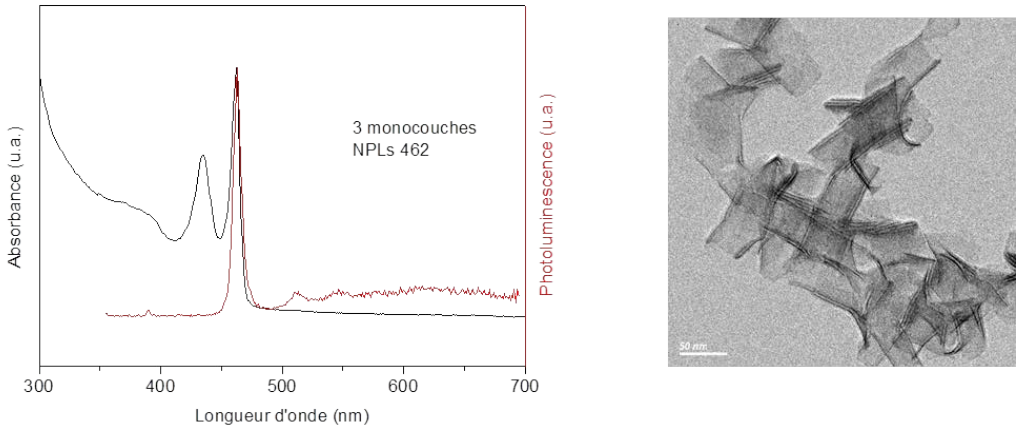


Figure 2-5 : Spectres d'absorption et d'émission de fluorescence de nanoplaquettes de la population de 3 monocouches (NPLs 462) et image de MET.

2.3.2. Nanoplaquettes de CdSe de 4 monocouches émettant à 513 nm

Alors que les nanoplaquettes de 3 monocouches d'épaisseur peuvent se former directement en solution en présence de tous les précurseurs, la synthèse des populations plus épaisses nécessite de séparer la nucléation de nanocristaux sphériques de la croissance bidimensionnelle. En effet, pour obtenir des nanoplaquettes de 4 et 5 monocouches, il faut d'abord induire la croissance de germes suffisamment gros en utilisant une chaîne carboxylate longue seulement, puis introduire

ensuite le sel d'acétate qui permet la formation des nanoplaquettes. Les deux populations les plus épaisses sont recherchées pour les applications optiques car leurs pics d'émission à 513 nm et 553 nm respectivement se situent dans la gamme de longueur d'onde dans laquelle notre œil est le plus sensible (entre 510 et 610 nm environ).

La technique pour obtenir les NPLs 513 (voir le protocole en annexe) utilise une synthèse de nanocristaux sphériques « one-pot » par la synthèse « Cao » [32]. Au cours de la croissance des nanocristaux, le précurseur d'acétate est introduit sous forme solide dans le mélange réactionnel et il induit la croissance des nanoplaquettes. Les nanocristaux se différencient donc en nanoplaquettes grâce à la chaîne courte. Cependant, cette synthèse produit toujours des nanocristaux sphériques en quantité importante, en plus des nanoplaquettes. Les deux populations peuvent être séparées par précipitation sélective en utilisant de l'hexane et de l'éthanol. Au cours de cette étape de lavage, les nanoplaquettes précipitent plus rapidement en présence de solvant polaire alors que les nanocristaux sphériques restent stables. Cependant, un problème de ces synthèses est que le rapport entre nanocristaux sphériques et nanoplaquettes peut beaucoup varier d'une synthèse à l'autre.

Dans le cadre du projet sur l'extension latérale des nanoplaquettes, nous avons cherché à obtenir une synthèse de nanoplaquettes de 4 monocouches reproductible pour obtenir en grande quantité des cœurs de nanoplaquettes similaires avant l'injection de précurseurs pour les faire croître latéralement. La synthèse décrite précédemment permet d'obtenir cette population ainsi qu'une proportion importante de nanocristaux sphériques. Par ailleurs, cette nucléation secondaire provoque une agrégation des nanoplaquettes à cause des précipitations sélectives successives nécessaires pour les purifier. En effet, les lavages à l'éthanol ont pour effet d'arracher les ligands des NPLs qui sont moins stables en solution et s'agrègent.

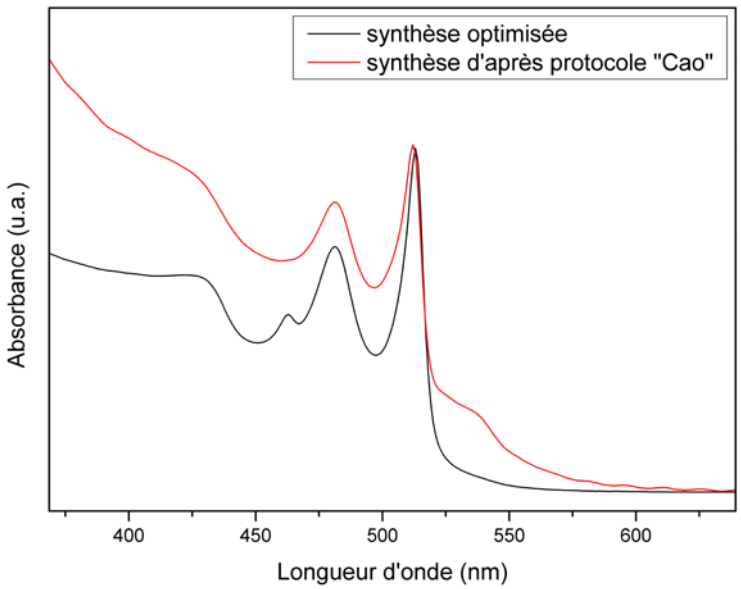


Figure 2-6 : Spectres d'absorption des bruts réactionnels en fin de synthèse pour des nanoplaquettes synthétisées avec les proportions d'une synthèse « Cao » et avec les proportions proposées pour minimiser la nucléation de nanocristaux sphériques.

Nous avons travaillé sur une synthèse pour minimiser cette nucléation secondaire. La synthèse type « Cao » met en jeu un excès de cadmium important par rapport au sélénium (2:1) et nous avons cherché à voir si l'utilisation de rapports cadmium/sélénium plus proches des rapports réels dans les nanoplaquettes permettait de synthétiser des nanoplaquettes en plus grande quantité, tout en minimisant la consommation de myristate de cadmium qui nécessite une préparation préalable et qui est le réactif le plus coûteux de la synthèse.

En changeant simplement ces rapports pour introduire le cadmium et le sélénium en quantité presque stœchiométrique, nous avons obtenu une synthèse qui permet de minimiser la quantité de particules sphériques. Les spectres d'absorption des bruts réactionnels pour les deux protocoles sont représentés dans la figure 2-6. La nucléation de nanocristaux sphériques est visible par le pic d'absorption autour de 540 nm qui n'apparait pas dans la synthèse optimisée. Cependant, cette dernière synthèse produit des nanoplaquettes de 4 monocouches mais aussi des nanoplaquettes de 3 monocouches en plus faible quantité repérées par leur premier pic excitonique à 462 nm. Contrairement aux nanocristaux sphériques, les NPLs de 3 monocouches, qui sont toujours plus étendues que les nanoplaquettes de 4 monocouches, ont une moins bonne stabilité colloïdale et elles sont aisément séparées par simple centrifugation dans l'hexane. Cette synthèse permet ainsi d'obtenir des nanoplaquettes de 4 monocouches pures en plus grande quantité avec un minimum de lavages.

2.3.3. Nanoplaquettes de CdSe de 5 monocouches émettant à 553 nm

La technique pour synthétiser les nanoplaquettes de 5 monocouches est similaire à celle utilisée pour les nanoplaquettes de 4 monocouches mais les nanocristaux nucléés lors de la première étape doivent être plus gros. Au lieu d'utiliser une synthèse « one-pot », le précurseur de sélénium est introduit à chaud dans le milieu qui contient déjà le précurseur de cadmium. Cette nucléation à chaud engendre des nanoparticules plus grosses sur lesquelles le sel d'acétate est introduit de la même manière que précédemment.

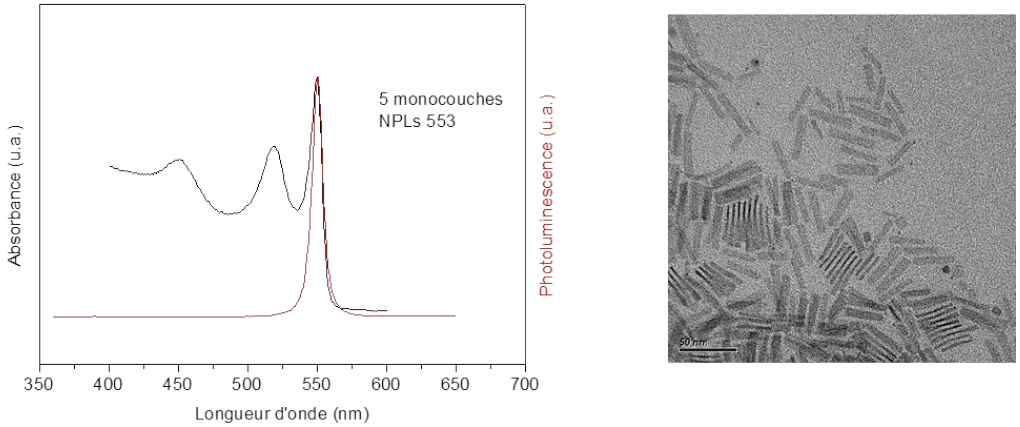


Figure 2-7 : Spectres d'absorption et d'émission de fluorescence de NPLs 553 (5 monocouches) et image de MET.

Les nanoplaquettes de 5 monocouches, plus épaisses, ont une énergie de confinement plus faible que les nanoplaquettes de 4 monocouches. L'émission de fluorescence se fait à 553 nm. L'image de MET de la figure 2-7 montre que ces nanoplaquettes ont des formes étendues, de l'ordre de 30*10 nm.

2.4. Mécanismes de synthèse

2.4.1. Mode de croissance

Comme nous l'avons vu dans les protocoles de synthèse, la nucléation de nanoplaquettes nécessite toujours la présence de deux chaînes carboxylates de longueurs différentes. Le mécanisme de formation des nanoplaquettes proposé est schématisé dans la figure 2-8, d'après les observations de synthèse [16].

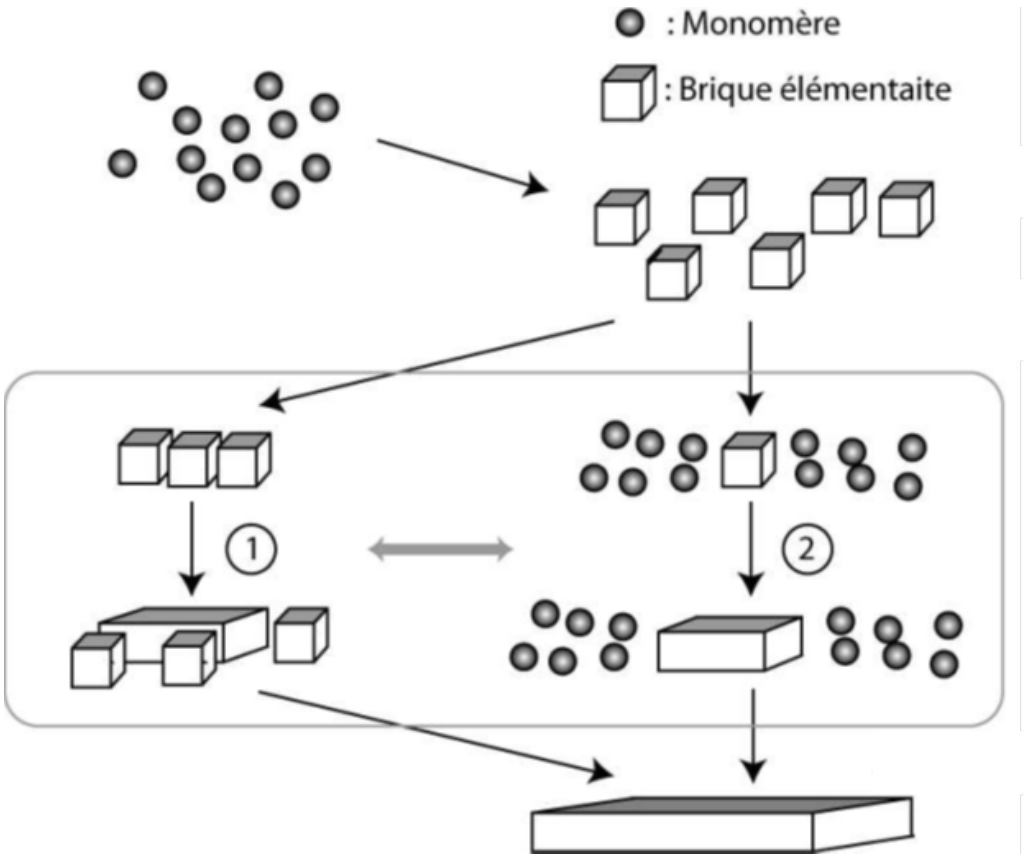


Figure 2-8 : Mécanismes possibles de formation des nanoplaquettes. 1) Attachement des briques élémentaires sur la nanoplaquette. 2) Croissance continue de la nanoplaquette par addition de monomères. Figure extraite de [16].

La formation des nanoplaquettes commence par la nucléation de briques élémentaires correspondant à une population d'une épaisseur donnée puis continue par la croissance bidimensionnelle des nanoplaquettes. Deux possibilités sont envisagées pour cette croissance. La première consiste en l'attachement orienté d'autres briques élémentaires à la nanoplaquette pour l'étendre latéralement (cas 1 dans la figure 2-8). La deuxième met en jeu les monomères de cadmium et sélénium qui réagissent directement à la surface des nanoplaquettes pour les faire croître (cas 2 dans la figure 2-8). Il n'a pas été possible de déterminer de façon certaine lequel de ces deux mécanismes était privilégié lors de la formation des nanoplaquettes à partir des briques élémentaires. Cependant, l'absence de briques élémentaires sur les images de MET lorsque les nanoplaquettes sont étendues laisse supposer que le mécanisme 2 décrirait mieux la croissance de ces objets.

2.4.2. Influence de la chaîne courte

Toutes les synthèses développées précédemment nécessitent la présence d'un sel d'acétate. Il peut être différent de l'acétate de cadmium et des nanoplaquettes peuvent aussi être formées avec

de l'acétate de zinc ou de manganèse [16]. Nous envisageons donc qu'un complexe mixte de cadmium avec un carboxylate long (myristate ou oléate) et un carboxylate court (acétate) soit formé pendant la réaction et que ce complexe induirait la différenciation des briques élémentaires en nanoplaquettes anisotropes.

Nous avons voulu tester d'autres longueurs de chaînes courtes dans le protocole par introduction de la chaîne courte pour voir s'il était possible d'induire des croissances d'autres populations de nanoplaquettes en jouant sur la réactivité de ces précurseurs. Différentes tailles de chaînes courtes ont été testées : l'ion formate ($HCOO^-$), acétate (CH_3COO^-) et propionate ($CH_3CH_2COO^-$).

La synthèse utilisée est la synthèse classique de nanoplaquettes de 4 monocouches décrite dans le paragraphe 2.3.2. Nous avons utilisé les trois sels (contenant un, deux et trois carbones) pour comparer leur capacité à former des plaquettes. Les images de MET des trois synthèses sont représentées dans la figure 2-9.

L'acétate est la chaîne carboxylate qui permet classiquement de former des plaquettes dans ces conditions. Dans le cas de la chaîne la plus courte (formate), aucune croissance en deux dimensions des nanocristaux sphériques n'a été observée. Cela pourrait s'expliquer par la réactivité plus importante du formate qui provoque la nucléation de nanocristaux sphériques plutôt que la croissance des nanoparticules sous forme de plaquettes. Les nanocristaux synthétisés sont toutefois relativement homogènes en taille, avec une largeur à mi-hauteur de 22 nm en émission, contre classiquement entre 25 et 30 nm pour une synthèse « Cao » classique. Cette monodispersité en taille se traduit sur les images de MET par des nanocristaux qui s'organisent en superstructures sur plusieurs centaines de nanomètres.

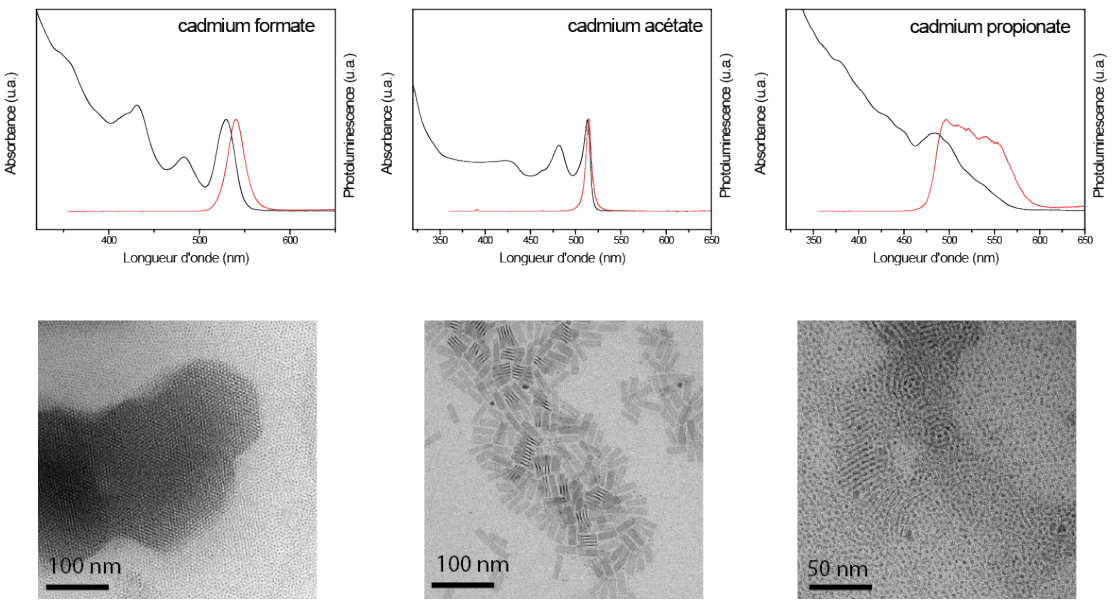


Figure 2-9 : Synthèses par introduction du précurseur de la chaîne courte avec trois longueurs de chaînes carbonées : a) formate, b) acétate et c) propionate de cadmium

Le propionate de cadmium, au contraire, donne une solution de nanocristaux avec des spectres d'absorption et d'émission très larges et superposés. L'image MET de la figure 2-9 suggère que la synthèse forme à la fois des nanocristaux sphériques de tailles variables mais aussi des organisations de nanocristaux ou bien des nanoplaquettes. En conclusion, ces synthèses montrent que l'introduction de chaînes carboxylates courtes dans la synthèse de nanocristaux engendre des particules davantage facettées et qui s'organisent plus que des nanocristaux synthétisés sans introduction de chaîne courte en plus des ligands. Cependant, seul l'acétate possède la bonne réactivité pour bloquer les facettes (100) et permettre d'isoler des nanoplaquettes de quatre monocouches, dans les conditions testées.

2.5. Conclusion

Les nanoplaquettes de CdSe de structure cubique sont des nanocristaux dont la croissance est limitée à deux dimensions. Il en résulte que ces objets ont une épaisseur fixe, déterminée par les conditions de synthèse et contrôlée à la monocouche atomique près. Le confinement des porteurs de charge se fait uniquement suivant l'épaisseur.

Les nanoplaquettes sont synthétisées par voie colloïdale. Les différentes populations de nanoplaquettes peuvent être obtenues sous forme plus ou moins pure. Nous avons optimisé le protocole de synthèse des nanoplaquettes de 4 monocouches d'épaisseur pour maximiser le rendement en nanoplaquettes de cette population.

La croissance anisotrope des nanoplaquettes est engendrée par l'utilisation de deux chaînes carboxylates de longueurs différentes, une chaîne carboxylate longue qui sert aussi de ligand aux nanoparticules et une chaîne carboxylate courte. Nous avons fait varier la longueur de la chaîne courte dans une synthèse modèle par introduction du précurseur de chaîne courte. La chaîne carboxylate la plus courte, le formate, permet de réaliser des objets sphériques homogènes en taille, peut-être très facettés. La chaîne acétate permet de synthétiser les nanoplaquettes. La chaîne propionate engendre elle aussi des objets anisotropes, qui n'ont pas pu être séparés lors des lavages par précipitation sélective. Cela suggère que l'anisotropie dans la croissance des nanoplaquettes cubique est engendrée par présence de deux ligands carboxylates de tailles différentes.

Chapitre 3

Extension latérale : des nanoplaquettes aux nanofeuillets

Les synthèses de nanoplaquettes de chalcogénure de cadmium ont été développées au laboratoire à partir de 2008 [19]. Ces synthèses permettent de fabriquer des objets d'épaisseur contrôlée à la monocouche atomique près, comme cela a été abordé dans le chapitre précédent. Parmi ces populations, les trois les plus étudiées sont les NPLs 462, 513 et 553 dont les épaisseurs sont respectivement de 0,9 nm, 1,2 nm et 1,5 nm. Leur synthèse est maîtrisée et elles peuvent être isolées les unes des autres pour être étudiées. Cependant, leurs dimensions latérales restent limitées à quelques dizaines de nanomètres comme le montrent les images de MET de la figure 3-1.

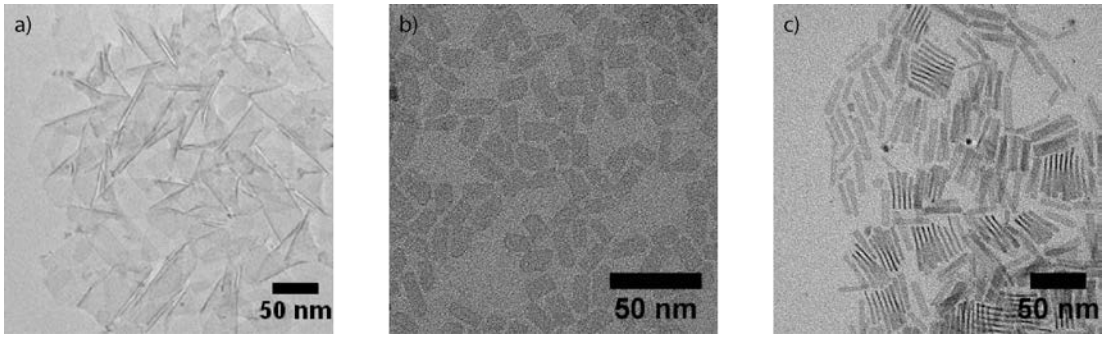


Figure 3-1 : Nanoplaquettes de différentes épaisseurs, de taille limitée : a) NPLs 462, 70 nm, b) NPLs 513, 20 nm, et c) NPLs 553, 30 nm.

Dans le but d'étendre les nanoplaquettes latéralement afin de former des nanofeuillets et ainsi les rendre plus adaptées aux applications des nanomembranes vues dans le chapitre 1, nous avons développé un protocole d'extension latérale robuste, facile à mettre en œuvre et reproductible.

Nous avons choisi de mettre en œuvre un protocole d'injection lente des précurseurs qui permet de faire croître les nanoplaquettes en continu en minimisant la nucléation secondaire. Nous avons travaillé dans un premier temps sur la préparation d'un mélange de précurseurs stable, homogène et facile à injecter. Puis en utilisant le mélange choisi, nous avons optimisé plusieurs

paramètres afin d'avoir une synthèse de grands objets purs, sans nucléation secondaire de particules sphériques ou d'autres populations de nanoplaquettes d'épaisseurs différentes. Cette synthèse nous a permis d'obtenir des nanofeuillets de NPLs 462 ainsi que d'étendre latéralement des NPLs 513 et 553. Ces conditions de synthèse ont également été adaptées pour la préparation de nanofeuillets de CdS et CdTe.

3.1. Synthèse de nanoplaquettes étendues

3.1.1. Synthèse par injection continue des précurseurs à chaud

Pour obtenir des NPLs, il faut un précurseur de cadmium, un précurseur de sélénium, un carboxylate à chaîne carbonée courte et un carboxylate à chaîne carbonée longue. La méthode par injection continue des précurseurs que nous avons utilisée consiste préparer une solution de précurseurs et l'injecter avec un pousse-seringue à un débit constant dans un solvant chaud, comme représenté schématiquement sur la figure 3-2.

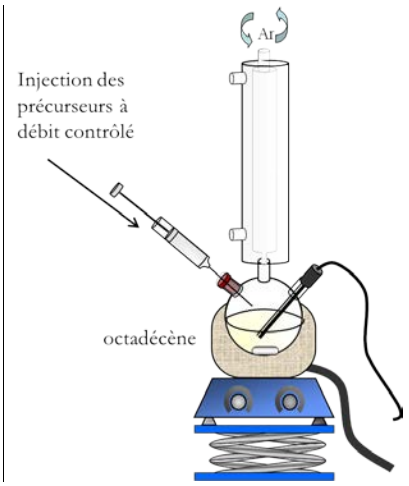


Figure 3-2 : Représentation schématique d'une injection continue de précurseurs. Le solvant est chauffé à une température comprise entre 220°C et 260°C, contrôlée par une commande PID. Les précurseurs sont injectés avec un pousse-seringue dans le solvant chaud.

Les premières synthèses sont réalisées en utilisant du myristate de cadmium. Ce précurseur de cadmium, solide à température ambiante, se dissout dans la trioctylamine pour former un gel en chauffant autour de 100°C. En incorporant dans ce gel de la poudre d'acétate de cadmium, on peut ainsi avoir un mélange que l'on peut injecter pour faire grandir les NPLs. Cependant, ce mélange n'est pas homogène, il se solidifie à température ambiante, et la poudre d'acétate de cadmium ne s'y dissout pas. Il en résulte que les synthèses dépendent fortement du mélange des précurseurs. Les précurseurs dans la seringue d'injection ne s'écoulent pas à vitesse constante quand un pousse-seringue est utilisé pour régler le débit. Quand une grande quantité de gel est

injectée brusquement dans le milieu, cela provoque un pic de nucléation dans la solution et non l'extension des nanoplaquettes. Afin d'éliminer cette source de non reproductibilité, nous avons voulu utiliser des solutions sous forme liquide et homogène quelle que soit la température.

Pour avoir une synthèse « modèle » la plus simple possible, nous avons choisi de travailler avec l'acétate de cadmium $Cd(OAc)_2.2H_2O$, à la fois source de cadmium et de la chaîne courte. La chaîne longue est l'acide oléique (C_{18}) et le précurseur de sélénium, le Se-ODE. La problématique a été de trouver un mélange homogène et stable qui permette de solubiliser l'acétate de cadmium, soluble dans les solvants polaires, dans l'octadécène du Se-ODE, solvant apolaire. Pour ce faire, le $Cd(OAc)_2.2H_2O$ est dispersé dans de l'éthanol en chauffant légèrement, puis l'acide oléique et le Se-ODE sont ajoutés à la solution. Le mélange est biphasique. L'ajout de butanol permet de rendre miscible les deux phases et d'obtenir une solution monophasique stable pendant plusieurs heures. Les précurseurs peuvent ainsi être injectés de manière contrôlée avec un pousse-seringue.

L'évolution de l'absorption pendant une synthèse de nanofeuillets étendus est représentée figure 3-3, avec des prélèvements après 30 secondes, 10 minutes d'injection et à la fin de la synthèse, quand tous les précurseurs ont été injectés (40 minutes).

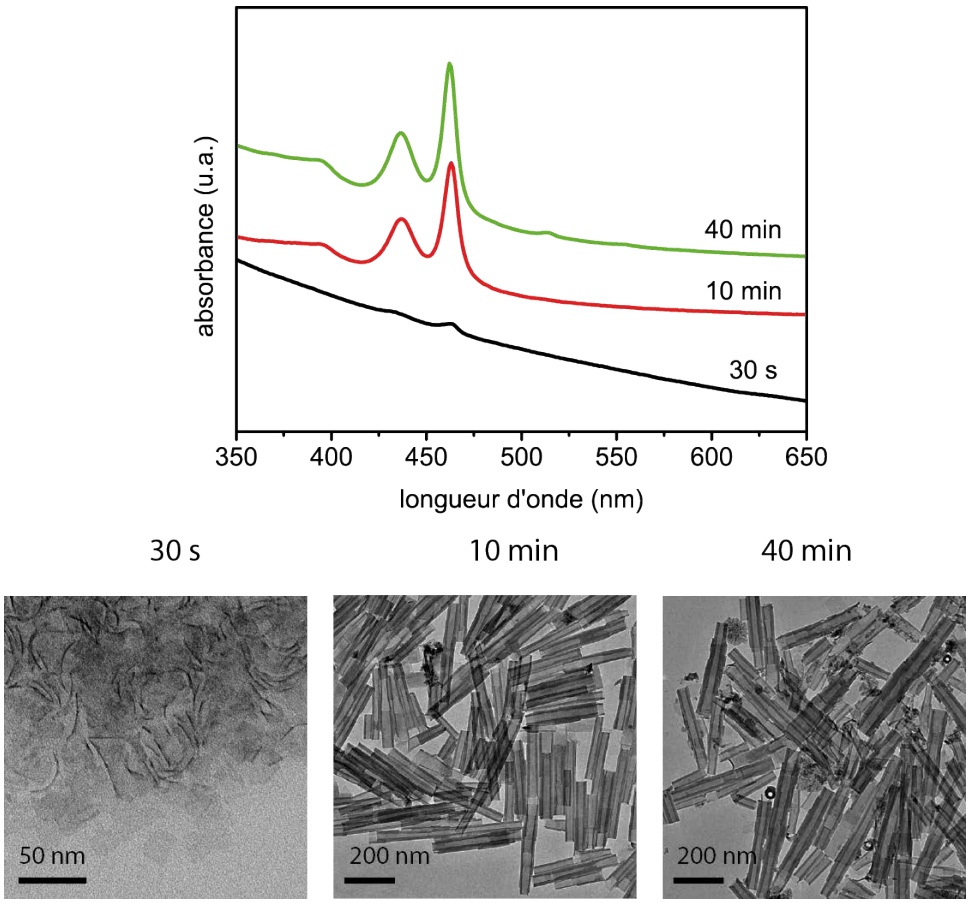


Figure 3-3 : Injection continue de précurseurs. Suivi au cours du temps après 30 s, 10 min et 40 min d'injection de l'absorbance et de la forme et taille des objets au MET.

Trente secondes après le début de l'injection des précurseurs, deux pics peu intenses sont visibles à 462 nm et autour de 437 nm sur le spectre d'absorption (figure 3-3). Ces pics correspondent aux transitions électron-trou lourd et électron-trou léger des nanoplaquettes de 3 monocouches. L'image de MET associée (figure 3-3) confirme la présence de NPLs de petite taille après 30 secondes d'injection (autour de 20 nm). Ces structures paraissent flexibles et elles sont pliées ou empilées. Aucune autre espèce n'est observée, notamment pas de petits agrégats qui seraient des précurseurs de NPLs ou des nanocristaux sphériques. Cela suggère que le seuil de saturation est rapidement atteint après l'injection, permettant la nucléation de petites NPLs. Après la nucléation, la concentration en monomères diminue et l'extension latérale des NPLs est favorisée. Dix minutes après le début de l'injection, les NPLs mesurent environ 130 nm, puis 300 nm après 40 minutes de réaction. Le spectre d'absorption évolue peu entre 10 et 40 minutes d'injection. En effet les nanoplaquettes dépassent rapidement le rayon de Bohr de CdSe (de l'ordre de 6 nm) dans leurs dimensions latérales lors de l'injection, ce qui signifie que l'exciton est confiné uniquement dans l'épaisseur. Ainsi, comme l'épaisseur ne varie pas, la position des pics reste stable. On observe aussi une faible nucléation secondaire par l'apparition de maxima locaux autour de 510 et 553 nm correspondant aux populations d'épaisseurs supérieures dans le dernier spectre, c'est pourquoi l'injection est arrêtée après 40 minutes.

Cette synthèse a été obtenue grâce à l'étude détaillée de l'influence des paramètres classiques de synthèse sur les dimensions et la qualité de l'échantillon : rapports entre les précurseurs, température de réaction, vitesse d'injection et longueur de la chaîne longue.

3.1.2. Paramètres d'optimisation

3.1.2.1. Rapports entre les précurseurs

Le rapport cadmium/sélénium a été testé dans le cas d'un léger excès de cadmium (6/5) et d'un léger excès de sélénium (5/6). Les nanoplaquettes observées au MET sont plus grandes quand le rapport cadmium/sélénium est plus élevé. Cependant, quand ce rapport est davantage augmenté, nous observons une dégradation des précurseurs qui se reflète par une augmentation de la ligne de base en absorption entre 500 nm et 700 nm. Cette dégradation qui a été mise en évidence en l'absence de sélénium, pourrait provenir de l'oxydation de l'acétate de cadmium à haute température. Le rapport Cd/Se de 6/5 a donc été choisi afin d'avoir les nanoplaquettes les plus grandes possibles sans dégradation des précurseurs.

La quantité d'acide oléique a elle aussi été étudiée pour avoir les structures les plus grandes possibles. Plusieurs rapports cadmium/acide oléique ont été testés, de 1/2 à 3/1. Les images de MET et les spectres d'absorption des objets obtenus avec ces rapports sont représentés dans la figure 3-4. Plus la solution injectée contient d'acide oléique, plus la nucléation de particules est inhomogène, avec la présence de nanoplaquettes de plusieurs épaisseurs mais aussi des nanocristaux sphériques. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que plus il y a de ligands en solution, plus l'énergie de nucléation de nouvelles particules est abaissée et dans ce cas, plus de particules de petite taille sont formées. Les nanoplaquettes de 3 monocouches avec le rapport d'acide oléique le plus faible sont donc les plus grandes car les précurseurs sont consommés pour leur

extension uniquement. Il y a toutefois une limite minimale au-dessous de laquelle la solution de précurseurs n'est pas toujours limpide et les réactions ne sont plus reproductibles. Le ratio cadmium/acide oléique optimal pour avoir des structures étendues de manière reproductible utilisé dans la suite est donc de 3/1.

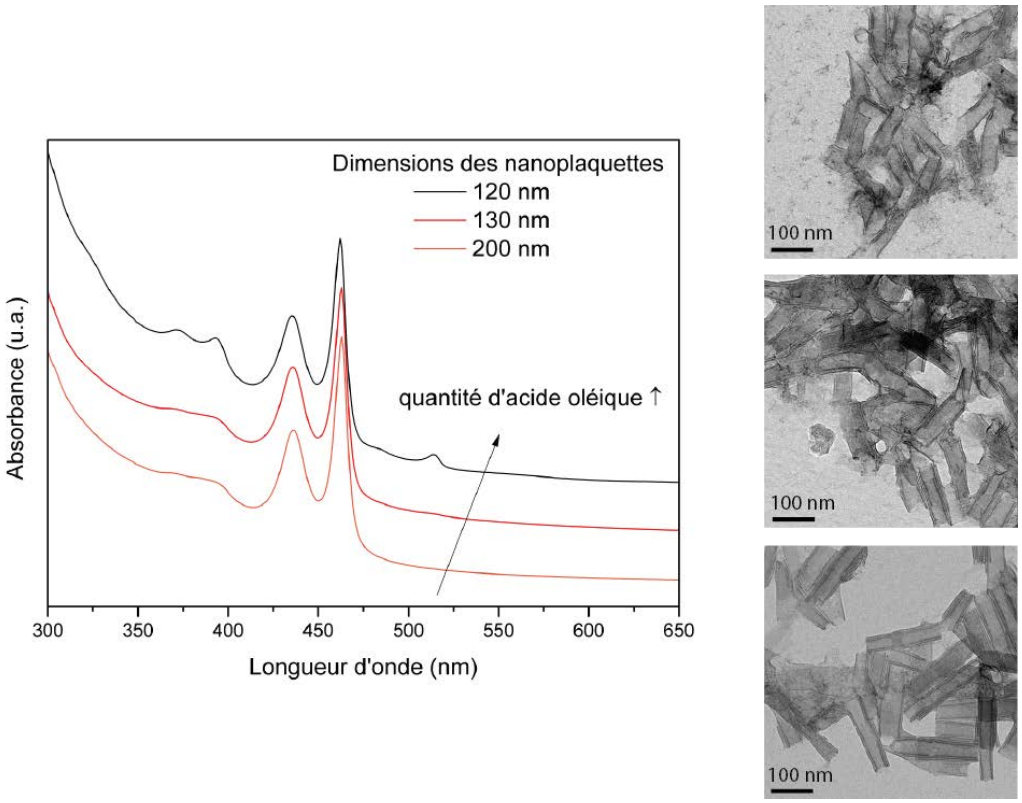


Figure 3-4 : Influence de la quantité d'acide oléique dans la synthèse par injection continue de précurseurs et dimensions mesurées au MET. Les images correspondantes de MET sont (en haut) Cd/OA = 1/2 , (au milieu) Cd/OA = 1/1 et (en bas) Cd/OA = 3/1.

Pour l'étude des autres paramètres de synthèse, le protocole utilisé dans la suite est le suivant : 15 mL d'ODE sont dégazés sous vide à température ambiante. La solution de précurseurs est préparée en dissolvant 96 mg de $Cd(OAc)_2.2H_2O$ (0,36 mmol) dans 1 mL d'éthanol à chaud, puis en ajoutant 43 µL d'acide oléique (0,12 mmol), 3 mL de Se-ODE à 0,1 mol/L et 1 mL de butanol. Cette solution est introduite dans une seringue et injectée dans le solvant chauffé entre 220°C et 260°C, sur une durée allant de 5 minutes à 2 heures.

3.1.2.2. Vitesse et durée d'injection

La vitesse à laquelle les précurseurs sont injectés a été étudiée afin d'obtenir les objets les plus grands possible. Dans la figure 3-5 sont présentés les résultats issus de la variation de la vitesse d'injection entre 11,5 mL/h et 69 mL/h, ce qui correspond à des durées de synthèse de 5 à 30 minutes pour les volumes de précurseurs utilisés. Les trois spectres d'absorption sont assez proches. Celui de l'échantillon réalisé avec le débit le plus faible présente un maximum local

autour de 510 nm, qui est attribué à la présence dans l'échantillon de NPLs 513. La taille moyenne des nanoplaquettes mesurée sur les images de MET est mentionnée sur la figure 3-5 pour chaque débit. Ces observations permettent de montrer qu'aux plus faibles débits (inférieurs à 34,5 mL/h), les nanoplaquettes sont plus étendues qu'aux débits élevés (69 mL/h). Une explication possible à cette tendance est l'existence d'une nucléation continue de nouvelles petites nanoplaquettes de la même épaisseur (NPLs 462) pendant toute la durée de la réaction quand l'injection est trop rapide. Cette explication suppose que la concentration en monomères dans la solution excède le seuil de nucléation pendant toute la réaction. Au contraire, à plus faible débit, la concentration en monomères est maintenue sous ce seuil et les précurseurs sont consommés pour faire croître les NPLs existantes. Toutefois, à débit plus faible, il y a apparition de NPLs 513, soit par nucléation secondaire pendant la réaction, soir par mûrissement des NPLs 462. Pour chaque température testée, la tendance est similaire, il existe donc un optimum de débit d'injection des précurseurs pour obtenir des grands objets. A 220°C, les plus grandes nanoplaquettes sont obtenues pour un débit de 34,5 mL/h (figure 3-5), ce qui correspond à une durée d'injection de 15 minutes. A 240°C, elles sont obtenues pour un débit de 69 mL/h.

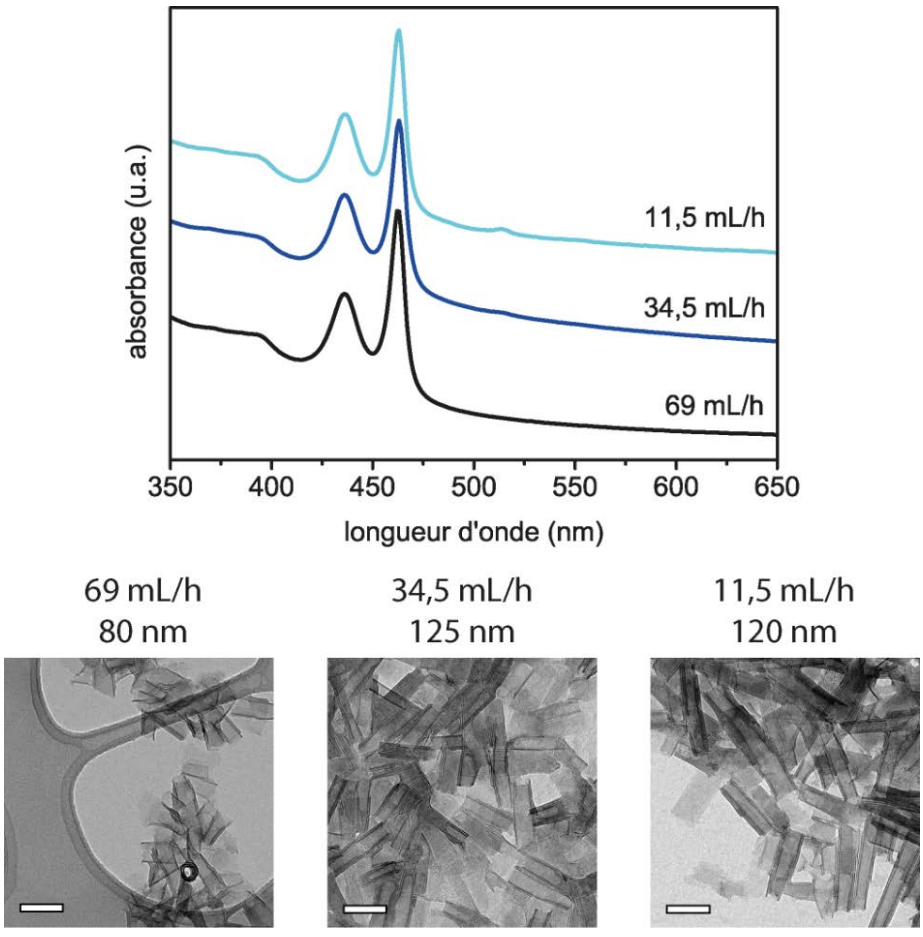


Figure 3-5 : Influence de la vitesse d'injection. Spectres d'absorption et images de MET pour des synthèses réalisées à 220°C. Echelle : 100 nm.

3.1.2.3. Température de réaction

La solution de précurseurs est injectée dans l'octadécène à différentes températures. Pour chaque température, les spectres d'absorption et les images de MET sont représentés dans la figure 3-6. Le spectre d'absorption de l'échantillon réalisé à 260°C possède une ligne de base qui augmente dès 600 nm et aux longueurs d'onde inférieures. L'image de MET associée met en évidence la présence de nombreux agrégats dont la composition est proche du CdSe d'après les analyses faites en EDS. Les données de l'échantillon synthétisé à 220°C montrent quant à elles des nanoplaquettes de dimensions réduites, sans agrégats. Cette évolution pourrait s'expliquer en terme de différences de nucléation selon la température de réaction. Le seuil de nucléation à basse température est atteint avec une concentration en précurseurs dans le milieu importante, ce qui conduit à une nucléation d'un grand nombre de nanoplaquettes de petite taille, qui grandissent peu avec la réinjection. Quand on augmente la température de réaction, le seuil de nucléation est atteint avec une concentration en précurseurs dans le milieu moindre, et donc les objets nucléés sont moins nombreux. Ils pourront alors former des objets plus grands lors de la réinjection. Il existe cependant une limite (entre 240°C et 250°C) à partir de laquelle des agrégats de CdSe sont formés. Malheureusement, ces agrégats de grandes tailles sont co-précipités avec les NPLs lors des étapes de lavage par précipitation. La température optimale est donc la température maximale avant dégradation des précurseurs et formation d'agrégats. La température de 250°C permet ici d'accéder aux plus grandes plaquettes. Cependant, afin de pouvoir effectuer des réinjections ultérieures de précurseurs sans formation d'agrégats de CdSe, nous choisissons 240°C comme température de réaction.

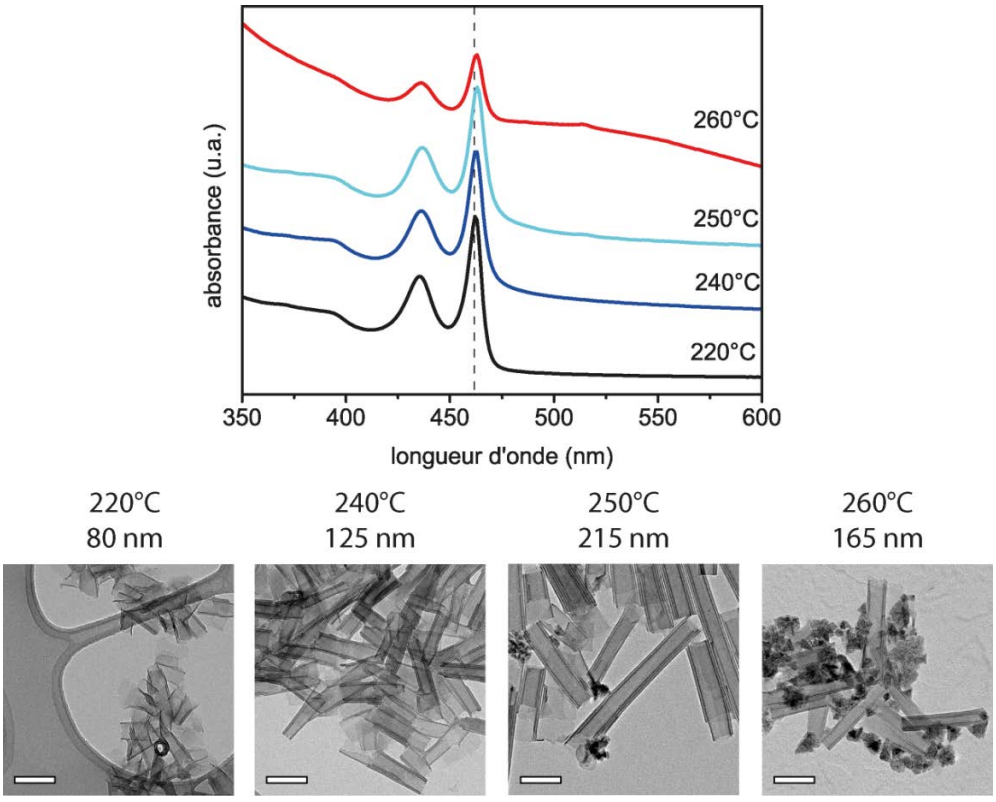


Figure 3-6 : Influence de la température de réaction. Spectres d'absorption et images MET. Echelle : 100 nm.

3.1.2.4. Longueur de la chaîne carbonée des ligands

L'influence de la longueur de la chaîne carbonée qui sert de ligand aux nanocristaux a été testée avec des acides carboxyliques plus courts que l'acide oléique (C_{18}, une insaturation) : l'acide octanoique (C_8, saturé) et l'acide undécanoique (C_{11}, saturé). Ces trois acides sont sous forme liquide à température ambiante et donc l'injection est aisée. Dans les mêmes conditions de synthèse, les objets obtenus avec les trois ligands ont des spectres d'absorption similaires. Ils ont été caractérisés au MET pour déterminer leur morphologie (figure 3-7). Alors que l'acide oléique engendre des rouleaux de grande dimension, les deux chaînes plus courtes forment des plaquettes plus petites et plus agrégées. Même si peu de rouleaux sont visibles sur les images des NPLs synthétisées avec les chaînes plus courtes, les plaquettes ont tendance à se plier et s'enrouler.

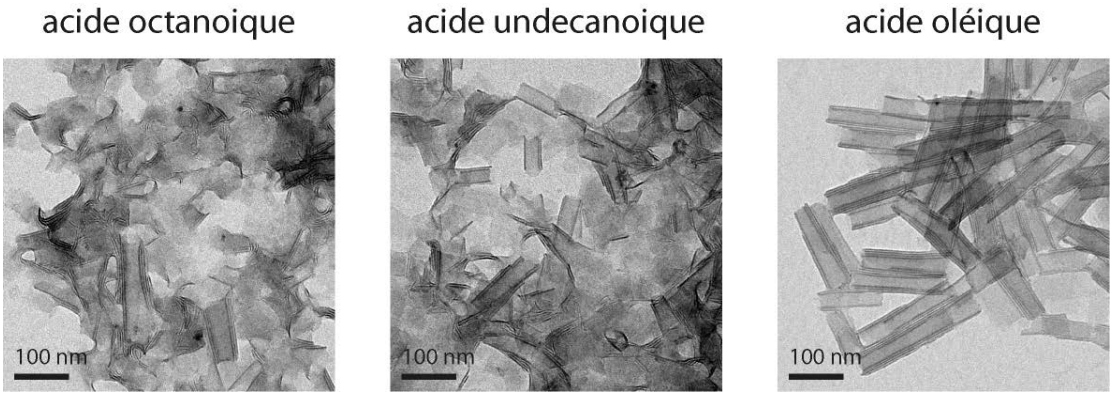


Figure 3-7 : Influence de la chaîne carboxylique longue sur la forme et taille des plaquettes

La chaîne longue est donc déterminante dans notre type de synthèse. La longueur de la chaîne pourrait jouer directement sur le taux de nucléation. Ainsi, les chaînes plus courtes, plus réactives favoriseraient la nucléation de petites plaquettes pendant toute la synthèse plutôt que la croissance des plus grandes.

3.1.2.5. Protocoles optimisés

3.1.2.5.1. Synthèse de nano-rouleaux de 200 nm de long

Grâce à l'étude des paramètres précédents, une synthèse qui permet d'obtenir de manière reproductible des plaquettes de CdSe en rouleaux de 200 nm de long a été mise au point par injection continue des précurseurs. La quantité de précurseurs est multipliée par quatre par rapport au protocole utilisé lors de l'étude afin d'obtenir des objets plus grands. Les débits et la température de réaction optimaux sont réajustés pour cette quantité de précurseurs de telle sorte que la nucléation secondaire ou la formation d'agrégats soient évitées. La température de la réaction est fixée à 240°C. Le débit optimal pour une température donnée doit être augmenté quand plus de précurseurs sont injectés pour éviter la dégradation des nanoplaquettes pendant la réaction. Le protocole est détaillé en annexe.

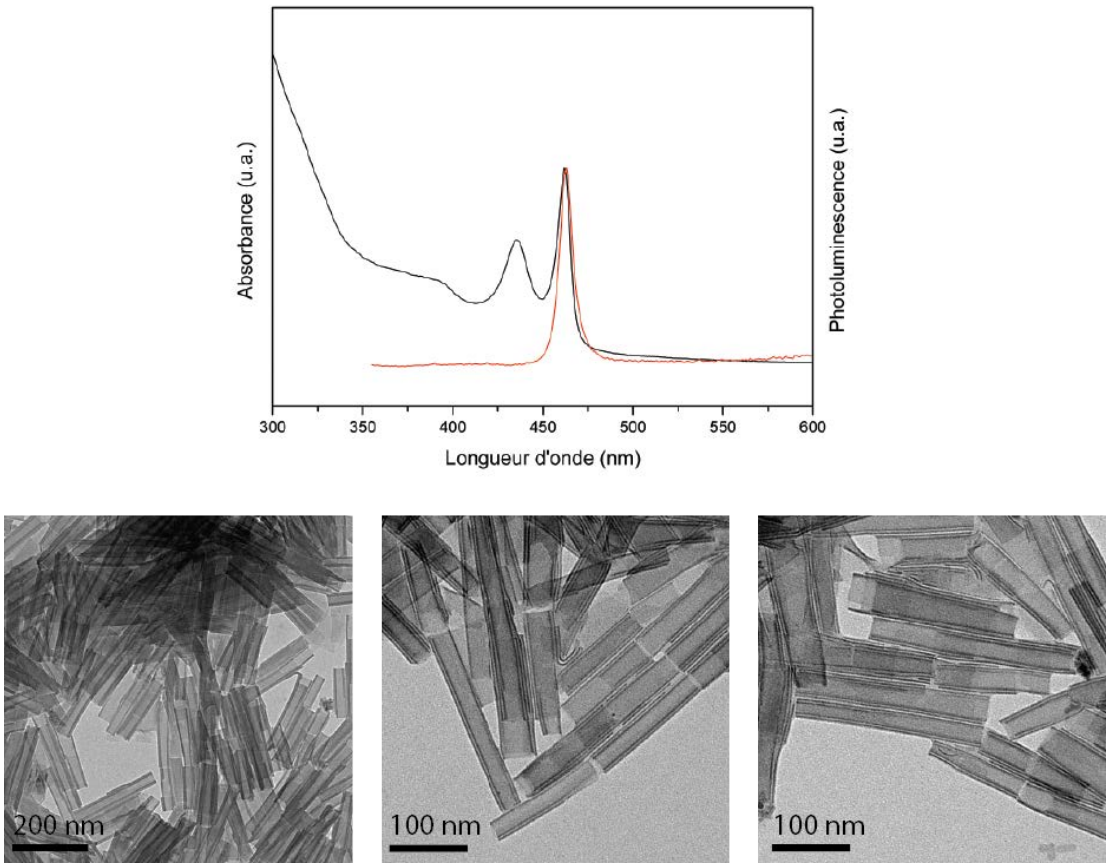


Figure 3-8 : Synthèse optimisée de rouleaux de 3 monocouches d'épaisseur. Absorption, fluorescence et images de microscopie électronique en transmission

Les nano-feuillets obtenus sont caractérisés en absorption, émission et au MET dans la figure 3-8. Les images de MET à différents grandissements montrent que les rouleaux sont relativement homogènes en taille et mesurent 200 nm de long pour un diamètre de l'ordre de 20 nm. Les spectres d'absorption et d'émission sont similaires à ceux des nanoplaquettes de taille réduite, avec des pics aux mêmes longueurs d'onde et dont la finesse est identique. Cela suggère que le confinement des excitons a toujours lieu selon une dimension dans ces objets étendus et que l'épaisseur, de 0,9 nm, est identique dans toute la structure étendue de 200 nm.

3.1.2.5.2. Synthèse de nano-rouleaux de 700 nm de long

Nous avons cherché à étendre encore plus les nanoplaquettes en utilisant la méthode d'injection continue des précurseurs dans un solvant chaud. Si on suppose que les nano-rouleaux sont des carrés enroulés, c'est-à-dire que les facettes aux extrémités et les facettes le long du rouleau croissent à la même vitesse, alors, pour gagner un facteur quatre sur la longueur du rouleau, il faut injecter seize fois plus de précurseurs. Pour ne pas avoir à injecter des trop grandes quantités de précurseurs à chaque synthèse, nous avons effectué des prélèvements dans la solution de

nanoplaquettes pendant la réaction. Ces prélèvements permettent de diminuer la quantité de nanoplaquettes dans le ballon et donc favorisent une extension latérale. Les volumes à prélever et à injecter ont été calculés sur la base d'une extension de nanoplaquettes de 100 nm en nanofeuillets de 500 nm. Le détail de la synthèse est décrit en annexe. L'évolution de l'absorption pendant la synthèse est représentée dans la figure 3-3 (paragraphe 3.1.1), ainsi que les images de MET correspondant. Le spectre d'absorption de la solution finale présente les pics caractéristiques des NPLs 462 mais aussi des maxima locaux autour de 510 et 550 nm dénotant la présence de NPLs plus épaisses. De plus, la ligne de base au-delà de 462 nm n'est pas parfaitement plane, ce qui laisse penser qu'il y a eu aussi de la nucléation secondaire de nanocristaux sphériques. La morphologie et la taille des objets est contrôlée au MET à la fin de la synthèse. Les images sont représentées dans la figure 3-9. La taille moyenne a été estimée à 300 nm en mesurant la longueur d'une centaine de rouleaux. Cependant, contrairement à la synthèse précédente qui permet d'obtenir des nano-rouleaux de 200 nm de façon reproductible, nous avons pu définir deux types de NPLs formées au cours de cette synthèse : des « petites » NPLs de longueur de l'ordre de 100 à 150 nm, et des grandes NPLs de longueur moyenne de 400 nm et pouvant aller jusqu'à 700 nm (figure 3-9).

Pour conclure, cette synthèse permet d'obtenir des nano-rouleaux étendus de plusieurs centaines de nanomètres, cependant ils sont mélangés en solution avec des NPLs de dimensions plus réduites. Cette synthèse serait toutefois intéressante pour des applications sur des nano-rouleaux uniques. Par exemple, des électrodes pourraient être déposées sur ces nano-rouleaux pour étudier le comportement des charges dans le rouleau semi-conducteur.

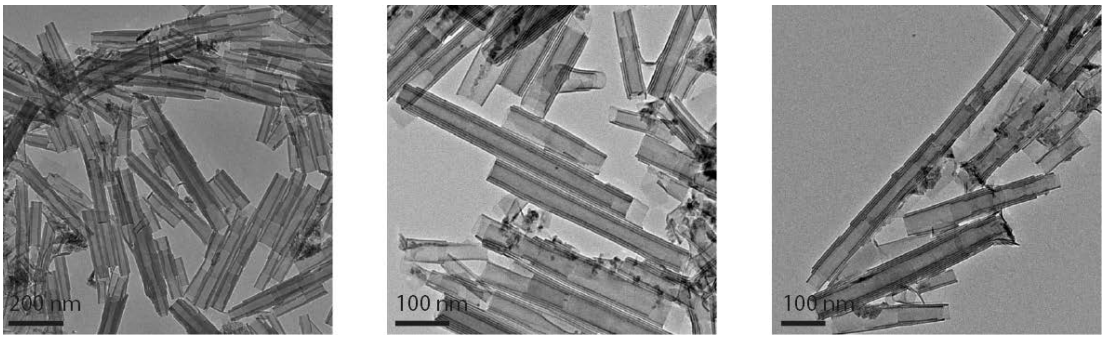


Figure 3-9 : Nanofeuillets étendus obtenus par réinjection de précurseurs et concentration des nanoplaquettes dans la solution pendant la réaction.

3.1.3. Application à d'autres populations de nanoplaquettes de CdSe

Dans cette partie, nous décrivons les méthodes d'extension latérale des nanoplaquettes plus épaisses : les NPLs 513 et NPLs 553.

Après avoir optimisé la synthèse des nanoplaquettes de 4 monocouches (NPLs 513), décrite dans le chapitre 2, et obtenu une solution de nanoplaquettes pour servir de « germes » à l'extension latérale, nous avons testé plusieurs types de réinjection afin de les faire croître latéralement.

3.1.3.1. Réinjections de différents précurseurs

L'extension des NPLs 513 et 553 s'apparente à une méthode d'extension sur des « germes » déjà présents en solution. Ces germes sont les petites NPLs 513 et 553 synthétisées selon les protocoles détaillés en annexe. Le développement de l'extension latérale de ces populations s'est fait en parallèle de celui des NPLs 462, c'est pourquoi nous avons testé différents protocoles, avant d'utiliser celui qui a fonctionné pour les NPLs 462. Voilà les conclusions que nous avons tirées de ces protocoles qui n'ont pas permis d'étendre les NPLs de façon satisfaisante.

Premièrement, quels que soient les précurseurs injectés, nous avons observé que si la seringue de précurseurs ne contenait pas de sel d'acétate, alors les nanoplaquettes grandissaient très peu et la nucléation secondaire de nanocristaux sphériques était privilégiée. Ensuite, l'ajout d'un sel d'acétate avec les nanoplaquettes cœurs dans le ballon avant l'injection a toujours conduit à la nucléation secondaire de nanoplaquettes de 3 monocouches. En effet, cette population ne nécessite pas de croissance préalable de nanocristaux sphériques pour se différencier en nanoplaquettes, contrairement aux populations plus épaisses. Comme vu précédemment pour les NPLs 462, les mélanges utilisant du myristate de cadmium dans la trioctylamine n'ont pas permis d'avoir des synthèses reproductibles.

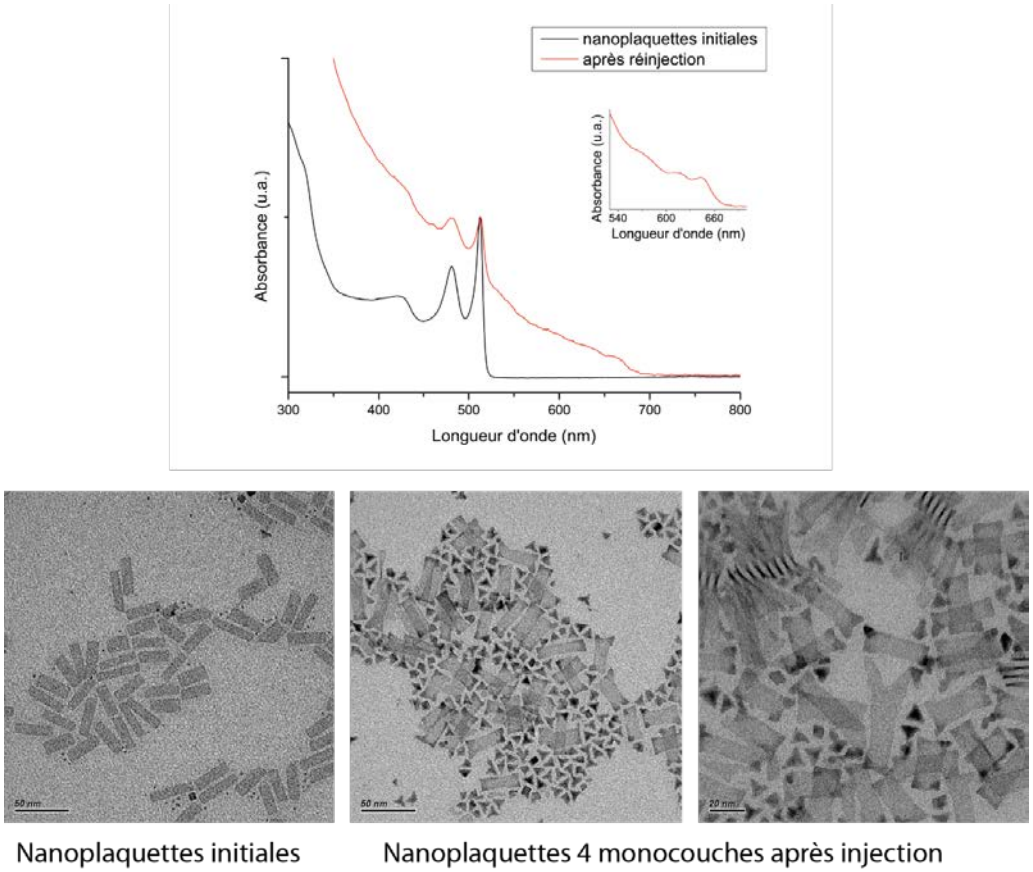


Figure 3-10 : Réinjection sur nanoplaquettes de 4 monocouches. Spectres d'absorption et images de MET avant et après réinjection (le zoom correspond à la nucléation secondaire).

Dans une synthèse particulière, nous avons fait croître du CdSe de façon localisée au niveau des sommets des nanoplaquettes. Les précurseurs ont été préparés en dispersant de l'acétate de cadmium dans l'octadécène en présence d'acide oléique à chaud. Le mélange obtenu ne reste pas homogène lors de l'injection et un solide blanc qui peut être de l'acétate de cadmium précipite. Les images de MET de la figure 3-10 montrent que les nanoplaquettes finales possèdent les mêmes dimensions que les nanoplaquettes initiales mais avec des excroissances. La croissance s'est effectuée selon la direction $\langle 111 \rangle$, sur les sommets. Le spectre d'absorption de la figure 3-10 (spectre d'absorption et zoom sur la nucléation secondaire) montre aussi une nucléation secondaire très importante. On peut faire l'hypothèse d'une croissance de CdSe de structure wurtzite lors de cette réinjection car le plan (111) de la structure zinc blende permet la formation structure de wurtzite dans le plan $(000\bar{1})$, comme cela a été démontré lors de la synthèse des tétrapodes [55]. Nous n'avons malheureusement pas réussi à reproduire cette synthèse pour étudier le polytypisme dans les nanoplaquettes.

3.1.3.2. Protocoles d'injection continue

Le protocole d'extension latérale des NPLs 513 et 553 en grandes plaquettes a été ensuite directement adapté du protocole optimisé de nucléation-croissance des NPLs 462. Pour favoriser l'extension latérale et minimiser la nucléation secondaire de nanocristaux sphériques ou d'autres nanoplaquettes, la quantité de plaquettes initialement présentes en solution doit être suffisamment élevée et la température doit être ajustée. Pour les deux populations, les quantités de nanoplaquettes initiales et les quantités de précurseurs sont ajustées afin d'avoir une augmentation de la superficie des NPLs d'un facteur 15 à 20.

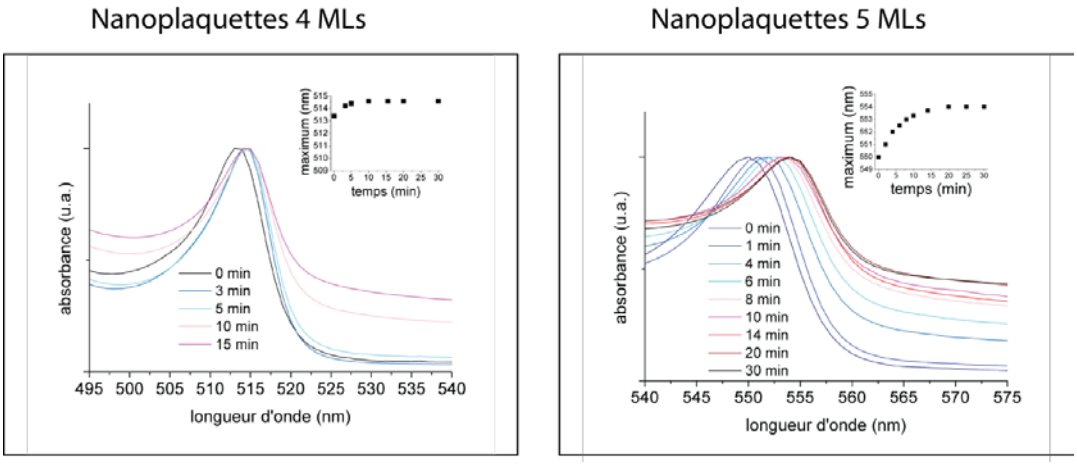


Figure 3-11 : Evolution du premier pic excitonique en absorption pendant la réinjection de précurseurs sur des solutions de nanoplaquettes 513 et 553

L'extension latérale est suivie par absorption et l'évolution du premier pic excitonique pendant l'extension pour les deux populations est représenté dans la figure 3-11. Dans ce cas, contrairement à la population de 3 monocouches (NPLs 462), un décalage du premier pic est

visible sur les spectres d'absorption pendant l'extension. Les nanoplaquettes de 3 monocouches offrent toujours un confinement dans une dimension uniquement. Par contre, les NPLs 513 et 553 peuvent présenter aussi un confinement dans leurs dimensions latérales car elles sont de taille plus réduite. Les dimensions mesurées au MET des NPLs 510 initiales sont de 30*9 nm et celles des NPLs 553 de 30*6 nm. L'effet de confinement se fait donc sentir dans l'épaisseur (1,2 et 1,5 nm respectivement pour les NPLs 513 et les NPLs 553) et dans une des dimensions latérales (9 nm et 6 nm respectivement dans ce cas). A mesure que les nanoplaquettes s'étendent latéralement, le confinement devient limité à la seule épaisseur et les pics d'absorption ne se déplacent plus (figure 3-11).

Les plaquettes initiales et finales, pour les deux épaisseurs, sont caractérisées par spectroscopie d'absorption, de fluorescence et par microscopie électronique en transmission dans la figure 3-12. Dans le cas des NPLs 513, le décalage en absorption est d'environ 1 nm vers les grandes longueurs d'onde quand elles sont étendues. Elles passent de 30*9 nm à 70*55 nm (mesuré au MET). La superficie a été multipliée par 14, contre 20 théoriquement. Ceci s'explique par l'apparition de nucléation secondaire de nanoplaquettes plus épaisses pendant la synthèse. La précipitation sélective n'a pas permis de séparer les nanoplaquettes de la nucléation secondaire.

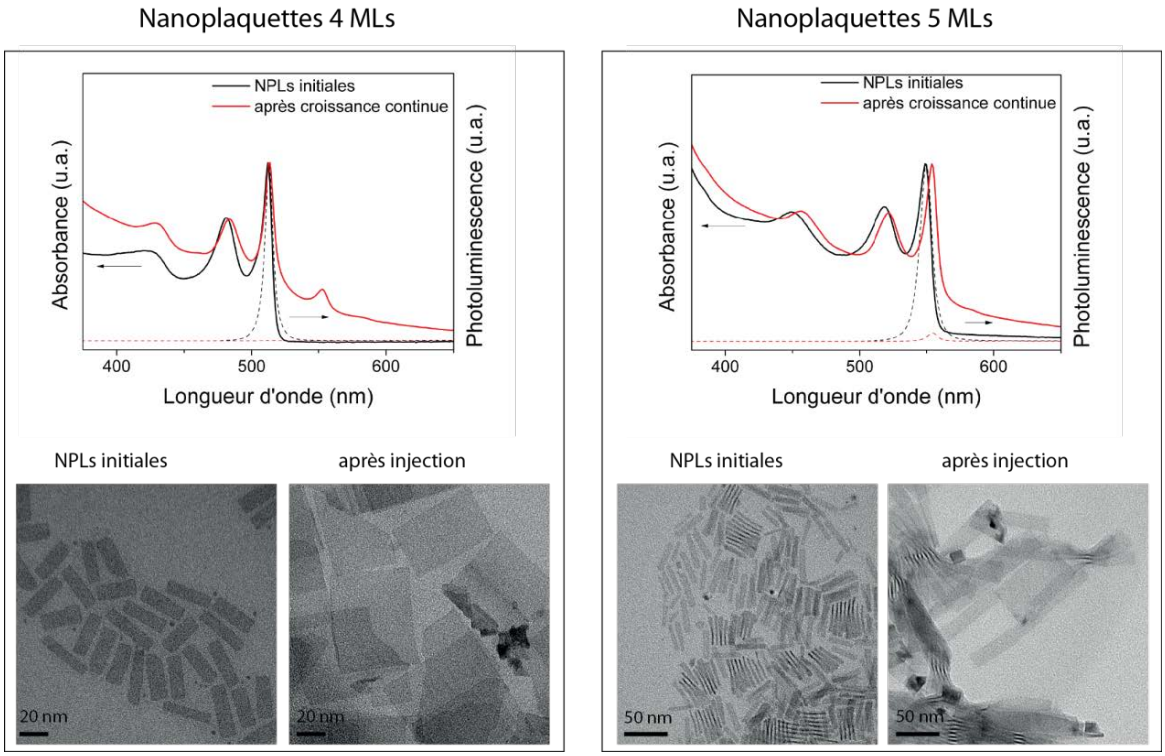


Figure 3-12 : Croissance de nanoplaquettes par injection continue sur nanoplaquettes de différentes épaisseurs : 4 monocouches (NPLs 513) et 5 monocouches (NPLs 553)

Dans le cas des NPLs 553, il y a très peu de nucléation secondaire. Les NPLs qui mesuraient initialement 30*6 nm atteignent 100*25 nm en moyenne, avec deux types de forme : des NPLs allongées et des NPLs plus carrées. La superficie a cette fois aussi été multipliée par 14 contre 16 théoriquement, ce qui suggère que les précurseurs sont majoritairement consommés pour l'extension latérale des nanoplaquettes. Le décalage du maximum d'absorption est plus important (environ 4 nm).

Dans les deux cas, la fluorescence décroît avec l'extension latérale (en lignes pointillées dans la figure 3-12). Une hypothèse proposée pour cette décroissance est la présence de défauts de surface ou de mauvaises passivations par les ligands, ces défauts étant plus nombreux quand la superficie des objets augmente et créent des canaux de recombinaison non radiative.

3.1.4. Application à d'autres matériaux : CdS et CdTe

Les protocoles de synthèse décrits précédemment ont été appliqués aux synthèses de nanoplaquettes de sulfure de cadmium et tellurure de cadmium. Dans les deux cas, les précurseurs sont injectés dans le solvant chaud, de la même manière que précédemment.

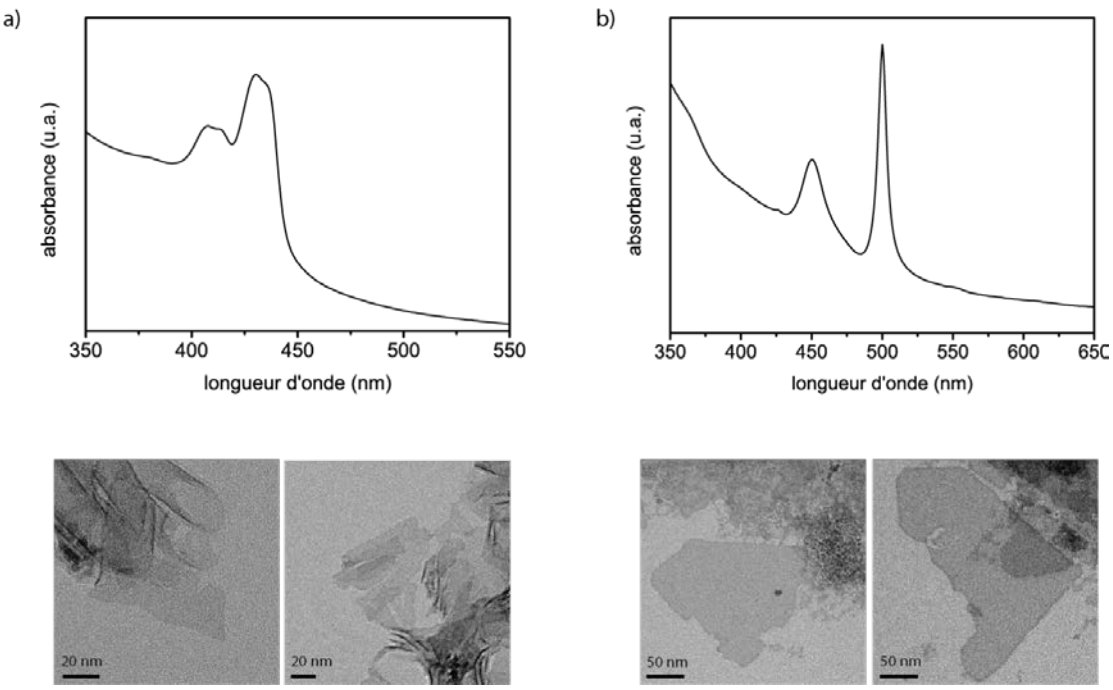


Figure 3-13 : Croissance continue de plaquettes de CdS et CdTe par injection continue de précurseurs

Les objets formés sont caractérisés par spectroscopie d'absorption et par MET dans la figure 3-13. Les nanoplaquettes de CdS formées mesurent une centaine de nanomètres. Elles ont des formes diverses et s'enroulent sur elles-mêmes comme les NPLs 462 de CdSe. Le spectre

d'absorption montre que deux populations sont co-synthétisées. Chaque pic correspond en effet à un recouvrement des transitions trou lourd-électron et trou léger-électron [16]. En diminuant la température, des NPLs plus fines sont obtenues.

Les NPLs de CdTe présentent des pics très fins en absorption, avec une première transition à 510 nm et une deuxième à 450 nm. Le précurseur de tellure utilisé est obtenu en dissolvant du tellure dans de la trioctylphosphine dans des conditions stœchiométriques. Les images de MET montrent des NPLs toujours à plat, avec des dimensions de quelques centaines de nanomètres. Ce travail sur les NPLs de CdTe a été continué par Silvia Pedetti pour obtenir de façon reproductible des objets de taille et épaisseur contrôlées [84].

3.1.5. Plaquettes avec alliages/hétérostructures

La méthode d'injection des précurseurs peut aussi permettre de faire croître des hétérostructures en injectant par exemple des précurseurs de CdS sur des NPLs de CdSe.

Cette méthode a été utilisée pour fabriquer des objets hybrides avec des cœurs de CdSe et des couronnes de CdS, avec des tailles de cœurs et de couronnes contrôlées et des propriétés optiques remarquables. Quand ces objets sont synthétisés avec des cœurs petits devant la taille de la coque, leur absorption est celle du CdS alors que leur fluorescence est celle du cœur de CdSe [96], [94].

3.2. Enroulement des nanoplaquettes

Les NPLs 462 que nous avons synthétisées par injection continue de précurseurs se présentent toujours sous la forme de structures enroulées sur les images de MET. Nous verrons dans le chapitre 4 que ces structures sont des feuillets uniques qui s'enroulent sur eux-mêmes et non pas des empilements de plus petites plaquettes les unes sur les autres. Afin de mieux caractériser la structure et la forme de ces objets, nous avons réalisé de la diffraction de rayons X et de la diffusion aux bas angles.

3.2.1. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de rayons X de nanoplaquettes de 4 monocouches de quelques dizaines de nanomètres, à plat et de rouleaux de nanoplaquettes de 3 monocouches de quelques centaines de nanomètres sont représentés dans la figure 3.14.

D'abord, la structure des nanoplaquettes 4 monocouches est identifiée à un empilement cubique face centrée (zinc blende). Même si les pics normalement détriplés dans le cas d'une structure hexagonale compacte (wurtzite) sont larges et non identifiables à un pic unique aisément, la structure zinc blende est confirmée par l'absence des pics caractéristiques de Bragg de la wurtzite (102), (202), (103) ou (311). Alors que les calculs obtenus par la formule de Scherrer prévoient des pics de Bragg de plus en plus fins quand les objets grandissent, les pics du diffractogramme

des NPLs sont très larges. Cet élargissement pourrait être expliqué par deux raisons. La première est que les nanoplaquettes ont une épaisseur réduite (de l'ordre de 1 nm), même quand elles sont étendues. Une deuxième source d'élargissement pourrait provenir de la différence de contraction du paramètre de maille de CdSe entre les directions [001] dans l'épaisseur et les directions latérales [100] et [010].

Bien que les nanoplaquettes de 3 MLs soient enroulées et aient une forme très différente, la diffraction permet de confirmer la structure cristallographique identique en zinc blende.

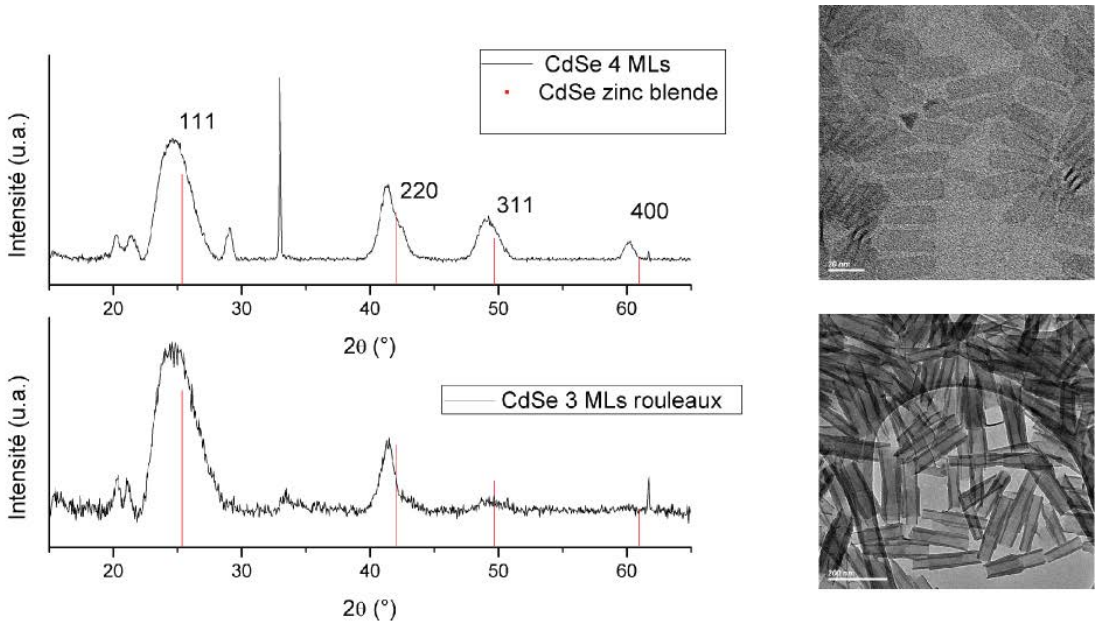


Figure 3-14 : Diffractogramme de rayons X de nanoplaquettes de 3 et 4 monocouches avec leur image de MET associée. La référence pour le CdSe est 00-019-0191.

Pour avoir accès à la distance entre deux feuillets de CdSe, de la diffraction des rayons X aux petits angles a été réalisée. La gamme d'angles est choisie de 1 à 5°, ce qui correspond à des distances réelles de 1 à 8 nm. Le diffractogramme de nano-rouleaux de 3 monocouches d'épaisseur, représenté dans la Figure 3-15, présente un pic de diffraction à $2\theta = 1{,}9°$ et un harmonique à 3,8°. La distance réelle équivalente est de 4,6 nm. Cette distance est attribuée à la structuration lamellaire des nano-rouleaux. La distance mesurée correspond à la période entre deux feuillets enroulés de nanoplaquettes, c'est-à-dire la somme de l'épaisseur d'un feuillet et de la distance entre ces feuillets. Sachant que les nanoplaquettes mesurent 0,9 nm d'épaisseur, la distance entre deux feuillets vaut 3,7 nm. La longueur de la chaîne oléate est estimée à 2,5 nm (par projection des distances C-C de 154 pm et C=C de 134 pm), soit supérieure à deux fois la distance entre deux feuillets. On en déduit que les chaînes sont interdigitées dans ces rouleaux.

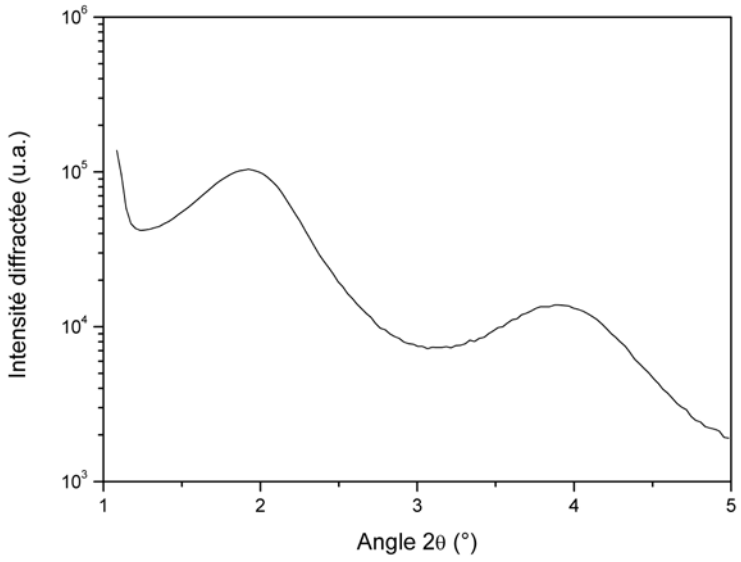


Figure 3-15 : Diffractogramme des rayons X aux bas angles de nano-rouleaux de CdSe de 3 monocouches d'épaisseur

3.2.2. Diffusion des rayons X aux bas angles (SAXS)

La figure 3-16 présente des rouleaux à plat et debout sur la grille de MET. Nous nous sommes demandé si l'enroulement des objets avait lieu en solution ou bien s'il apparaissait lors du dépôt d'une goutte de solution sur la grille de cuivre pour l'observation en MET. De plus, des objets avec des caractéristiques spectroscopiques identiques à celles des nanoplaquettes ont été synthétisés par le groupe de Yu [91]. Cependant, ces objets ont été identifiés à des magic-size clusters de CdSe et l'organisation en « plaquette » a été attribuée à leur agrégation sur les grilles de MET [92]. Afin de déterminer la forme des nanoplaquettes en solution, nous avons fait de la diffusion des rayons X aux bas angles en solution au synchrotron Soleil. Ces expériences ont été réalisées et interprétées avec Benjamin Abécassis du Laboratoire de Physique des Solides à Orsay. Dans ce cas, l'échantillon est placé dans un capillaire et la mesure se fait donc en solution. La gamme des angles accessibles est plus étendue et ces expériences donnent des informations sur la structuration des matériaux à des distances de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres. La figure 3-16 montre le diagramme de diffusion aux petits angles (Small Angle X-Rays Scattering ou SAXS) d'un échantillon de NPLs 462. Deux séries de pics se démarquent. Les vecteurs d'onde de la première série de pics (0,134, 0,324 et 0,524 nm^{-1}) correspondent dans l'espace réel à des dimensions de l'ordre de 10 à 50 nm. Nous avons attribué ces pics au diamètre caractéristique des rouleaux. La deuxième série de pics à $q^*= 1,19\ nm^{-1}$ et ses harmoniques à $2q^*$ et $3q^*$) est cohérente avec un ordre lamellaire dans l'échantillon. Nous l'avons attribuée à la distance entre deux feuillets enroulés : $d^* = 2\pi/q^*= 5,3$ nm. En prenant une épaisseur de NPLs de 0,9 nm, la distance entre deux bords de NPLs qui est déduite est 4,4 nm. Cette valeur, issue d'une mesure en solution, est supérieure à la valeur trouvée en diffraction des rayons X sur film. Elle est plus proche de la longueur théorique de deux chaînes oléates. Les chaînes oléates

pourraient être allongées quand les échantillons sont dispersés en bon solvant et elles pourraient s'interdigiter quand les échantillons sont séchés.

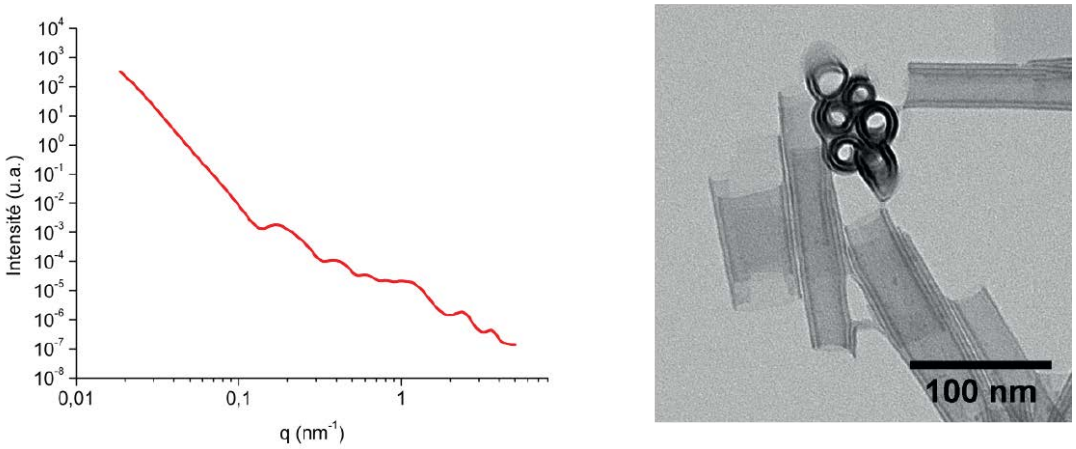


Figure 3-16 : Diagramme de diffusion aux petits angles d'un échantillon de NPLs 462 et image de MET correspondant.

L'enroulement a donc lieu en solution. Peu de nanostructures bidimensionnelles inorganiques ont montré jusqu'à présent cette flexibilité pour pouvoir s'enrouler en solution. Des études ont été faites sur des nanotubes de type imogolite avec de l'aluminium et du germanium [97]. La mise en évidence des structures tubulaire a été réalisée en SAXS. Dans ce cas, le passage des structures en forme de tuile à des structures tubulaires et la courbure des tubes sont contrôlées par la nature des tétraèdres (Al ou Ge) qui s'adsorbent sur une des deux facettes seulement.

Nous avons cherché à comprendre pourquoi dans notre cas les structures synthétisées, qui sont de symétrie cubique, s'enroulaient.

3.2.3. Hypothèse d'enroulement

Revenons à la structure cristalline cubique des NPLs. La figure 3-17 représente deux modèles avec des orientations différentes d'une NPL 462. Ces modèles permettent de mettre en évidence les liaisons, et leur direction, entre les atomes de cadmium de surface et leurs plus proches voisins, les atomes de sélénium de la couche inférieure. Les orientations de ces liaisons entre les deux grandes facettes, inférieures et supérieures de la nanoplaquette, sont perpendiculaires entre elles. Cette anisotropie entre les plans de cadmium qui pavent les surfaces inférieures et supérieures des NPLs pourrait entraîner une anisotropie dans l'arrangement des ligands carboxylates sur les facettes et expliquer l'enroulement des NPLs 462 ainsi que les torsions des NPLs 513 et 553. Parce que la structure est cubique, une instabilité mécanique, peut-être due aux contraintes imposées par les ligands, est à la source de la flexion de la plaquette. Une fois enroulée sur elle-même, les interactions entre les carboxylates face-à-face entre deux murs du rouleau stabilisent la structure enroulée.

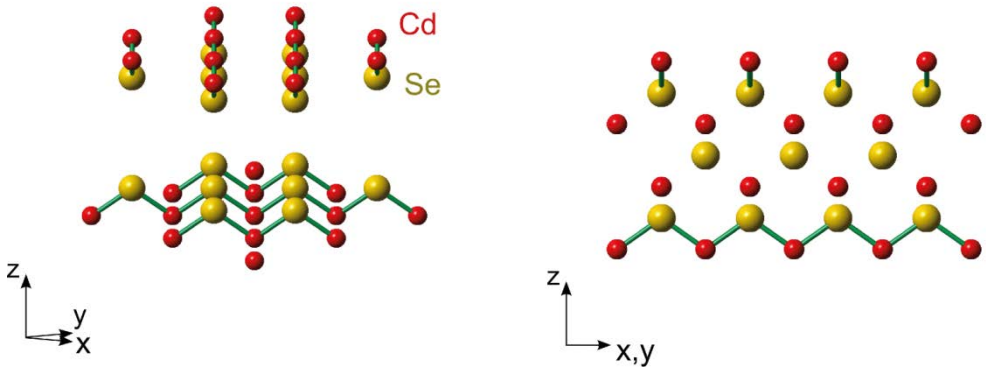


Figure 3-17 : Représentation des plans (001) des NPLs (à gauche, les atomes au cœur de la plaquette ont été retirés pour plus de clarté). Les liaisons entre les Cd de surface et leurs plus proches voisins Se du plan inférieur sont représentées en vert

3.3. Conclusion

Nous avons mis au point un protocole permettant d'étendre les nanoplaquettes de chalcogénure de cadmium par injection continue de précurseurs. Cette méthode s'applique à différentes populations de nanoplaquettes de CdSe d'épaisseurs différentes ainsi qu'aux nanoplaquettes de CdS et CdTe.

Dans le cas des nanoplaquettes de 3 monocouches, la synthèse permet de nucléer puis de faire croître des nanofeuillets de plusieurs centaines de nanomètres de long en une seule étape. L'extension latérale provoque l'enroulement des nanofeuillets en nano-rouleaux en solution. Ces nano-rouleaux sont mis en évidence au MET et en SAXS. Les propriétés optiques observées en absorption et fluorescence sont identiques à celles des nanoplaquettes plates. Ici, l'enroulement n'engendre pas de changement dans la structure électronique des puits quantiques, et le confinement a toujours lieu dans une seule dimension uniquement.

Dans le cas des nanoplaquettes plus épaisses, l'extension latérale se fait en deux étapes, en utilisant des petites nanoplaquettes déjà synthétisées.

L'anisotropie de ces matériaux pourrait être mise à profit dans le transport électronique dans les films de nanocristaux. Ces nanostructures pourraient aussi faciliter le contrôle de la morphologie et l'extraction des charges dans les cellules solaires hybrides nanocristaux/polymères [4].

Chapitre 4

Dépliement et analyse structurale

Dans le chapitre 3, nous avons obtenu, en optimisant une synthèse colloïdale simple, des nanoplaquettes étendues de CdSe de 3 monocouches d'épaisseur. Ces objets observés en microscopie électronique se présentent sous la forme de rouleaux de quelques centaines de nanomètres de long, et la présence en solution de telles structures a été confirmée par diffusion des rayons X aux bas angles (chapitre 3, section 3.2). Leur extension latérale se fait sans dégradatation de l'épaisseur des nanoplaquettes et le confinement a lieu dans une dimension seulement.

A partir des nano-rouleaux, nous avons cherché à obtenir des objets bidimensionnels étendus latéralement pour pouvoir les incorporer dans les dispositifs qui utilisent les puits quantiques (transistors, lasers, diodes laser…) [98], et donc à dérouler les nano-rouleaux en nano-feuillets. Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'enroulement pouvait être causé par les contraintes imposées par les ligands sur les facettes des nanoplaquettes. Des techniques de croissance de coque sur les nanoplaquettes ont été développées au laboratoire. Ces réactions engendrent dans un premier temps l'échange des ligands par des espèces soufrées et permettent de faire croître ensuite les NPLs dans l'épaisseur. Nous avons donc envisagé d'utiliser cette approche afin de dérouler les nano-rouleaux, comme le schématise la figure 4-1.

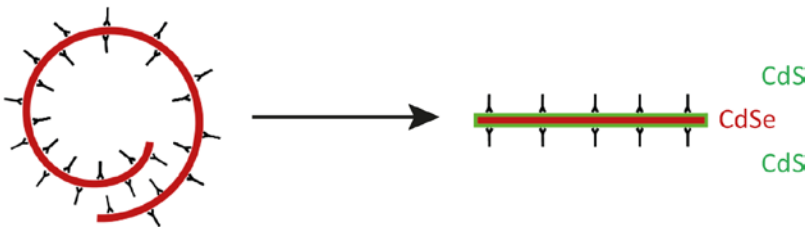


Figure 4-1 : Stratégie de déroulement des nano-feuillets de CdSe par croissance d'une monocouche de CdS

La première partie de ce chapitre décrit les techniques de croissance de coque sur nanoplaquettes par croissance continue et par croissance monocouche par monocouche qui ont été mises en œuvre pendant cette thèse. La deuxième partie est consacrée au déroulement des nanocristaux et la caractérisation des nano-feuillets obtenus. La dernière partie est dédiée à l'analyse structurale

des nano-feuillets déroulés qui présentent des facettes différentes selon les précurseurs de sélénium utilisés.

4.1. Nanoplaquettes cœur-coque

4.1.1. Introduction

Les techniques de croissance de coque sur nanoplaquettes en continu et monocouche par monocouche ont été développées au laboratoire et par l'équipe de Talapin en 2012 [99], [100]. Alors que la première technique est très rapide et facile à mettre en œuvre, elle donne des NPLs cœur-coque dont la surface est rugueuse. La deuxième technique nécessite plus d'étapes de synthèse mais permet d'obtenir des objets dont le nombre de monocouches est très bien contrôlé et avec une surface plus homogène.

La croissance de coque a été utilisée dans le cadre de ce projet afin de dérouler les nano-rouleaux de CdSe. Elle a par la suite été nécessaire à l'élaboration de matériaux bidimensionnels suffisamment épais pour procéder à des échanges de cations. Cette deuxième partie sera décrite dans le chapitre 5.

4.1.2. Croissance par méthode « one-pot » (ou croissance en continu)

La technique de croissance de coque par la méthode « one-pot » est basée sur la décomposition des précurseurs anioniques et cationiques à la surface des nanoplaquettes avec tous les réactifs en présence tout au long de la réaction (protocole en annexe).

Ce protocole utilise la réaction entre la thioacétamide (TAA) et l'octylamine pour former du sulfure d'hydrogène et de la N-octyl-ethanamidine (figure 4-2). La réaction entre ces deux molécules a été mise en évidence par l'équipe de Ozin [101]. Lors de la formation de nanocristaux de sulfures de métaux à partir de soufre et d'amine primaire, les polysulfures réagissent sur l'amine primaire pour former une thioamide. Celle-ci réagit à son tour avec l'amine primaire pour former une amidine en libérant du H_2S. Il a été montré que l'étape limitante était la formation de la thioamide. L'utilisation directe de thioacétamide avec de l'oleylamine lors de la formation de PbS permet d'accélérer la cinétique de réaction, même à 25°C.

Dans notre cas, l'introduction de TAA et d'octylamine dans une solution de nanoplaquettes de CdSe de 4 monocouches provoque un décalage des pics excitoniques vers le rouge de l'ordre de 30 nm (figure 4-3, spectres d'absorption du bas et du milieu) qui est interprété comme la formation d'une couche de soufre autour des nanoplaquettes. En effet, la croissance d'une couche de soufre, provenant du sulfure d'hydrogène, peut être considérée comme une augmentation de la largeur du puits quantique que constitue la nanoplaquette, dans laquelle le confinement 1D est étendu aux deux couches de soufre. L'étape suivante dans la croissance de coque consiste à introduire dans le milieu un précurseur de cadmium et laisser tous les précurseurs dans le milieu à 60°C pendant 3 heures. Les précurseurs de cadmium et de soufre

permettent de faire croître du CdS autour des NPLs. A la fin de la réaction, le premier pic excitonique se situe autour de 620 nm. Le pic d'émission des NPLs a une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 20 nm et il est décalé de quelques nanomètres par rapport au pic d'absorption. L'observation de ce décalage de Stokes ainsi que l'élargissement du pic sont attribués à la croissance non homogène de CdS sur les CdSe, comme le montre l'image de MET de la figure 4-3.

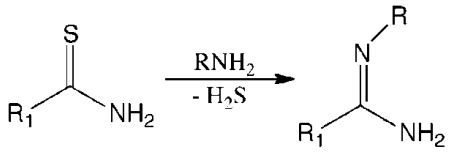


Figure 4-2 : Réaction d'une thioamide avec une amine primaire : formation d'une amidine et libération de sulfure d'hydrogène. Dans le cas de la croissance de coque sur les NPLs, R1 = CH_3, RNH_2 = octylamine. D'après [101].

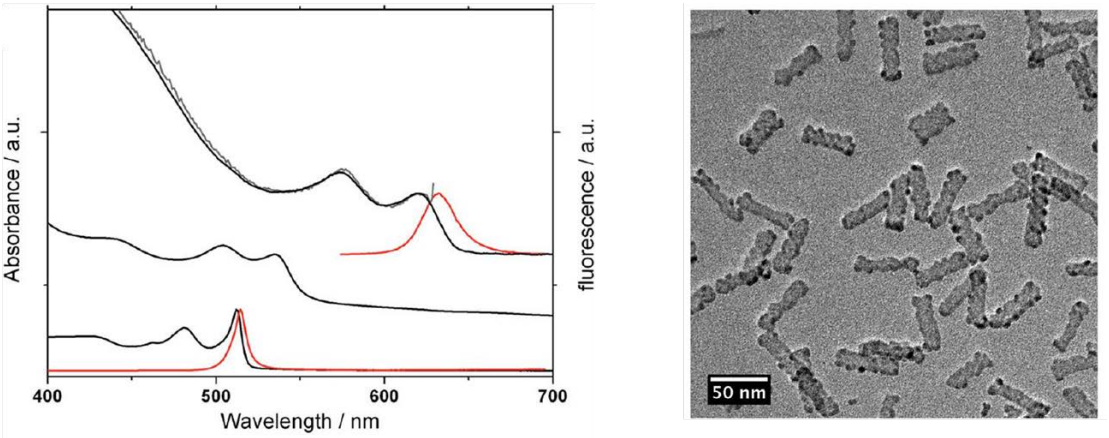


Figure 4-3 : Croissance de coque de CdS sur des nanoplaquettes coeurs de CdSe de 4 monocouches. Absorbance des nanoplaquettes cœurs (en bas), des nanoplaquettes après réaction avec la TAA et l'octylamine (au milieu) et après croissance continue avec de CdS (en haut). Image MET des cœur-coques.

L'utilisation dans le protocole d'un mélange de zinc et de cadmium à la place du cadmium seul pour la croissance de la coque permet de réduire les hétérogénéités dans la coque. Alors que le CdS peut croître de façon polytypique sur les cœurs de CdSe [102], le CdZnS favorise la croissance en zinc blende de la coque dans ce cas. Cette méthode de croissance en continu engendre une nucléation homogène importante de nanocristaux mais ceux-ci sont séparés des nanoplaquettes lors des lavages par précipitation sélective.

Afin d'accéder à des nanoplaquettes de CdSe plus épaisses, nous nous sommes intéressés à la croissance continue de CdSe autour des nanoplaquettes. Nous avons généré du Na_2Se par réduction de SeO_2 dans $NaBH_4$ selon un protocole utilisé dans les cellules solaires à colorants pour fabriquer des CdSe par dépôt successif de cations et d'anions [103]. Tous les essais réalisés se sont soldés par une dégradation de la structure excitonique des nanoplaquettes. L'ajout de

différents ligands (amines ou acides) ne nous a pas permis de faire croître du CdSe dans l'épaisseur. Par contre la technique de croissance monocouche par monocouche a été adaptée avec succès à la croissance de coque de CdSe par Silvia Pedetti.

4.1.3. Croissance monocouche par monocouche

Une autre méthode a été utilisée pour faire croître des coques de CdS sur des nanoplaquettes de CdSe : la croissance monocouche par monocouche. Cette méthode a été appliquée essentiellement dans le projet sur les échanges de cations.

Dans ce cas, la croissance se fait par ajout des précurseurs anioniques et cationiques successivement, avec des lavages entre chaque étape, ce qui permet d'éviter la nucléation secondaire car les précurseurs anioniques et cationiques ne sont jamais en présence l'un de l'autre dans la solution (protocole en annexe).

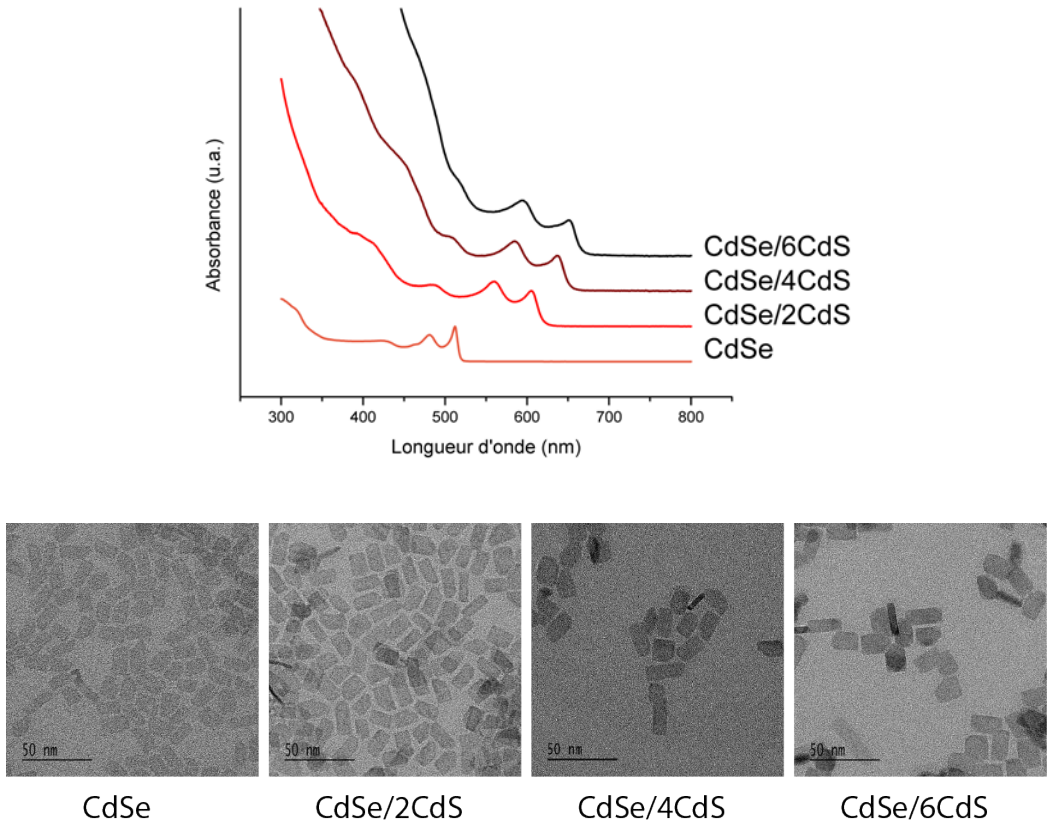


Figure 4-4 : Croissance de CdS monocouche par monocouche sur des nnaoplaquettes de CdSe de 4 monocouches

La figure 4-4 représente les spectres d'absorption de nanoplaquettes de CdSe de 4 monocouches et des nanoplaquettes cœur-coque CdSe/CdS. La structure excitonique est mieux définie que celle des nanoplaquettes cœur-coque réalisées par croissance en continu. Les images de MET

montrent des objets dont l'épaisseur paraît homogène. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir choisir le nombre de moncouches avec précision.

La figure 4-5 représente une image de MET en champ sombre et en haute résolution d'une nanoplaquette de CdSe/CdS réalisée par croissance de 4 monocouches de CdS autour d'une nanoplaquette de CdSe émettant à 513 nm. Chaque point blanc sur l'image représente une colonne atomique. L'observation des nanoplaquettes cœur-coque montre que même dans le cas de la croissance monocouche par monocouche, la coque n'est pas parfaitement lisse. Cette image permet de repérer le nombre de monocouches dans le cœur et dans la coque grâce à la différence de contraste entre le sélénium et le soufre. On dénombre 5 atomes de cadmium dans le cœur et 4 atomes de cadmium dans la coque de part et d'autre du cœur. Une nanoplaquette de CdSe émettant à 513 nm possède donc 4 monocouches de CdSe. L'épaisseur du cœur de CdSe mesurée sur l'image est de l'ordre de 1,4 nm au lieu des 1,2 nm (4 fois le paramètre de maille) d'une structure non contrainte, ce qui montre une dilatation du cœur de CdSe selon l'épaisseur.

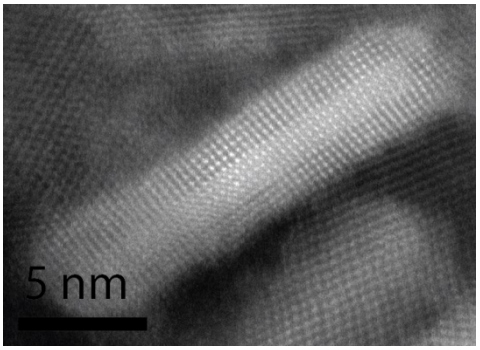


Figure 4-5 : Image MET-HR en champ sombre d'une nanoplaquette cœur-coque de 4 monocouches de CdSe et 4 monocouches de CdS de part et d'autre du cœur de CdSe. Le contraste permet de dissocier le cœur plus riche en électrons que la coque.

4.2. Déroulement des grandes plaquettes par croissance d'une monocouche de CdS sur les rouleaux

Le principe du déroulement consiste à « ouvrir » le rouleau en relâchant les contraintes. La surface des nano-rouleaux est passivée par des carboxylates à chaîne longue. La structure enroulée est stabilisée par l'affinité entre ces chaînes. Pour la déplier, une méthode consiste à enlever les ligands.

Nous avons appliqué la méthode de croissance de CdS développée sur les nanoplaquettes les plus épaisses aux nano-rouleaux de 3 monocouches d'épaisseur. Le protocole, adapté du protocole de croissance de CdS sur CdSe est décrit en annexe. La figure 4-6 représente les

spectres d'absorption de la solution de nano-rouleaux, puis après l'ajout de TAA et d'octylamine et enfin après l'ajout du précurseur de cadmium.

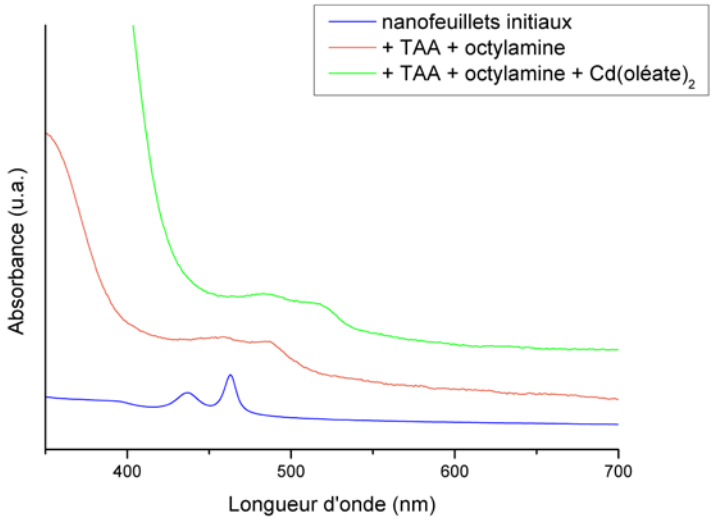


Figure 4-6 : Spectres d'absorption pendant la croissance dans l'épaisseur d'un nano-rouleau de CdSe

Le maximum du premier pic d'absorption passe de 462 nm à 487 nm puis 520 nm. Les images de MET associées à ces trois spectres sont représentées dans la figure 4-7.

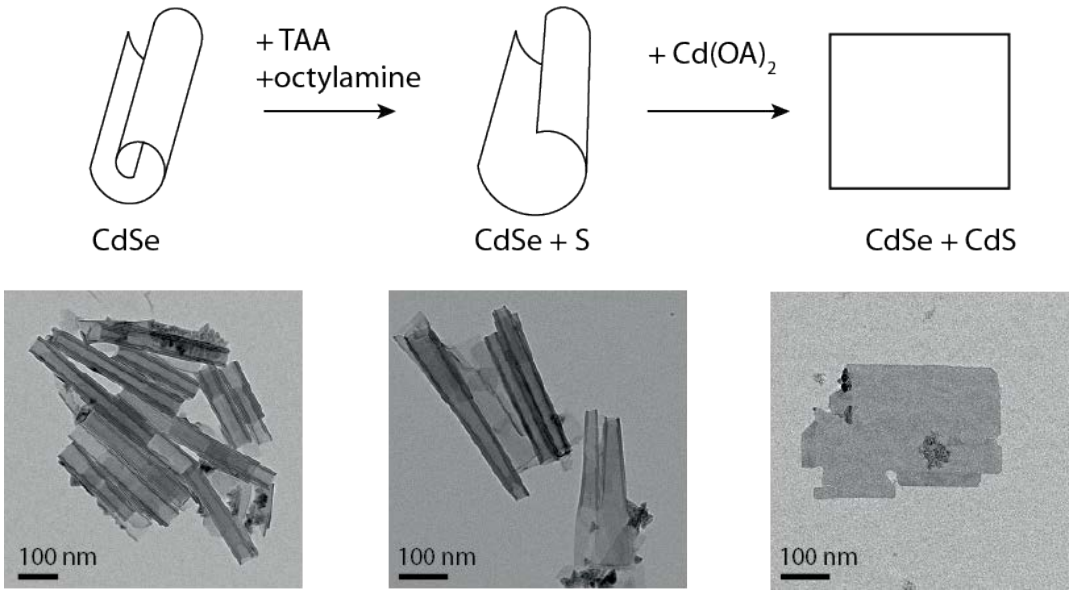


Figure 4-7 : Déroulement des nano-rouleaux : schémas et images de MET de nano-rouleaux après la synthèse (gauche), après traitement avec la thioacétamide et l'octylamine (milieu), et après traitement avec de l'oléate de cadmium (droite).

La première étape, après introduction de TAA et d'octylamine, provoque un décalage vers le rouge des pics excitoniques de l'ordre de 25 nm, avec un élargissement important des pics. Les structures observées au MET montrent que certains des nano-rouleaux se sont partiellement ouverts pour former des sortes de cônes (figure 4-7, milieu). L'élargissement des pics pourrait provenir de la différence d'accessibilité pour le soufre entre les zones dans lesquelles les ligands sont directement en contact avec le solvant et les zones situées dans l'empilement lamellaire, dans lesquelles les ligands sont face à face. Cette différence provoque une croissance progressive de la couche de soufre le long des grandes facettes des rouleaux qui expliquerait la largeur de pics. La croissance de soufre sur les nano-rouleaux permet donc de relâcher les contraintes pour commencer à dérouler les structures. Cependant, si les nano-rouleaux sont laissés trop longtemps seuls en présence des précurseurs de soufre seuls, alors la structure excitonique disparait en absorption. On peut supposer que les nano-rouleaux sont dégradés par le H_2S qui arrache les ligands puis provoque leur agrégation et leur mûrissement. L'étape suivante d'introduction d'un précurseur de cadmium permet de stabiliser les nano-feuillets. L'ajout d'oléate de cadmium provoque un nouveau décalage du spectre d'absorption vers le rouge. Les structures en MET apparaissent complètement à plat après cette étape. Le cadmium pourrait éviter la dégradation des nanoplaquettes en réagissant avec le sulfure d'hydrogène avant que celui ne dégrade la structure des plaquettes.

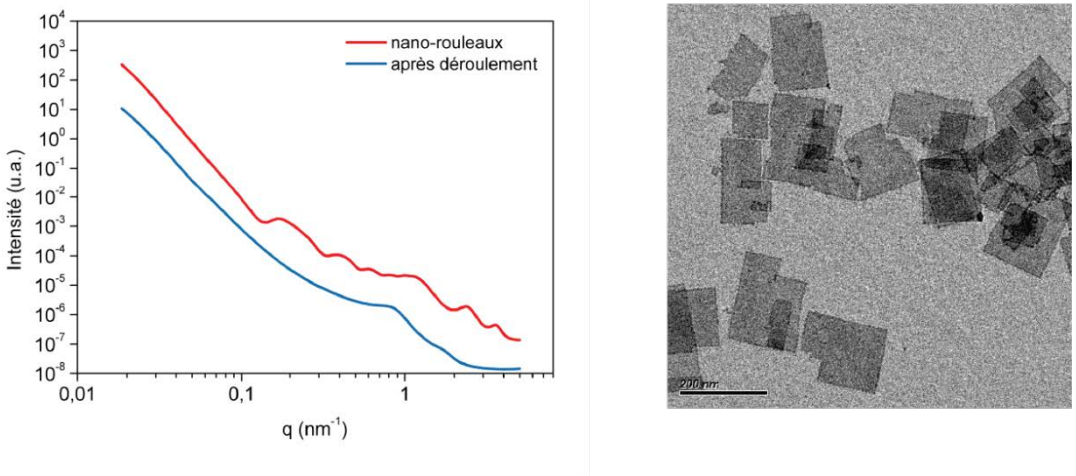


Figure 4-8 : Diffusion aux petits angles d'un échantillon de nano-rouleaux et après dépliement en nanofeuillets. Image de MET correspondant aux structures déroulées.

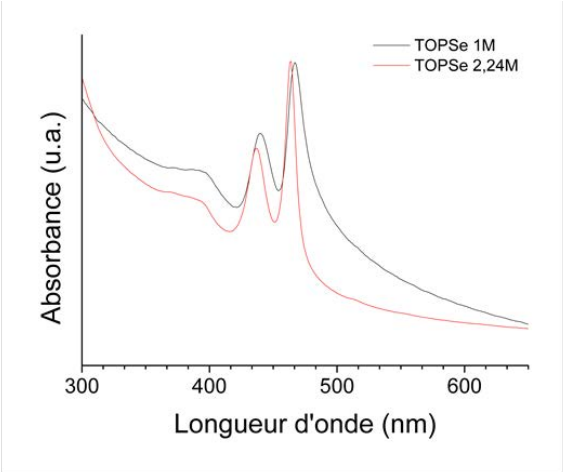
La diffusion des rayons X aux bas angles permet de voir le changement de dimensionnalité après croissance de la coque. La figure 4-8 représente le diffractogramme de nanoplaquettes déroulées ainsi que l'image de MET des structures étudiées. Le diffractogramme des nano-rouleaux a été ajouté à la figure pour faciliter la comparaison. Les oscillations aux bas angles observées dans le cas des nano-rouleaux (section 3.2.2) et caractéristiques du diamètre des rouleaux ont disparu. Aux bas vecteurs d'onde, la courbe des structures déroulées décroit en loi de puissance avec un exposant de -2,6, alors que la théorie prévoit une décroissance en q^{-2} pour des structures bidimensionnelles [104]. L'agrégation des nano-feuillets pourrait être à l'origine de ce décalage.

De plus, les pics qui ont été attribués à la structure en multi-couches des rouleaux lors de leur enroulement sur eux-mêmes ont été remplacés par des pics beaucoup plus larges, à des vecteurs d'onde plus faibles (0,8 et 1,6 nm^{-1}). Ces pics sont assignés à l'ordre à courte portée dans les agrégats de nano-feuillets dépliés, avec des distances de 7 à 8 nm entre feuillets. Les structures déroulées sont donc aussi confirmées par SAXS.

4.3. Contrôle des facettes latérales

4.3.1. Précurseurs de sélénium

Le chapitre 3 décrit les synthèses de grandes plaquettes et les paramètres qui permettent leur optimisation. Deux précurseurs de sélénium ont été testés dans ce cadre : le Se-ODE, sélénium dissout dans l'octadécène à haute température et la TOP-Se, sélénium dissout dans la trioctylphosphine. Des propositions de mécanisme de formation des nanocristaux en présence de ces deux précurseurs ont été détaillées dans la littérature [105], [44], [45].



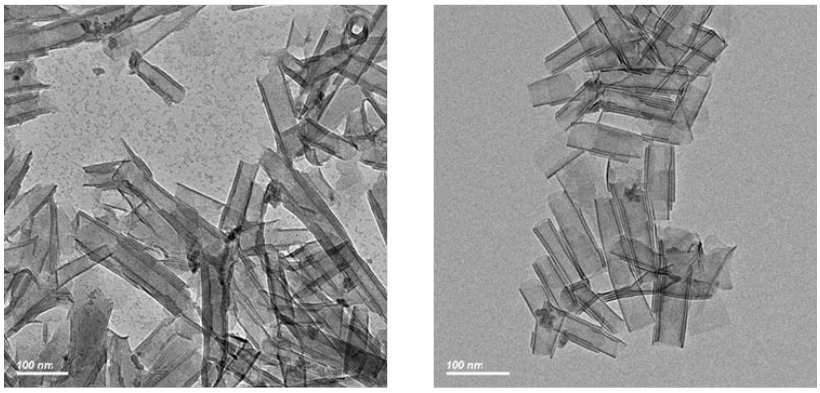


Figure 4-9 : Influence de la stoechiométrie du précurseur de TOP-Se. Spectres d'absorption et images de MET d'une synthèse réalisée avec de la TOP-Se 1M et de la TOP-Se 2,24M

Le précurseur à base de TOP est préparé à 1 mol/L de Se dans la TOP ou à 2,24 mol/L de Se dans la TOP (conditions stœchiométriques). L'injection se fait dans les mêmes conditions que celles décrites dans le chapitre 3 (paragraphe 3.1.2.1), avec une injection des précurseurs à 240°C et un débit de 69 mL/h.

La TOP-Se 1M permet de synthétiser des nanoplaquettes de 3 monocouches mais aussi beaucoup de nanocristaux sphériques provenant d'une nucléation non contrôlée, comme l'illustrent les images de MET de la figure 4-9. Cette nucléation peut être causée par l'excès de TOP dans le mélange à 1M qui apporte un excès de ligands dans le milieu et qui favorise la nucléation. Ce problème de nucléation secondaire a été résolu en utilisant de la TOP-Se 2,24 M, saturée en sélénium.

Les spectres d'absorption des nanoplaquettes de CdSe de 3 monocouches réalisées avec de la TOP-Se à 2,24 M et avec du Se-ODE sont similaires (figure 4-10).

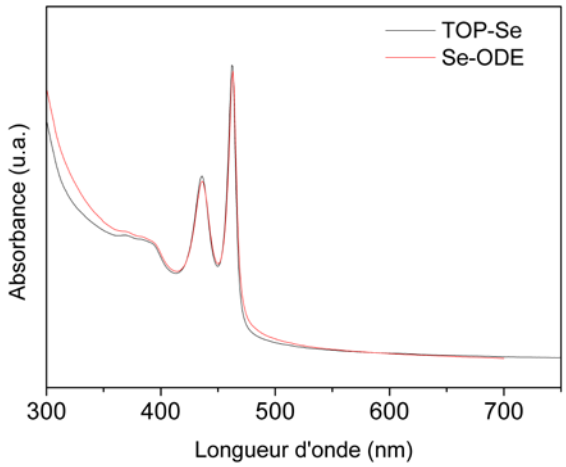


Figure 4-10 : Spectres d'absorption de nanoplaquettes synthétisées avec différents précurseurs de sélénium : TOP-Se 2,24M et Se-ODE

Les images de MET de trois échantillons de nanoplaquettes, après la synthèse et après déroulement, sont représentées dans la figure 4-11. La première ligne correspond à une synthèse réalisée avec du Se-ODE, la deuxième à la même synthèse dans laquelle le Se-ODE a été remplacé par de la TOP-Se à 2,24M. La troisième ligne, appelée TOP-Se 4* dans la figure, caractérise un échantillon réalisé dans les mêmes conditions que l'échantillon précédent avec quatre fois plus de précurseurs injectés avec un débit similaire. Dans les trois cas, les nanoplaquettes sont enroulées sur elles-mêmes, mais les rouleaux obtenus semblent avoir des formes différentes. Les rouleaux synthétisés s'enroulent soit le long d'une grande facette (en haut) soit à partir d'un sommet (en bas). La synthèse contenant moins de TOP-Se (au milieu) présente de multiples facettes latérales. Les trois échantillons ont été déroulés en utilisant la procédure de croissance d'une monocouche de CdS décrite précédemment. Les images des nanoplaquettes dépliées ont-elles aussi des formes variées.

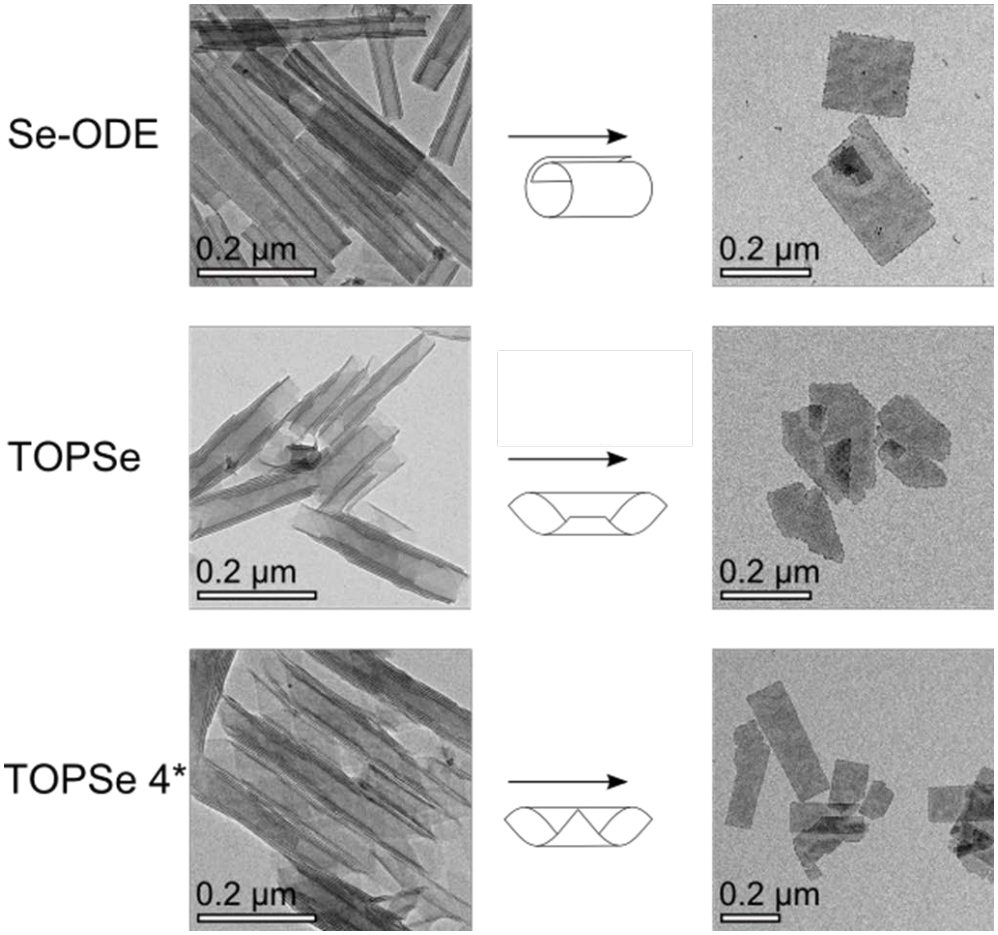


Figure 4-11 : Trois synthèses de nanoplaquettes étendues de CdSe réalisées avec des précurseurs de sélénium différents. Images de MET après la synthèse (nano-rouleaux) et après déroulement par croissance d'une monocouche de CdS (nanofeuillets).

Afin d'identifier ces facettes et l'axe d'enroulement des nanoplaquettes, les échantillons sont regardés en haute résolution au MET.

4.3.2. Identification des facettes latérales

La diffraction des électrons permet d'identifier l'axe de zone ainsi que la structure cristallographique. Pour les trois types de nanoplaquettes synthétisées, la figure de diffraction des électrons est obtenue en prenant la transformée de Fourier (FFT) d'une zone carrée choisie dans l'image MET haute résolution. Elle est représentée pour chaque échantillon dans la figure 4-12.

Tous les diagrammes de diffraction sont ceux de structures cubiques (figure 4-13), dans l'axe ⟨100⟩, ce qui confirme la structure zinc blende des nano-feuillets. En orientant l'axe c, [001] selon l'épaisseur de la NPL, on peut déterminer quels sont les plans des facettes latérales. Pour la synthèse réalisée avec du Se-ODE (en haut dans la figure 4-12), les facettes latérales sont les

(110) et (1$\bar{1}$0). Pour la synthèse réalisée avec de la TOP-Se en plus grande quantité (en bas dans la figure 4-12), les facettes latérales sont les (100) et (010). Enfin, la synthèse réalisée avec une plus petite quantité de TOP-Se présente les 4 types de facettes (au milieu dans la figure 4-12).

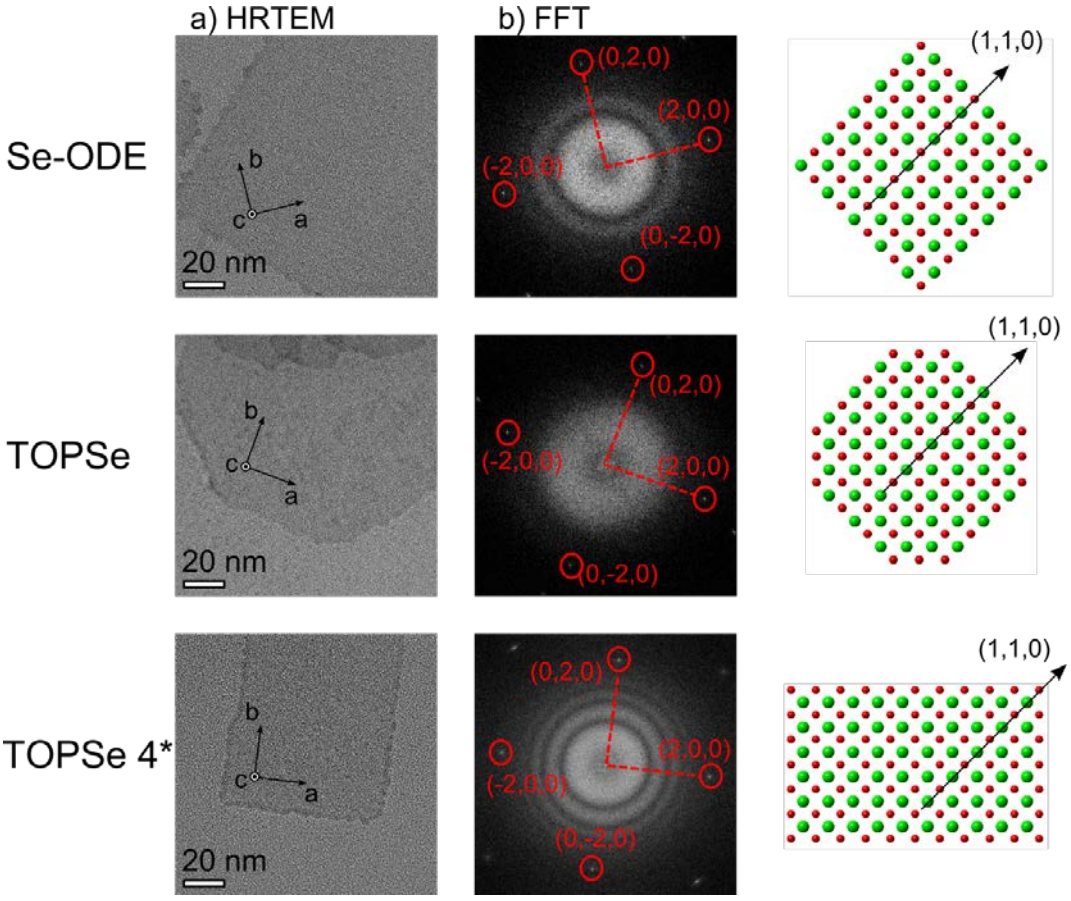


Figure 4-12 : Contrôle des facettes avec le précurseur de sélénium. a) Images MET, b) Transformée de Fourier. Représentation de l'arrangement des atomes dans les différentes facettes (cadmium en rouge, sélénium en vert). Les facettes latérales dans la synthèse au Se-ODE sont mixtes cadmium et sélénium (en haut), elles ne contiennent que du cadmium dans la synthèse TOPSe 4*.

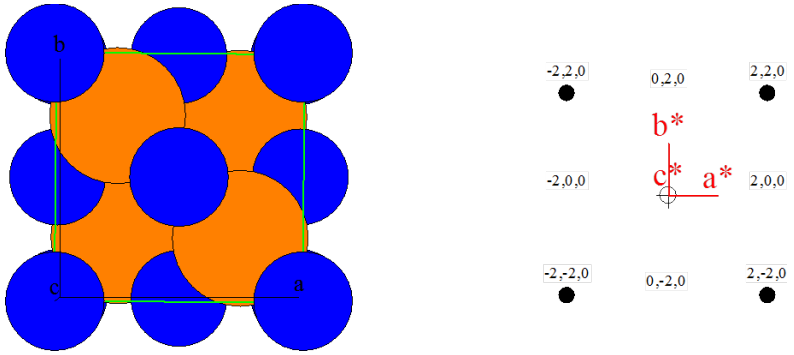


Figure 4-13 : Maille cubique de CdSe orientée avec l'axe c (001) perpendiculaire au plan et simulation du réseau réciproque de cette maille dans l'axe de zone [001].

Selon le précurseur de sélénium utilisé lors de la synthèse, les facettes latérales peuvent donc être différentes. Quand du Se-ODE est utilisé, ce sont toujours les facettes (110) et $(1\bar{1}0)$ qui sont exposées. Quand de la TOP-Se est utilisée, toutes les facettes croissent d'abord à la même vitesse puis les facettes (110) et $(1\bar{1}0)$ croissent plus vite que les facettes (100) et (010). Les facettes des NPLs TOP-Se, (100) et (010), ne contiennent que des atomes de cadmium alors que les facettes des NPLs Se-ODE, (110) et $(1\bar{1}0)$, sont mixtes cadmium et sélénium. Ces différences entre les facettes latérales pourraient être utilisées pour favoriser la croissance d'hétérostructures sur certaines facettes en particulier. A noter que les facettes des nanoplaquettes de 4 et 5 monocouches sont toujours les facettes (100) et (010). Ces NPLs sont synthétisées en utilisant du sélénium dispersé dans l'ODE.

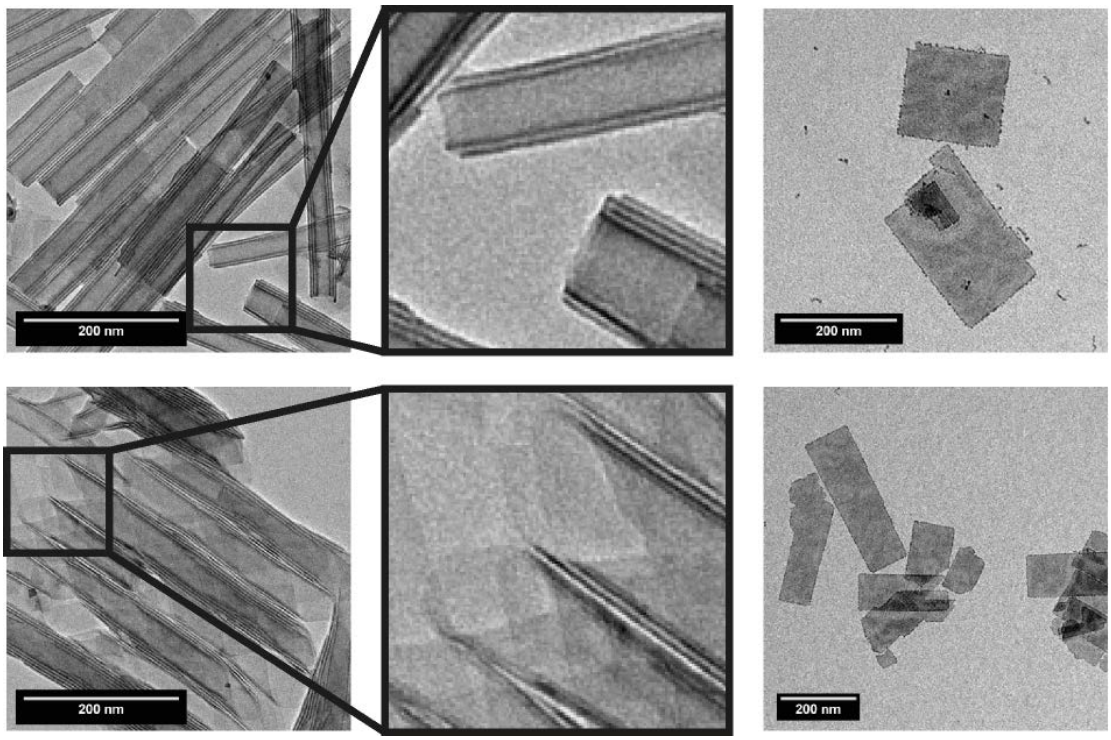


Figure 4-14 : Différents types de rouleaux, même axe d'enroulement. Première ligne : Se-ODE, deuxième ligne : TOPSe.

Bien que les facettes latérales soient différentes, l'axe d'enroulement est le même quelle que soit la nature des facettes latérales. En effet, les structures dépliées à partir des nano-rouleaux synthétisés avec du Se-ODE et de la TOP-Se présentent toutes les deux des angles droits alors que leurs formes roulées sont différentes (figure 4-14). Cet axe privilégié pour l'enroulement des nanoplaquettes est retrouvé dans le cas des nanoplaquettes de 4 et 5 monocouches qui ont tendance à vriller selon l'axe [110].

On peut remarquer que dans le cas des synthèses réalisées avec du Se-ODE, les nano-feuillets dépliés sont souvent de forme carrée. Nous avons vu que la longueur des rouleaux augmentait continûment en solution pendant l'extension latérale (chapitre 3). Cette observation implique que les deux facettes qui sont aux extrémités du rouleau croissent à une vitesse similaire aux facettes qui sont dans la longueur des rouleaux.

4.4. Conclusion

En adaptant la technique de croissance de coque de CdS en continu sur des nano-rouleaux de CdSe, des nano-feuillets d'épaisseur contrôlée et d'extension latérale de plusieurs centaines de nanomètres ont été obtenus, comme l'illustre l'image de MET de nano-feuillet de 400 nm de côté dans la figure 4-15.

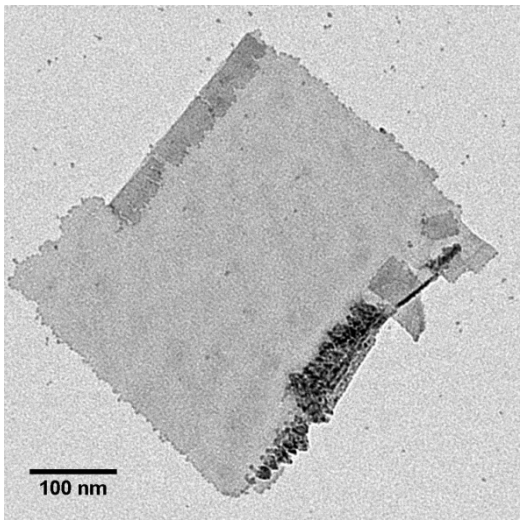


Figure 4-15 : Image de microscopie électronique en transmission d'un nano-feuillet de CdSe obtenu par déroulement d'un nano-rouleau de CdSe.

Le dépliement des nano-rouleaux a permis de mettre en évidence des différences structurales entre les nano-rouleaux synthétisés avec des précurseurs de sélénium différents. Dans les deux cas, les objets obtenus sont de structure zinc-blende mais les facettes latérales sont d'orientation perpendiculaire.

Ces différentes orientations des NPLs pourraient avoir des effets sur la réactivité des facettes.

Chapitre 5

Echanges de cations sur nanoplaquettes

Les synthèses de nanoplaquettes de structure cubique permettent d'obtenir essentiellement des matériaux à base de chalcogénure de cadmium. Des essais simples pour transposer ces synthèses aux chalcogénures de zinc ne nous ont pas permis de former des nanoplaquettes par voie colloïdale. La technique d'échange de cations constitue une alternative pour accéder à des matériaux de bandes interdites variées tout en gardant la morphologie, et donc les propriétés, des nanoplaquettes dont la synthèse est maîtrisée.

A partir d'un matériau donné, les échanges de cations permettent de changer sa composition sans altérer sa forme. Par diffusion, les cations entrant prennent la place des cations sortant et la matrice anionique reste intacte.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'état de l'art des échanges de cations sur nanocristaux. La deuxième partie sera consacrée à l'application des méthodes d'échange de cations documentées dans la littérature aux nanoplaquettes pour accéder à de nouveaux matériaux bidimensionnels et obtenir des nanoplaquettes avec des largeurs de bandes interdites variées. Dans cette partie, nous décrirons les différents échanges réalisés. Les échanges ont été effectués sur des homo-matériaux : plaquettes de CdS puis sur des hétéro-matériaux : plaquettes cœur-coque CdSe/CdS. Dans la dernière partie, le mécanisme de diffusion des cations dans ces structures anisotropes de symétrie cubique est étudié dans le cas particulier du cuivre.

5.1 Etude bibliographique sur les échanges de cations

Le principe d'échange de cations a été démontré depuis plusieurs dizaines d'années sur des matériaux massifs tels que les argiles. Ainsi, dans des aluminosilicates hydratées, les ions H^+, Li^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} peuvent être adsorbés, s'échanger et être libérés dans les sols [106].

La première observation des échanges de cations sur des nanocristaux peut être attribuée à l'équipe de Weller qui en 1994 a synthétisé des nanocristaux de CdS/HgS/CdS [107]. En ajoutant une solution de $Hg(ClO_4)_2$ à des nanocristaux de CdS, les ions cadmium de surface sont substitués par des ions mercure avant de refaire croître du CdS sur les nanoparticules. En 2004, les échanges complets de cations sur nanocristaux ont été mis en évidence par le groupe d'Alivisatos [108]. La procédure consiste à remplacer les cations d'une structure cristalline par

d'autres cations alors que la matrice anionique de la structure reste intacte. Ces échanges permettent d'avoir accès à des matériaux nouveaux, avec des structures cristallines et des formes qui sont difficilement, voire pas obtenues par voie directe. La plupart des échanges ont été réalisés à partir de chalcogénures de cadmium car ces matériaux sont ceux qui ont été les plus étudiés et dont les formes et structures sont très bien contrôlées. Cependant, la méthode d'échange de cations s'applique aussi à d'autres matériaux tels que les semi-conducteurs III-V [109] ou les matériaux magnétiques par exemple [110]. De plus, le contrôle de la quantité de cations à échanger ouvre aussi la voie à la synthèse de nouvelles hétérostructures et de matériaux dopés. Plusieurs revues récentes décrivent les différents échanges de cations, les mécanismes mis en jeu ainsi que les applications des matériaux obtenus [111], [112], [113].

5.1.1 Conditions nécessaires à l'échange de cations

M^+ (solvaté) + C-A (cristal) → C^+ (solvaté) + M-A (cristal)

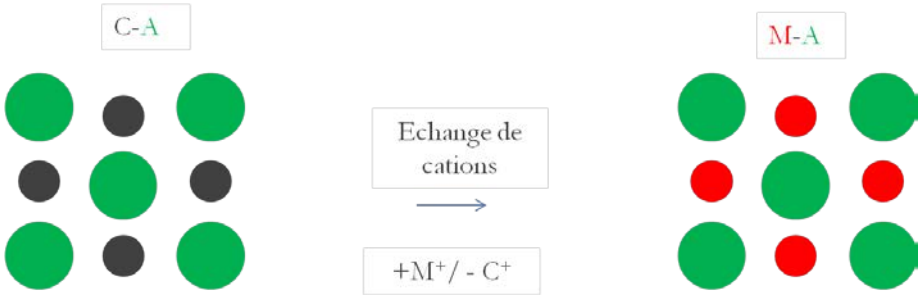


Figure 5-1 : Représentation schématique de l'échange de cations. Le réseau d'anions est conservé, le réseau de cations est échangé.

Cette réaction d'échange se fait par diffusion des cations M^+ dans le réseau cristallin pour expulser les cations C^+. Elle est transposable aux cations divalents. Les conditions nécessaires à l'échange sont résumées ici.

- Les cations entrant et sortant ont des rayons ioniques faibles qui leur confèrent une grande mobilité dans le cristal hôte.
- M^+ et C^+ sont solubles dans le même solvant.
- La solubilité du cation sortant est meilleure ou équivalente à celle du cation entrant.
- L'énergie du cristal final est inférieure ou équivalente à celle du cristal initial.
- Les paramètres de maille des deux structures cristallines permettent d'avoir un réseau continu d'anions ou une déformation faible (<15%).
- La taille de la zone de réaction, définie par la taille caractéristique du front de diffusion dans le matériau, doit être inférieure aux dimensions du cristal pour s'assurer que le réseau anionique est conservé et ne subit pas de réarrangement pendant l'échange.

Toutes ces conditions sont nécessaires dans le cas des échanges sur matériaux massifs. Dans ces matériaux, l'échange à la surface est rapide et la diffusion des ions dans le solide est l'étape

limitante. Dans les nanocristaux qui ont une surface très grande par rapport à leur volume, l'échange se fait plus facilement. En effet, les énergies de surface sont fortement liées aux ligands qui entourent les nanocristaux et peuvent favoriser la formation de la nouvelle phase. De plus, les déformations dans les nanocristaux permettent de minimiser les contraintes entre les deux phases par rapport au matériau massif. L'échange peut aussi être facilité par le choix d'un milieu réactionnel ayant plus d'affinité avec les cations sortants que les cations entrants. Pour ces raisons, il est possible d'échanger des cations dans les nanocristaux sans respecter toutes les conditions nécessaires à l'échange. Ainsi, un large excès de cations à échanger et des bonnes conditions de solvatation des cations sortant suffisent pour déclencher l'échange.

5.1.2 Echange total

La méthode d'échange total de cations permet d'élargir la gamme des matériaux disponibles. En particulier, à partir de chalcogénures de cadmium absorbant dans le domaine visible, des matériaux absorbant dans l'infrarouge (à base de plomb) ou dans l'ultraviolet (à base de zinc) deviennent accessibles.

5.1.2.1 Echange à l'argent, au cuivre et rétro-échange

Les premiers échanges complets ont été réalisés sur des nanocristaux de CdSe, CdS et CdTe [108]. Le premier échange est un échange à l'argent pour former les structures Ag_2Se, Ag_2S et Ag_2Te. Cet échange est très rapide, à température ambiante, en utilisant du nitrate d'argent dispersé dans du méthanol. L'échange est favorisé thermodynamiquement par une variation d'énergie libre de l'ordre de -120 kJ/mol lors du passage de CdS à Ag_2S (calculé dans le matériau massif) [112] et il est facilité par la présence de méthanol. En effet, il est possible de raisonner avec le principe HSAB pour l'échange des ions. Les ions Cd^{2+} qui sont plus durs que les ions Ag^+ se lieront plus facilement au méthanol qui est une base dure et cela favorise donc le départ des ions Cd^{2+} au profit des ions Ag^+ [114]. Les nanocristaux à base d'argent sont ensuite rétro-échangés pour retrouver leur composition initiale à base de cadmium. Le retour au cadmium n'étant pas favorable thermodynamiquement, un large excès d'ions cadmium est nécessaire. La réaction est plus longue et le départ des ions argent est facilité par l'addition de tributylphosphine (TBP) avec laquelle ils se complexent. La forme et la cristallinité des particules sont conservées après le double échange. Concernant les propriétés optiques, l'absorption excitonique est retrouvée avec une très bonne précision ; l'émission de fluorescence diminue toutefois en intensité. La procédure d'échange est réalisée de manière similaire en remplaçant l'argent par du cuivre pour former des nanocristaux de Cu_2Se.

Alors que les échanges à l'argent et au cuivre sont très faciles à partir de nanocristaux de CdS, les ions zinc et plomb ne diffusent pas suffisamment à l'intérieur des matériaux pour permettre d'échanger tous les cations. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle il est possible de faire croître des coques de ZnS sur des cœurs de CdS ou CdSe par exemple, sans qu'il y ait de diffusion [50]. Pour procéder à un échange avec des ions zinc ou plomb depuis des nanocristaux à base de cadmium, l'échange fonctionne en deux étapes : d'abord un échange avec des ions cuivre puis un deuxième échange avec des ions plomb ou zinc.

5.1.2.2 Echange au plomb

L'échange de cations a été appliqué au plomb en 2009 [114]. Des bâtonnets de PbS et de CdS sont formés grâce à un échange préalable au cuivre sur des bâtonnets de CdS. Après l'échange au cuivre, les bâtonnets de Cu_2S dans le toluène sont mélangés avec une solution méthanolique de $Pb(OAc)_2.3H_2O$ et de TBP. Après 96h à température ambiante, de l'oléate de plomb est ajouté pour stabiliser les bâtonnets de PbS. Des hybrides CdS/PbS sont synthétisés si l'échange au cuivre est partiel.

5.1.2.3 Echange au zinc

En 2011 et 2012, des particules de ZnSe (sphères de structure zinc blende ou wurtzite et bâtonnets wurtzite) ont été obtenues par le groupe de Manna [115]. Ces travaux ont montré que les échanges ouvraient la voie à la synthèse de structures difficilement réalisables par voie directe telles que le ZnSe en empilement hexagonal compact. Ces études démontrent que le double échange de cations à partir de CdSe, Cu_2Se puis ZnSe permet de conserver le réseau cristallin. En effet des nanocristaux sphériques de ZnSe en zinc blende seront obtenus à partir de nanocristaux de CdSe en zinc blende. De même pour la forme wurtzite. L'intermédiaire de cuivre dans ces deux situations est différent. Il peut être sous une forme Cu_2Se cubique ou $Cu_{2-x}Se$ ($1,7<x<1,95$) tétragonale pour l'échange sur les cristaux initiaux cubique face centrée ou bien sous forme Cu_2Se hexagonale compact pour les nanocristaux initiaux de structure wurtzite.

5.1.3 Mécanismes

5.1.3.1 Notion de taille limite

Une expérience sur des bâtonnets de CdS a mis en évidence que la forme des nanocristaux était conservée après échange seulement si ceux-ci étaient suffisamment grands [108]. En effet des bâtonnets de petit diamètre sont transformés en nanocristaux sphériques lors de l'échange. La condition sur la dimension des nanocristaux est expliquée par la dimension de la zone de réaction et sa propagation. La zone de réaction dans laquelle les cations s'échangent est de l'ordre de quelques monocouches atomiques.

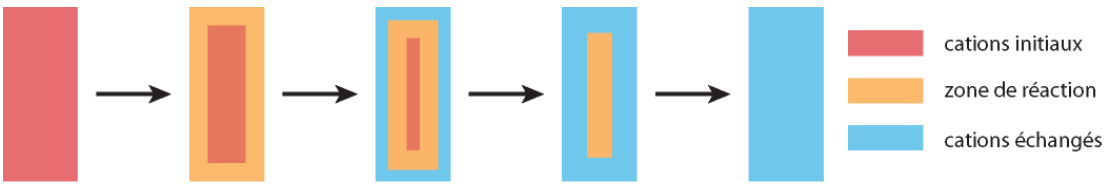


Figure 5-2 : Propagation de la zone de réaction pendant l'échange dans le cas où celle-ci est plus petite que le nanocristal. La forme est conservée lors de l'échange.

Si le nanocristal est plus petit que cette zone, alors il se trouvera à un moment donné pendant la réaction dans un état transitoire dans lequel tous les cations sont mobiles. Dans ce cas le réseau anionique peut se dégrader et le nanocristal échangé perd sa forme initiale au profit d'une forme moins énergétique (sphérique). Au contraire si le nanocristal est plus grand que la zone de réaction, le réseau anionique forme un « échafaudage » stable pendant toute la réaction et la forme est conservée, comme le schématise la figure 5-2.

5.1.3.2 Diffusion des cations dans le nanocristal

La majorité des échanges de cations décrits dans la littérature sont basés sur un échange des ions cadmium par des ions cuivre pour former des Cu_2S ou Cu_2Se. Cet échange au cuivre a été préféré à celui à l'argent suite à l'étude de Sadtler sur les réactivités des facettes pendant l'échange [116]. En étudiant des échanges partiels sur des bâtonnets de CdS, la diffusion des cations dans les nanocristaux a pu être suivie et déterminée. Elle est schématisée dans la figure 5-3. Les auteurs ont montré que les atomes d'argent diffusaient de manière non sélective dans le bâtonnet alors que les atomes de cuivre diffusaient préférentiellement sur les facettes $(000\bar{1})$ puis (0001) qui sont les facettes aux extrémités des bâtonnets. Utilisé en quantité contrôlée pour faire un échange partiel, le cuivre engendre donc des bâtonnets de CdS avec une extrémité Cu_2S ; puis si la quantité de cuivre est augmentée, il engendre des bâtonnets de CdS dont les deux extrémités sont échangées en Cu_2S. L'argent quant à lui diffuse de manière homogène à partir des parois cylindriques et il forme des structures avec des petites zones d'argent tout le long du bâtonnet qui coalescent et se rassemblent pour former des multi-hétérostructures Ag/Cd/Ag/Cd/Ag…

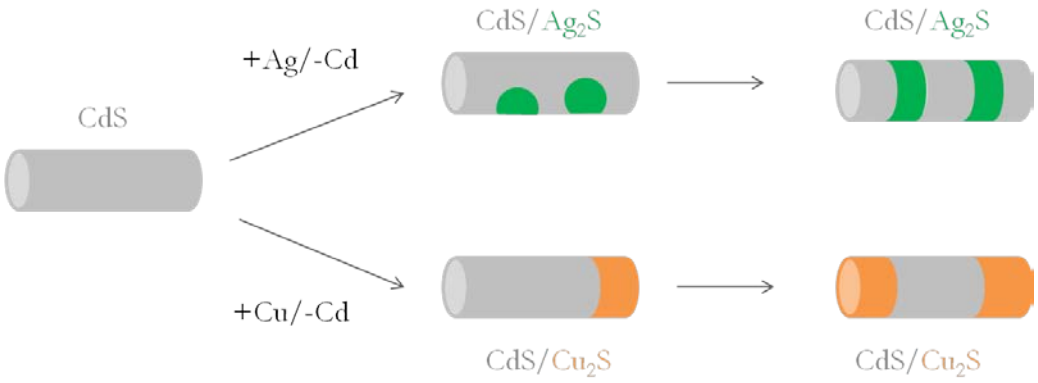


Figure 5-3 : Représentation schématique de la diffusion de l'argent et du cuivre dans un nano-bâtonnet de CdS de type wurtzite.

5.1.3.3 Conservation de la matrice anionique

En 2010, les premiers échanges cationiques sur des structures cœur-coque valident la conservation de la matrice anionique durant l'échange de cations [117]. Des cœurs sphériques de CdSe dans des bâtonnets de CdS ont été échangés en PbSe/PbS, avec une parfaite conservation des propriétés de confinement induites par la coque. Dans le cas du rétro-échange, l'absorption

des objets est retrouvée avec une bonne précision. Cependant, la fluorescence des structures échangées est souvent plus faible que la fluorescence initiale. En effet, les structures échangées peuvent présenter des défauts structurels (régions de structure zinc blende dans une structure wurtzite, joints de grain…), des défauts de ligands et il peut y avoir des cations résiduels du matériau précédent. Le groupe d'Alivisatos a montré que la présence d'impuretés en très faible quantité (non détectables en EDS) était à l'origine de la perte de fluorescence dans des nanocristaux de CdSe/CdS rétro-échangés [118]. Une méthode pour éjecter les impuretés hors des CdSe/CdS rétro-échangés consiste à chauffer les nanocristaux en présence de TBP, qui se complexe facilement avec le cuivre, pour faciliter encore le départ des quelques ions cuivre restants. Cette méthode permet de retrouver une émission comparable aux structures initiales.

L'échange au zinc à partir de sphères incluses dans des bâtonnets en CdSe/CdS permet lui aussi d'obtenir des structures cœur-coque [119]. Les nanoparticules de ZnSe/ZnS obtenues par cette méthode sont fluorescentes dans l'UV entre 3,07 eV et 3,33 eV, avec un rendement quantique proche de 15%.

5.1.4 Autres échanges

5.1.4.1 Echanges partiels

La quantité de cations échangés peut être contrôlée pour former des nanocristaux complètement échangés, des hétérostructures avec des domaines de tailles variables ainsi que des nanocristaux dopés en insérant une très faible quantité de cations.

Des hétérostructures de formes variées avec des proportions de cations différentes [120] ou bien avec des structures cristallines différentes [121] sont réalisées par échange de cations.

Les échanges partiels ont été adoptés pour obtenir des nanocristaux cœur-coque à partir de nanocristaux d'un seul matériau. Les cations diffusent et échangent les couches externes des particules. La taille du cœur diminue et les particules finales ont une taille proche des particules initiales. Cette procédure a permis de réaliser des CdS/HgS [107] et des particules de PbSe/CdSe sur lesquelles une coque de ZnS est réalisée ensuite (schématisé dans la figure 5-4) [122].

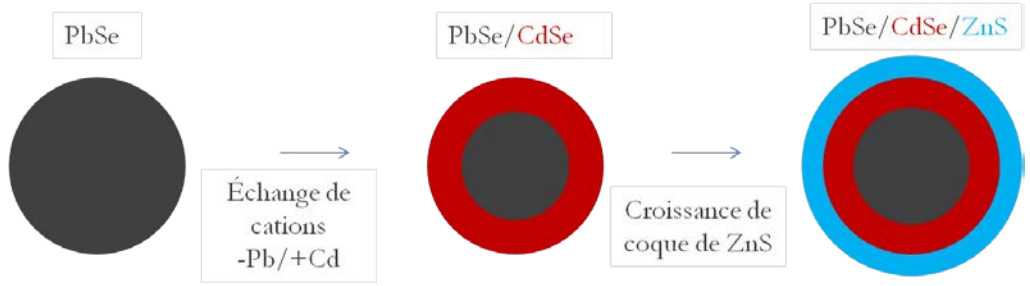


Figure 5-4 : Nanocristaux coeur-coque de PbSe/CdSe/ZnS réalisés par échange de cations partiels. D'après [122].

Au contraire, les cations peuvent aussi diffuser dans les structures pour former des alliages dans lesquels les cations initiaux et finaux sont mélangés. Cette situation a été décrite dans le cas de nanocristaux de CdTe transformés en alliages CdHgTe après échange partiel au mercure [123]. Récemment, le groupe de Donega a montré que l'interface entre le cœur et la coque pouvait être finement contrôlée pour former des interfaces abruptes ou des gradients de ZnSe/CdSe [124].

Enfin, les échanges de cations sont utilisés pour doper des nanocristaux si une faible quantité de cations pénètre dans le réseau, tel que cela a été montré pour le dopage de petits agrégats de taille contrôlée de ZnS, ZnSe et ZnTe par du manganèse [125].

5.1.4.2 Extension des matériaux échangeables et échangés

En 2008, des échanges de nanocristaux de CdS, CdSe et CdTe ont été réalisés pour former des nanocristaux de PdS, PtS, PdSe, PtSe et PtTe [126]. Ces échanges montrent l'importance de la solvatation des cations car les structures à base de Pd et Pt sont plus difficiles à former que celles à base d'argent. Dans ce cas, la réaction est favorisée en réalisant l'échange en milieu biphasique.

La polyvalence de l'échange de cations a été étendue pour obtenir des semi-conducteurs III-V tels que GaAs, InAs et InP à partir de Cd_3As_2 et Cd_3P_2 [109]. A nouveau, ces matériaux sont difficiles à synthétiser par voie colloïdale et l'échange de cations est une alternative simple et efficace pour les fabriquer. L'échange de cations a aussi été appliqué avec succès à des matériaux métalliques. Il est possible par exemple d'échanger des atomes de fer par des atomes de cobalt [110].

5.1.4.3 Echanges sur structures bidimensionnelles

Peu d'échanges sur des nanoplaquettes ou nanomembranes ont été réalisés jusqu'à présent. Un échange partiel sur des nanofeuillets de ZnS et ZnSe a été décrit pour former des hybrides CdZnS et CdZnSe qui ont des propriétés catalytiques intéressantes [127]. Des films de ZnS ont été transformés en Ag_2S, Cu_2S, Bi_2S_3 et Sb_2S_3 [128].

Enfin, des nano-disques de CdTe en structure wurtzite ont été synthétisés par échange de cations à partir de nano-disques de Cu_2Te. La forme est très bien conservée et les objets obtenus présentent une photoluminescence avec un rendement quantique pouvant atteindre les 36% [129].

5.2 Echanges sur nanoplaquettes

Dans cette seconde partie, nous décrirons les échanges de cations que nous avons réalisés et qui sont résumés dans la figure 5-5. L'objectif est d'utiliser la technique d'échange pour accéder à de nouveaux matériaux bidimensionnels. Dans un premier temps, nous avons réalisé des nanoplaquettes de ZnS et PbS à partir de nanoplaquettes de CdS. Dans un second temps, nous avons étendu cette méthode aux nanoplaquettes cœur-coque CdSe/CdS et nous avons observé que la structure cœur-coque était conservée dans les nanoplaquettes ZnSe/ZnS et PbSe/PbS. Pour finir, nous avons utilisé la procédure d'échange de cations sur les nanoplaquettes pour

étudier le mécanisme de diffusion des ions cuivre dans des structures anisotropes de structure cristallographique cubique.

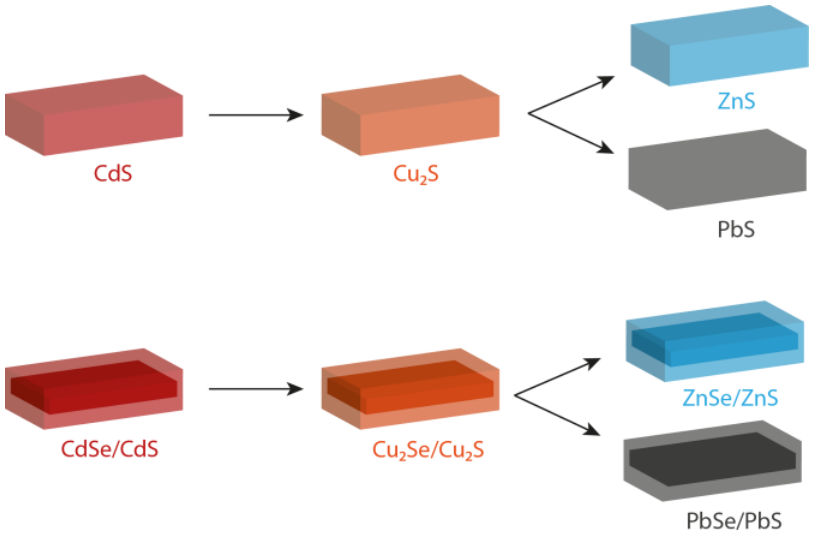


Figure 5-5 : Stratégie envisagée pour obtenir des nanoplaquettes en homomatériau et des nanoplaquettes cœur-coque à base de zinc et plomb à partir de nanoplaquettes à base de cadmium.

5.2.1 Echange sur homomatériau

5.2.1.1 Conditions nécessaires pour les échanges

Reprenons les conditions citées dans le paragraphe 5.1.1 pour les échanges de cations que nous voulons réaliser sur les nanoplaquettes pour passer du cadmium au cuivre puis du cuivre au zinc ou au plomb.

Les rayons ioniques listés dans le tableau 1 montrent que les cations sont plus petits que les anions, ce qui suggère qu'ils pourront diffuser à travers le réseau d'anions. Le plomb, plus gros, nécessitera un grand excès de cations pour déclencher l'échange.

Ion	Cu^{+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	S^{2-}	Se^{2-}
Rayon ionique (Å)	0,8	0,74	0,92	1,33	1,7	1,84

Tableau 1 : Rayon ionique des cations utilisés pour les échanges [130].

Les précurseurs utilisés sont solubles dans le méthanol ($[(CH_3CN)_4Cu]PF_6$, $Cd(NO_3)_2$, $Pb(OAc)_2.3H_2O$) ou dans un mélange d'octadécène et d'oleylamine ($ZnCl_2$). Pour la première étape qui consiste à échanger les atomes de cadmium par les atomes de cuivre, l'échange est favorisé par la thermodynamique et par la présence de méthanol, qui solubilise mieux les ions

Cd^{2+} que les ions Cu^{+}. Pour la deuxième étape vers le cadmium ou le plomb, les cations M^{2+} sont introduits en large excès et on ajoute de la tributylphosphine (TBP) qui se complexe bien avec le cuivre et facilite son départ. Enfin, l'écart de paramètre de maille entre les différentes structures (de l'ordre de 5 %) est suffisamment faible pour envisager le passage d'une structure à l'autre sans dégradation de la matrice anionique. Pour l'échange du cuivre au zinc, l'échange se fait à chaud pour faciliter la sortie des ions cuivre et l'entrée des ions zinc.

	Structure cristallographique	Paramètre de maille (Å)	Différence de paramètre de maille avec Cu_2S
Cu_2S chalcocite	cubique	5,725	
$Cu_{1,95}S$ digenite	cubique	5,6	
CdS	zinc blende (cubique)	5,82	2-4 %
ZnS	zinc blende (cubique)	5,42	3-5 %
PbS	type NaCl (cubique)	5,92	3-6 %

Tableau 2 : Paramètres de maille des différents matériaux étudiés et différence entre les paramètres de maille des matériaux échangés

5.2.1.2 Nanoplaquettes de ZnS et PbS

5.2.1.2.1 Nanoplaquettes de CdS épaisses

Les matériaux de départ sont des nanoplaquettes de CdS qui possèdent 12 monocouches d'épaisseur. Elles sont fabriquées à partir de nanoplaquettes CdS par croissance dans l'épaisseur de CdS monocouche par monocouche [83], [100]. Pour les faire grandir dans l'épaisseur, le protocole utilisé est identique à celui décrit dans le chapitre 4.

5.2.1.2.2 Echange préalable au cuivre

La concentration en cadmium des échantillons est estimée en mesurant leur absorption à 350 nm. Cette valeur peut être reliée à la quantité de matériau cristallisé dans l'échantillon et donc à la concentration en cadmium (voir en annexe)[131], [132]. Pour cette première étape d'échange, les nanoplaquettes sont dispersées dans du toluène. Toutes les opérations durant l'échange sont réalisés sous atmosphère inerte en boîte à gants. Le précurseur de cuivre $[(CH_3CN)_4Cu]PF_6$ comporte du cuivre (+I) et s'oxyde très facilement à l'air. Une solution de $[(MeCN)_4Cu]PF_6$ dans le méthanol est préparée à 53 mmol/L. A la solution de plaquettes est additionnée la solution de cuivre avec un excès de cuivre entre 2 et 10 fois supérieur au cadmium. La couleur de la solution passe instantanément du rouge au noir après contact avec le cuivre. Deux lavages au méthanol sont effectués puis les plaquettes sont redispersées dans le toluène.

A partir de ces matériaux échangés au cuivre, nous avons réalisé des échanges au cadmium, plomb et zinc.

5.2.1.2.3 Rétro-échange

Le rétro-échange consiste à faire un premier échange au cuivre puis un second échange au cadmium pour tester la qualité de l'échange en comparant les objets échangés avec les objets initiaux. Une solution de cadmium est préparée en dissolvant 43 mg de nitrate de cadmium $Cd(NO_3)_2.4H_2O$ dans 1 mL de méthanol et 100 µL de TBP. Un large excès de cette solution est ajouté aux NPLs Cu_2S. Après une heure d'agitation à température ambiante, quelques gouttes d'oléate de cadmium sont introduites dans le mélange pour stabiliser les nanocristaux qui sont ensuite précipités deux fois au méthanol puis dispersés dans le toluène.

5.2.1.2.4 Echange au plomb

De manière analogue au rétro-échange, les NPLs peuvent être transformées en plaquettes à base de plomb.

Une solution de plomb est préparée par dissolution de 56 mg d'acétate de plomb $Pb(OAc)_2.3H_2O$ dans 1 mL de méthanol et 100 µL de TBP. Après ajout d'un excès de plomb aux plaquettes Cu_2S, la réaction est laissée sous agitation à température ambiante pendant une heure, en boîte à gants.

5.2.1.2.5 Echange au zinc

L'échange au zinc enfin se fait de manière différente. Il a été décrit par le groupe de Manna en 2011 [115]. Les NPLs Cu_2S sont dispersées dans 2 mL de TOP. 125 mg de chlorure de zinc, 3 mL d'ODE et 2 mL d'oleylamine sont dégazés dans un ballon tricol puis portés à 250°C sous argon. Les NPLs Cu_2S dispersées dans 2 mL de TOP sont injectées rapidement et recuites 5 minutes à 250°C. La couleur de la solution de plaquettes à base de cuivre disparaît dès l'injection pour donner une solution presque incolore. Le ballon est refroidi et les nanocristaux sont lavés deux fois au méthanol avant d'être dispersés dans du toluène.

Les spectres d'absorption (figure 5-6) et les diffractogrammes des rayons X (figure 5-7) comparent les données acquises sur les nanoplaquettes initales de CdS de 12 monocouches, les nanoplaquettes issues du rétro-échange (cuivre puis cadmium), de l'échange au cuivre puis zinc et de celui au cuivre puis plomb. Le spectre d'absorption des NPLs rétro-échangées confirme la conservation de la structure excitonique, avec un léger élargissement des pics d'absorption, mais le premier pic reste à la même longueur d'onde : 493 nm. La DRX des deux structures corrobore leur similitude.

Les nanoplaquettes échangées au zinc absorbent dans l'ultra-violet. Deux pics excitoniques sont repérés à 324 nm et 296 nm. Leur structure cristallographique en zinc blende, comme celle des NPLs CdS est appuyée par la DRX (figure 5-7).

Enfin, l'échange au cuivre suivi de l'échange au plomb engendre des objets identifiés comme des PbS de structure cristallographique de type NaCl (rock salt), qui absorbent à partir de 1 µm. Aucun pic excitonique n'est visible sur le spectre d'absorption (figure 5-6).

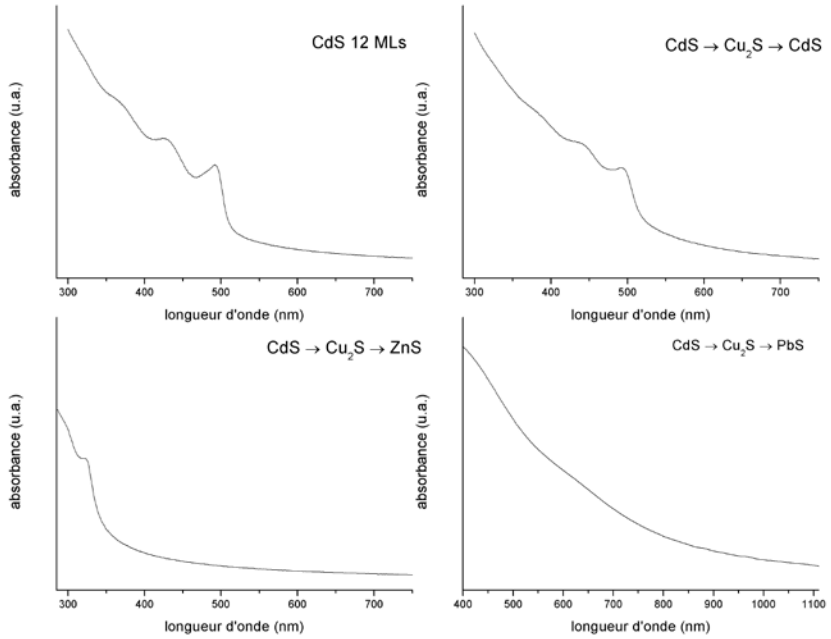


Figure 5-6 : Spectres d'absorption des nanoplaquettes initiales CdS, rétro-échangées CdS, échangées au zinc ZnS et au plomb PbS

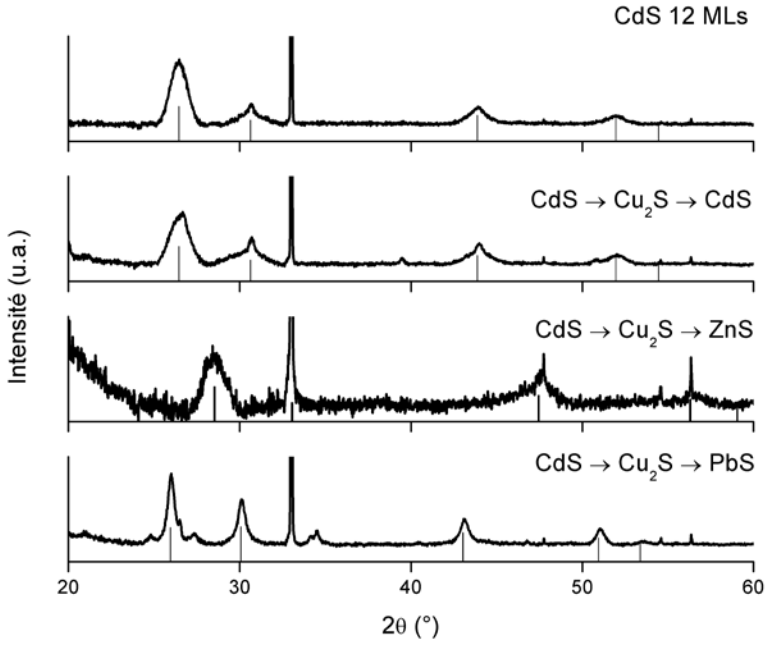


Figure 5-7 : Diffractogramme des rayons X des nanoplaquettes initiales CdS, rétro-échangées (CdS), échangées au zinc (ZnS) et au plomb (PbS). Les diffractogrammes de référence sont ceux du CdS (03-065-2887), du ZnS (00-005-0566) et du PbS (00-005-0592)

Les images de microscopie en transmission des quatre synthèses sont représentées dans la figure 5-8. Bien que les nanoplaquettes initiales aient des formes quelque peu variables, les images confirment que la morphologie est bien conservée après échange.

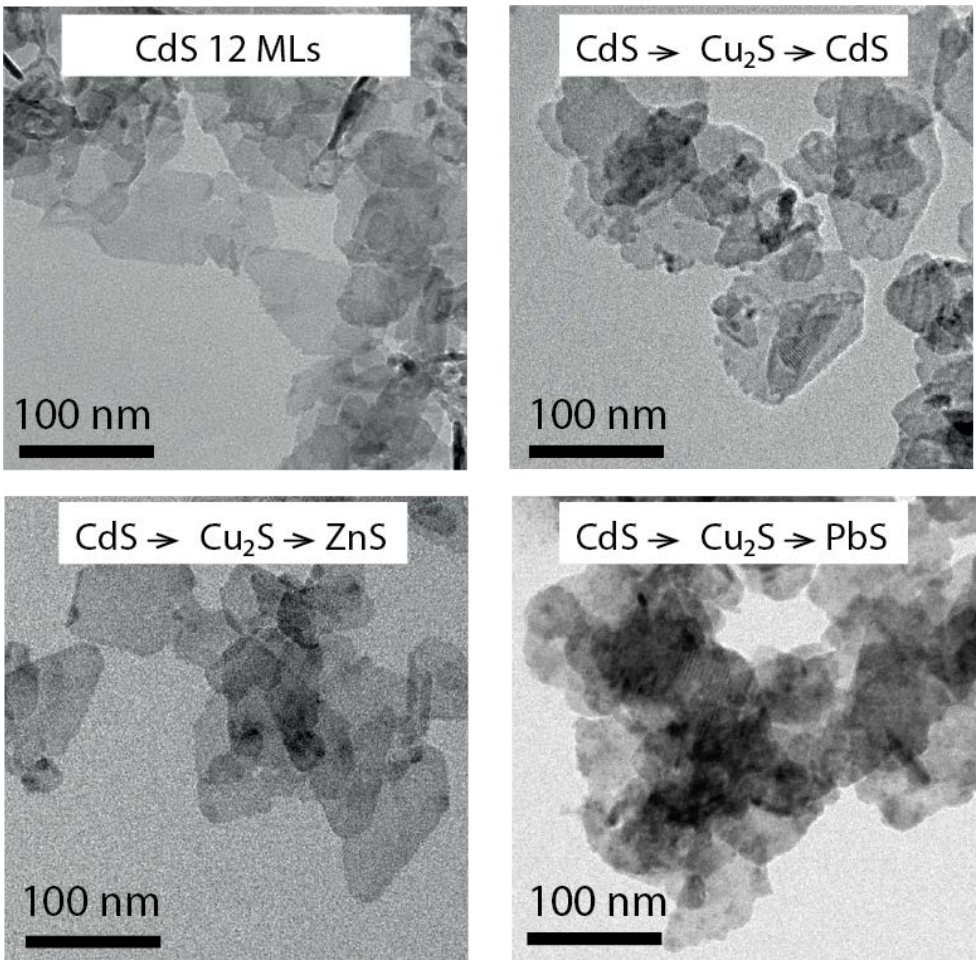


Figure 5-8 : Images de microscopie éléctronique en transmission des nanoplaquettes initiales CdS, rétro-échangées CdS, échangées au zinc ZnS et au plomb PbS

5.2.1.3 Perspectives : ZnSe, PbSe

Récemment Silvia Pedetti a mis au point au laboratoire un protocole de croissance de CdSe dans l'épaisseur des plaquettes. Nous avons appliqué ce protocole à des grandes plaquettes de CdSe sous forme de rouleaux de 3 monocouches. Les spectres d'absorption pendant la croissance dans l'épaisseur sont représentés dans la figure 5-9. Les plaquettes obtenues mesurent 150 à 200 nm et paraissent granuleuses. Un échange au zinc a été réalisé sur ces plaquettes et les objets finaux présentent le même type de morphologie (figure 5-10). Des expériences complémentaires permettraient d'avoir accès facilement à des nanoplaquettes de ZnSe, mais aussi de PbSe. Ces dernières n'ont encore jamais été étudiées dans la littérature.

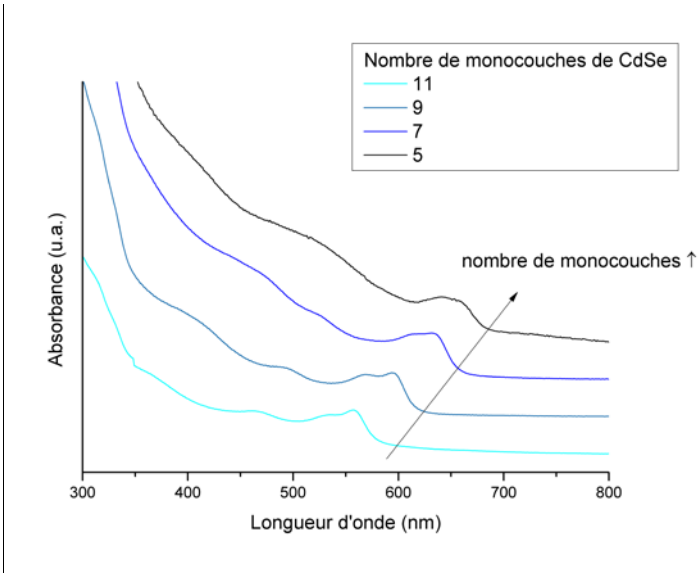


Figure 5-9 : Spectres d'absorption de nanofeuillets de CdSe après croissance dans l'épaisseur de CdSe monocouche par monocouche.

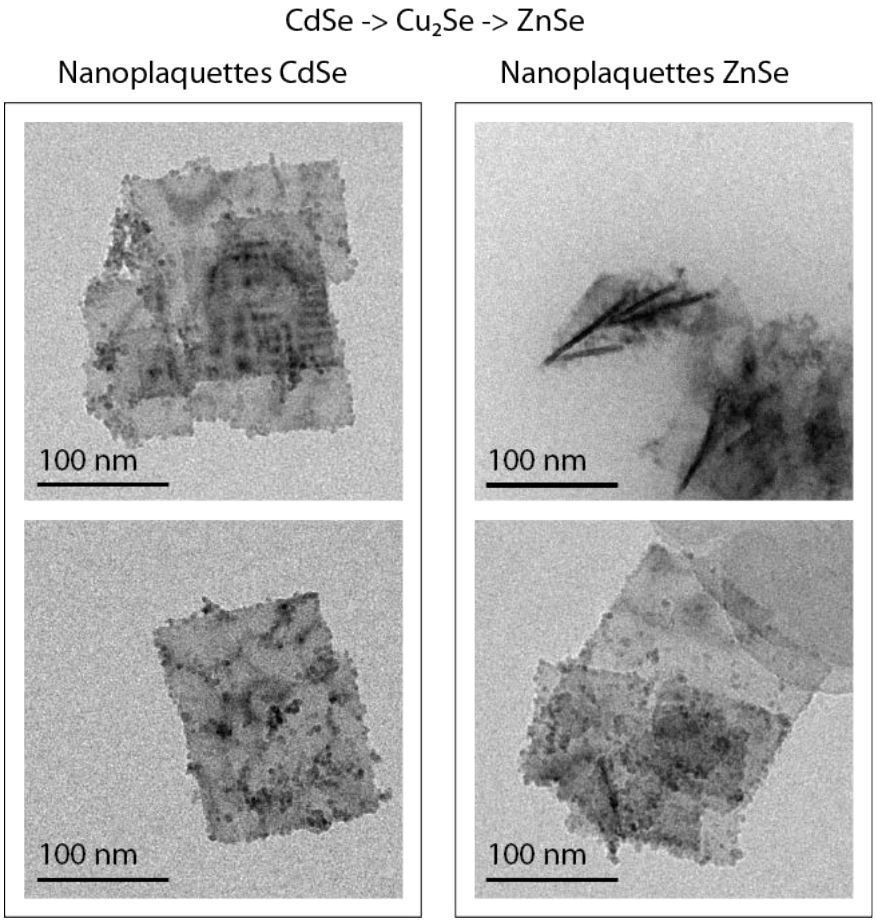


Figure 5-10 : Echange de cations sur des nanoplaquettes de CdSe. Images MET des plaquettes initiales et des plaquettes échangées au zinc.

5.2.2 Echange sur hétéromatériau

En utilisant les mêmes procédures que pour les NPLs CdS, nous avons échangé des NPLs CdSe/CdS pour fabriquer des NPLs cœur-coque à base de zinc et plomb. Les études sur le matériau intermédiaire Cu_2Se/Cu_2S ont pu être plus détaillées que dans le cas des NPLs CdS car la synthèse des NPLs CdSe/CdS est mieux contrôlée, notamment en termes d'épaisseur et de forme.

5.2.2.1 Passage par le cuivre

Nous avons vu dans les deux premières parties qu'il était nécessaire de passer par un intermédiaire au cuivre pour effectuer des échanges de cations à partir du cadmium vers le zinc et le plomb.

Des plaquettes cœur-coque sont synthétisées monocouche par monocouche afin d'en connaître la composition initiale avec le plus de précision possible et pouvoir comparer les compositions élémentaires avant et après l'échange [100]. Sur des cœurs de NPLs CdSe (4 monocouches, 5 plans de cadmium pour 4 plans de sélénium), la croissance de quatre monocouches de CdS est effectuée (4 plans de soufre et 4 plans de cadmium de chaque côté des plaquettes).

Les objets obtenus sont caractérisés par spectroscopie d'absorption et microscopie électronique en transmission dans le paragraphe 4.1.3 du chapitre 4 (figure 4-4). Leur composition est analysée par spectroscopie dispersive en énergie (EDS).

L'analyse élémentaire par EDS sur les NPLs initiales et sur les NPLs échangées au cuivre est résumée dans le tableau 3.

		cations/anions	S/Se
CdSe/CdS	théorie	1,1	2
	mesure	1,1 ± 0,2	1,9 ± 0,2
Cu_2Se/Cu_2S	théorie	2,2	2
	mesure	1,9 ± 0,3	2 ± 0,3

Tableau 3 : Analyse de composition par EDS de plaquettes CdSe/CdS et après échange au cuivre

Les ratios expérimentaux sont assez proches des ratios théoriques. Les plaquettes échangées au cuivre possèdent environ deux fois plus de cations que les plaquettes initiales, ce qui conforte l'hypothèse d'un échange vers Cu_2Se/Cu_2S ou $Cu_{2-x}Se/Cu_{2-x}S$ (avec $1,7<x<1,95$) [26] mais la précision sur la mesure ne permet pas de trancher sur l'une ou l'autre phase. Les rapports entre les anions du cœur et de la coque sont stables lors de l'échange.

La structure des NPLs à base de cuivre est confirmée par DRX (figure 5-11). Pour trouver un diffractogramme de référence, des restrictions sur les atomes (Cu, Cd, S, Se) sont instaurées. Comme la structure cœur-coque mixte soufre/sélénium des nanoplaquettes Cu_2Se/Cu_2S n'est pas présente dans la base de données, les meilleures références trouvées pour modéliser le

diffractogramme de poudre de NPLs échangées correspondent au composé à base de soufre seulement Cu_2S. L'échantillon utilisé pour la DRX est constitué de NPLs cœur-coque avec une grosse coque de CdS réalisée par croissance continue. Plusieurs références peuvent être attribuées au diffractogramme expérimental, avec des compositions différentes : Cu_2S et le $Cu_{1,95}S$ [133]. Ces deux matériaux sont sous leur forme cubique. Nous pouvons conclure que les nanoplaquettes Cu_2Se/Cu_2S sont sous forme cubique, même si nous ne pouvons savoir si elles sont sous forme chalcocite (Cu_2S) ou digénite ($Cu_{1,95}S$).

Les images de MET avant et après échange confirment que la forme de plaquette est conservée.

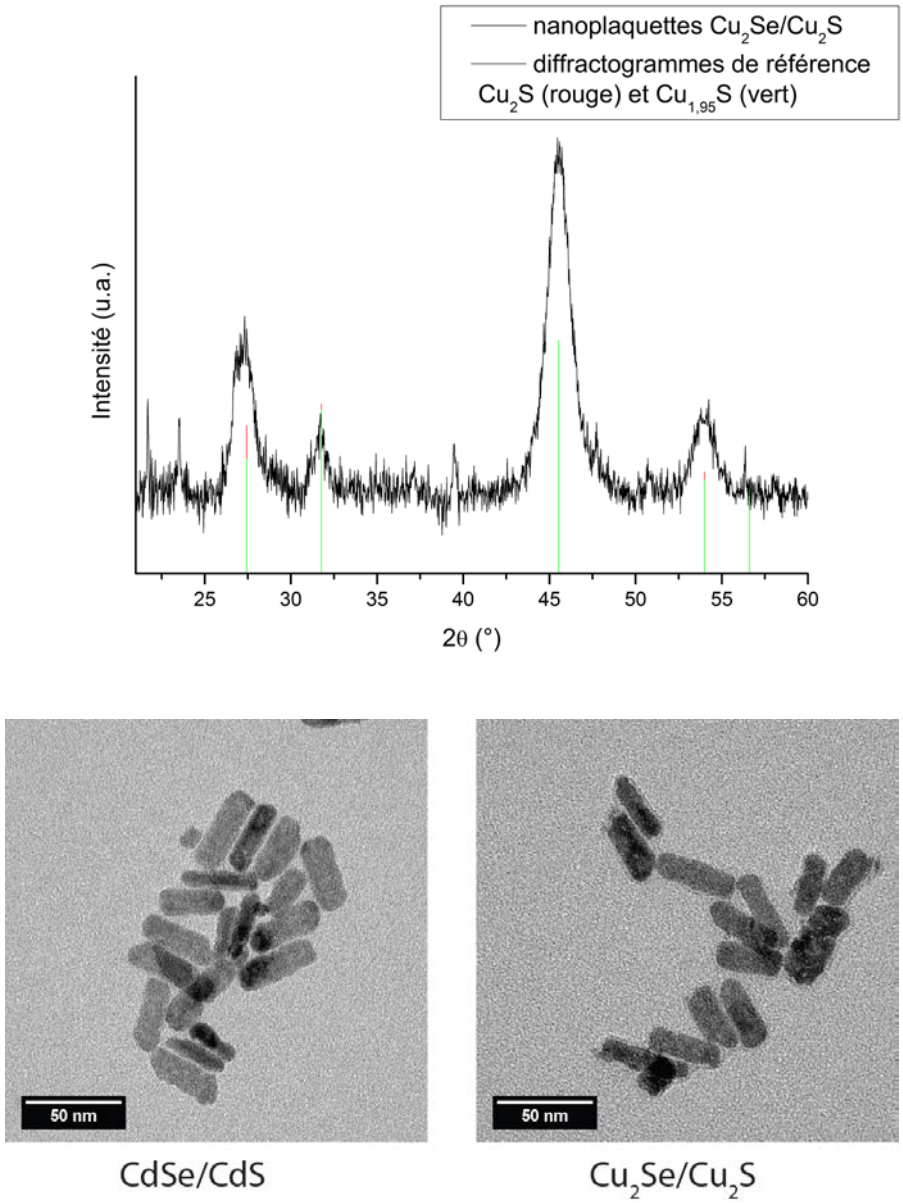


Figure 5-11 : Diffractogramme de rayons X des nanoplaquettes de CdSe/CdS échangées au cuivre et images MET de plaquettes avant et après échange au cuivre. Les diffractogrammes de référence sont ceux de $Cu_{1,95}S$ (03-065-7736) et Cu_2S (00-053-0522)

Concernant la stabilité colloïdale, les plaquettes cœur-coque CdSe/CdS sont stables dans l'hexane, le toluène ou le chloroforme. Elles sont entourées de ligands organiques comme l'octylamine ou l'acide oléique. La stabilité des NPLs échangées au cuivre n'a été retrouvée que pour les NPLs passivées par de l'octylamine, dans le chloroforme. Cependant, l'échange a bien lieu dans tous ces solvants, quelques soient les ligands. Les NPLs à base de cuivre doivent être stockées sous atmosphère inerte, dans des solvants anhydres et dégazés pour éviter leur oxydation.

5.2.2.2 Rétro-échange

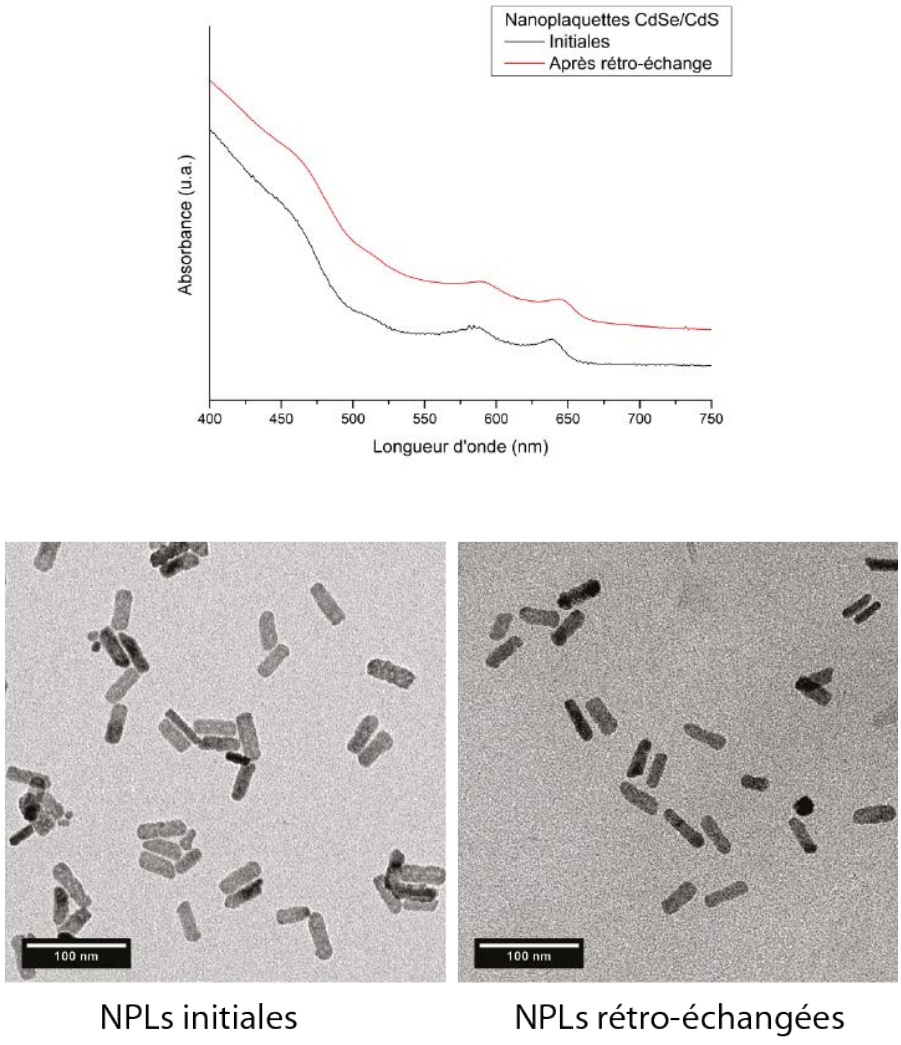


Figure 5-12 : Rétro-échange sur des NPLs CdSe/CdZnS. a) spectres d'absorption et images MET des plaquettes initiales b) et rétro-échangées c)

Le spectre d'absorption des objets obtenus par rétro-échange à partir de NPLs cœur-coque CdSe/CdZnS est comparé à celui des plaquettes initiales dans la figure 5-12. Les deux pics caractéristiques des plaquettes cœur-coque sont toujours bien visibles ce qui prouve que des

plaquettes cœur-coque sont bien retrouvées après le double échange de cations. Les pics sont décalés vers le rouge car les objets échangés ne contiennent plus de zinc. Les pics d'absorption sont plus larges après l'échange, ce qui peut être interprété par une introduction de défauts dans les plaquettes lors de l'échange (changement sensible de forme). Cette hypothèse sera discutée dans la suite. Les images de MET montrent des objets de forme similaire.

5.2.2.3 Echanges au plomb et au zinc : Nanoplaquettes PbSe/PbS et ZnSe/ZnS

5.2.2.3.1 Caractérisation des matériaux

Les résultats des échanges sur hétéromatériaux sont exposés dans la figure 5-13, avec les images de MET des objets, leur spectre d'absorption et leur diffractogramme de rayons X pour les NPLs initiales CdSe/CdS, les NPLs ZnSe/ZnS et les NPLs PbSe/PbS.

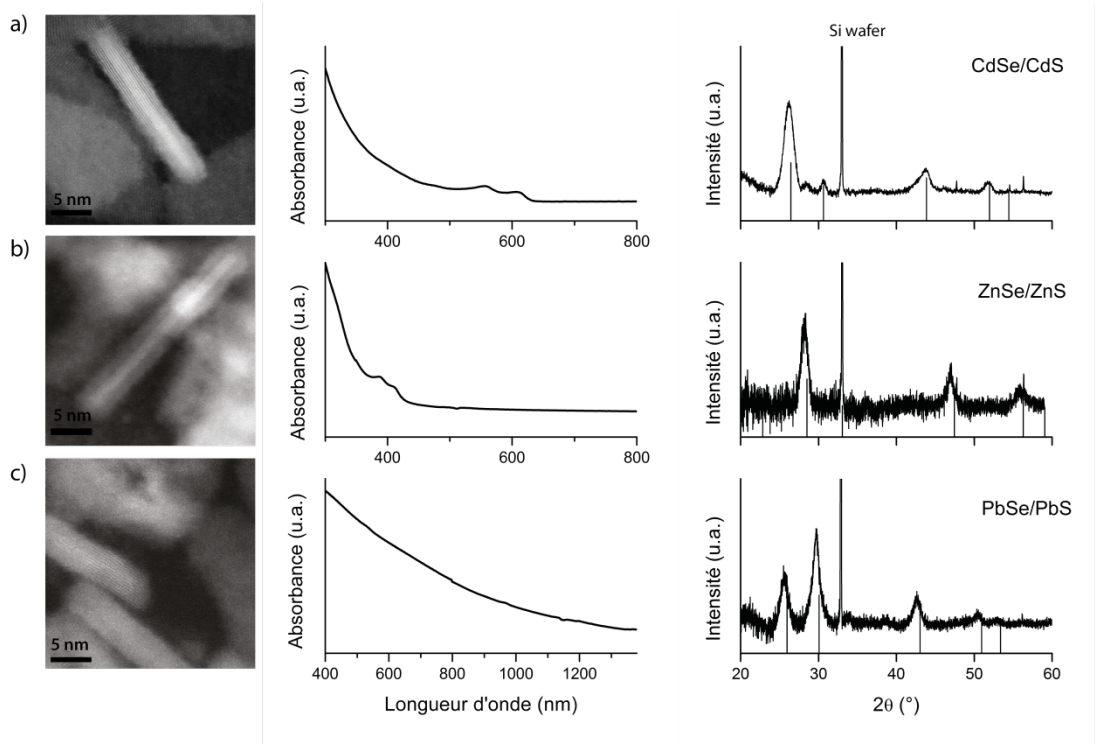


Figure 5-13 : Echanges de cations sur plaquettes cœur-coques. a) Nanoplaquettes CdSe/CdS, b) ZnSe/ZnS, c) PbSe/PbS. Les diffractogrammes de référence sont ceux du CdS (03-065-2887), du ZnS (00-005-0566) et du PbS (00-005-0592)

La première ligne caractérise les NPLs cadmium initiales (figure 5-13.a). L'image HAADF permet de distinguer nettement le contraste entre le cœur et la coque. Les pics excitoniques sont à 610 nm et 557 nm. La diffraction des rayons X confirme la présence d'une structure zinc

blende. Le léger décalage vers les petits angles des pics expérimentaux par rapport à ceux du CdS pourrait s'expliquer par le paramètre de maille du CdSe plus grand que celui du CdS et par la dilatation des structures.

L'échange au zinc est représenté dans la deuxième ligne (figure 5-13.b). Des pics excitoniques sont repérés en absorption à 411 nm et 387 nm. L'énergie de la bande interdite du ZnSe (zinc blende) est de 2,7 eV (460 nm) alors que celle du CdSe (zinc blende) est de 1,66 eV (747 nm). La DRX confirme le réseau cubique zinc blende des NPLs et les images MET soulignent la conservation de la matrice anionique de la structure cœur-coque.

L'échange au plomb, dans la troisième ligne (figure 5-13.c), ne permet pas d'obtenir de pics excitoniques pour les nanocristaux formés. Ceux-ci absorbent dans l'infrarouge à partir de 1,2 µm. Les objets cristallisent en structure de type NaCl. Le contraste entre le cœur et la coque sur les images de MET de PbSe/PbS est beaucoup moins marqué à cause de la plus forte densité électronique du plomb mais le cœur et la coque restent dissociables.

Dans le cas du zinc, les expériences sont réalisées directement à partir des protocoles de la littérature, de manière très reproductible. Dans le cas du plomb, nous avons été confrontés à des difficultés ; le choix des solvants et les étapes de lavages se sont avérés cruciaux pour éviter la formation de produits secondaires lors de cet échange sur nanoplaquettes.

5.2.2.3.2 Echange au plomb : difficultés particulières

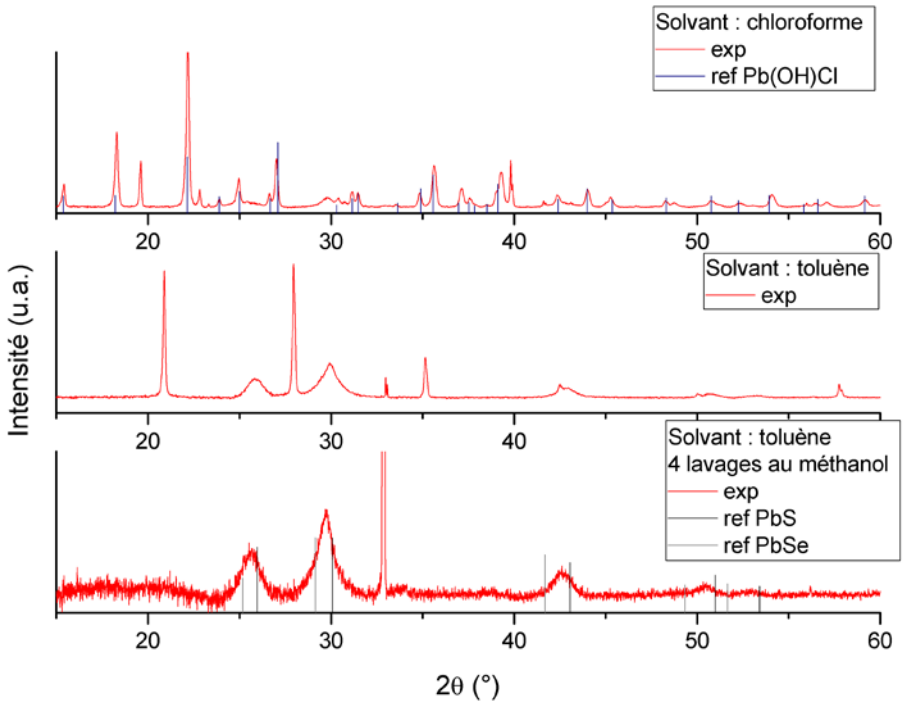


Figure 5-14 : Diffractogramme de poudres des précipités obtenus après échange au plomb selon le solvant utilisé et les lavages réalisés

Dans un premier temps, les expériences d'échange de cations ont été réalisées à partir de NPLs dispersées dans du chloroforme. Les diffractogrammes de RX présentent des pics fins et intenses assignés à Pb(OH)Cl. Cette espèce pourrait provenir de la réaction entre l'acétate de plomb en large excès et le chloroforme. En travaillant dans le toluène, ces pics sont supprimés. Cependant, de nouveaux pics sont toujours présents et majoritaires devant les NPLs. Ces pics proviennent probablement d'oxydes de plomb de stœchiométrie variable formés pendant la réaction à cause du large excès d'acétate de plomb introduit par rapport au cuivre (x100).

Cette nucléation secondaire est aisément supprimée par lavage au méthanol. Selon les échantillons, deux à quatre lavages sont nécessaires pour se débarrasser de ce composé et obtenir des NPLs à base de plomb pures.

Une autre difficulté rencontrée est l'oxydation des nanoplaquettes à base de plomb. Pour les imager en MET et faire de l'EDS, les grilles doivent être préparées dans la boîte à gants, dégazées sous vide secondaire et conservées ensuite sous argon. Sinon, les observations au MET montrent des objets ayant une forme de nanoplaquettes mais ne contenant plus que du plomb et de l'oxygène d'après les analyses en EDS.

5.2.2.3.3 Photoluminescence : premiers essais

Pour finir, ces échanges n'ont pas permis de retrouver de la fluorescence dans les matériaux rétro-échangés et les matériaux échangés au zinc. Cette perte de fluorescence peut être expliquée par la présence de quelques atomes résiduels de cuivre dans la structure qui constituent des pièges dans lesquels il y a recombinaison non-radiative des excitons. Des solutions ont été trouvées dans la littérature pour retrouver la fluorescence en expulsant les atomes de cuivre résiduels par chauffage à 100°C ou bien par introduction de TBP qui se complexe très bien au cuivre [118]. Ces solutions appliquées aux nanoplaquettes n'ont malheureusement pas permis de retrouver leur fluorescence. Cette dégradation des propriétés optiques pourrait s'expliquer de plusieurs manières. Elle pourrait provenir d'une dégradation légère de la surface des nanoplaquettes lors des échanges. En effet, la fluorescence des nanoplaquettes est très fortement dépendante de leur état de surface. De plus, la dégradation pourrait provenir de quelques atomes de cuivre qui restent dans la structure malgré les traitements post-échanges car les nanoplaquettes possèdent 10 à 100 fois plus d'atomes que les nanocristaux sphériques utilisés lors des échanges dans la littérature.

5.2.3 Mécanismes

5.2.3.1 Epaisseur limite

Afin que la matrice anionique soit conservée lors de l'échange de cations, nous avons vu précédemment que les nanocristaux devaient être de taille supérieure à la zone de réaction des cations dans le nanocristal. Ce seuil a été étudié sur des bâtonnets de CdS en wurtzite. Les

plaquettes que nous synthétisons sont des objets anisotropes de structure zinc blende. Nous nous sommes donc intéressés à la diffusion des cations lors de l'échange dans ces objets.

Les toutes premières expériences que nous avons réalisées ont été faites sur des NPLs cœurs. Les NPLs échangées montrent un décalage important en absorption vers les grandes longueurs d'ondes correspondant à un épaississement des NPLs et un élargissement des pics. Les images MET montrent des plaquettes qui mûrissent et s'agrègent (figure 5-15). De plus, le mûrissement est visible en absorption car les nanoplaquettes passent du jaune au rouge et le premier pic excitonique subit un décalage d'une soixantaine de nanomètres vers le rouge (figure 5-16). Les NPLs cœurs qui ont des épaisseurs comprises entre 0,9 et 1,5 nm ne permettent pas de conserver la structure cristalline pendant l'échange.

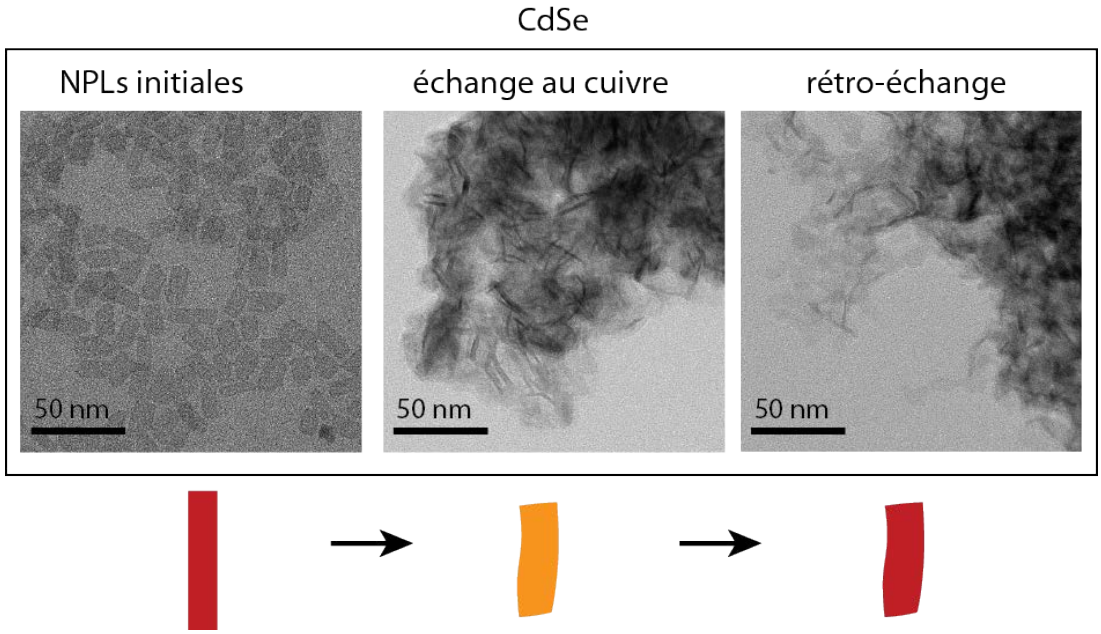


Figure 5-15 : Evolution de la forme des nanoplaquettes cœurs CdSe. Images de MET et schemas

Grâce au développement de la croissance dans l'épaisseur, nous avons pu tester l'échange de cations sur des objets plus épais [100]. La figure 5-16 représente les spectres d'absorption de NPLs de CdSe avec une épaisseur de coques allant de 0 à 6 monocouches de CdS, correspondant à des épaisseurs de 1 nm à 3-4 nm. Au fur-et-à-mesure de la croissance de la coque, les pics excitoniques sont mieux définis et moins élargis.

Les images MET de plaquettes de CdSe/$(CdS)_6$ confirment la stabilité des plaquettes après échange (figure 5-17). La forme est conservée, même si les structures apparaissent plus agrégées sur les images. La structure cœur-coque est visible dans les plaquettes au cuivre et dans les rétro-échangées.

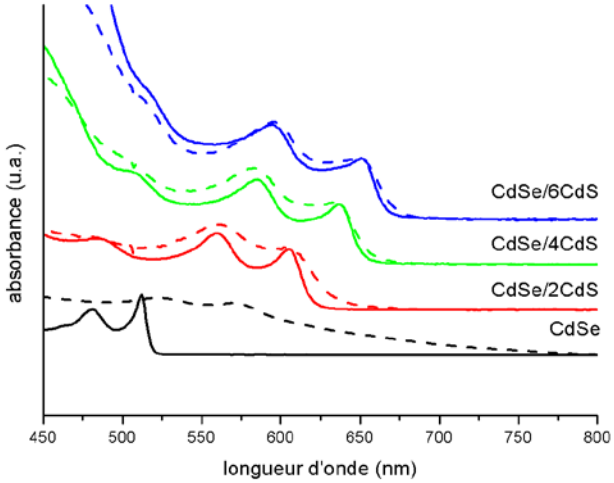


Figure 5-16 : Absorption de nanoplaquettes de CdSe avec différentes épaisseurs de coque (traits pleins) et ces mêmes nanoplaquettes après rétro-échange (traits pointillés)

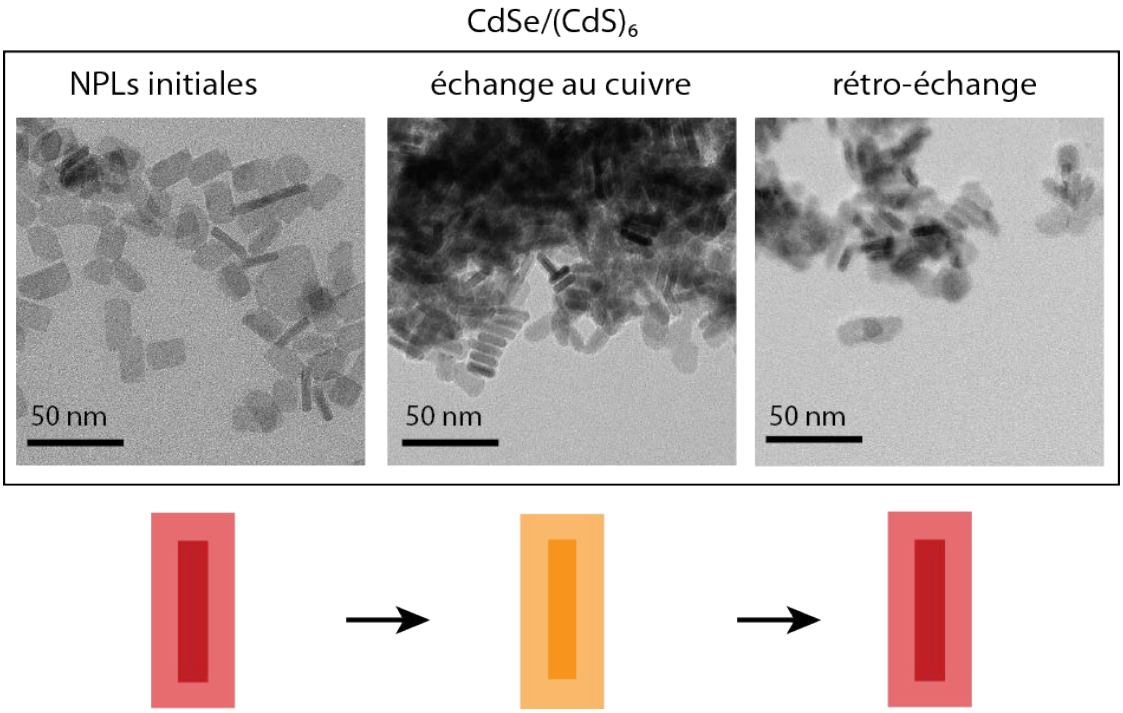


Figure 5-17 : Evolution de la forme des nanoplaquettes cœur-coque CdSe/CdS. Images de MET et schemas

Il existe donc dans les structures cubiques, de même que dans les structures hexagonales, une taille limite de nanocristaux à dépasser pour que les structures cristallines soient conservées. Alors que cette limite est de l'ordre de 5 nm pour les nanocristaux en wurtzite, déterminée sur des bâtonnets de CdS [108], nous avons observé que des nanoplaquettes de 3 nm d'épaisseur gardaient leur intégrité lors de l'échange au cuivre et au cadmium.

5.2.3.2 Diffusion du cuivre dans une structure cubique

La diffusion du cuivre dans les structures wurtzite a été déterminée en regardant l'évolution de bâtonnets de CdS de structure wurtzite lorsqu'ils sont soumis à des quantités croissantes de cations échangés. Dans ce cas, les ions cuivre diffusent préférentiellement par l'extrémité $(000\bar{1})$ puis par l'extrémité (0001) et le bâtonnet s'échange ainsi en partant des extrémités et non de matière isotrope [116].

Nous nous sommes demandés comment l'échange se faisait sur des objets de structure cristallographique zinc blende. Les plaquettes cœur-coque constituent un outil particulièrement adapté pour répondre à cette question et étudier la diffusion du cuivre par échange de cations dans une structure zinc blende, puisqu'elles sont anisotropes et suffisamment grandes pour pouvoir dissocier les régions riches en cadmium des régions riches en cuivre.

Plusieurs hypothèses peuvent être émises sur la propagation de la zone de réaction pour l'échange. Le cuivre pourrait diffuser de manière homogène dans toute la plaquette et avancer ainsi couche par couche dans l'épaisseur de la plaquette. Le mécanisme pourrait aussi faire intervenir certaines facettes privilégiées à cause de l'anisotropie de la structure, même si elles sont cristallographiquement identiques, et le cuivre pourrait diffuser dans les facettes latérales seulement ou, inversement, dans l'épaisseur uniquement. Enfin, le mécanisme de diffusion du cuivre dans la zinc blende pourrait être similaire à celui de l'argent dans la wurtzite, à savoir par îlots séparés sur les objets qui se rejoignent ensuite pour minimiser l'énergie créée aux interfaces.

Nous avons utilisé l'analyse élémentaire par spectroscopie dispersive en énergie (EDS) pour connaître la composition de NPLs contenant des quantités variables de cuivre. Ces expériences ont été réalisées au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN) à Marcoussis en collaboration avec Gilles Patriarche. Nous nous sommes intéressés à la localisation des ions cuivre dans des plaquettes échangées à partir de CdSe/CdS avec quatre monocouches de CdS de chaque côté d'une plaquette de CdSe de 4 monocouches.

La figure 5-18 représente trois nanoplaquettes sur la tranche, avec une plaquette initiale pure en cadmium, une plaquette dans laquelle 1/8 de cuivre a été introduit par rapport au cadmium et une plaquette échangée totalement au cuivre. Les cercles dessinés sur les plaquettes sont les zones sur lesquelles l'analyse élémentaire a été réalisée.

Sous ces images est tracé le pourcentage de cuivre par rapport aux cations (cuivre et cadmium) repéré dans le cercle en fonction de la position du cercle dans l'épaisseur de la nanoplaquette pour les NPLs contenant du cuivre. Pour la NPL pure en cadmium, le pourcentage de sélénium par rapport aux anions (sélénium et soufre) a été tracé afin de vérifier que les mesures donnent des résultats cohérents. Ainsi, l'évolution des anions dans la NPL pure cadmium est bien représentative de la structure cœur-coque. L'évolution progressive et non abrupte comme attendu dans une structure cœur coque de la répartition des anions s'explique par le fait que la sonde doit être modélisée par un disque de diamètre 1,5 nm et non un point.

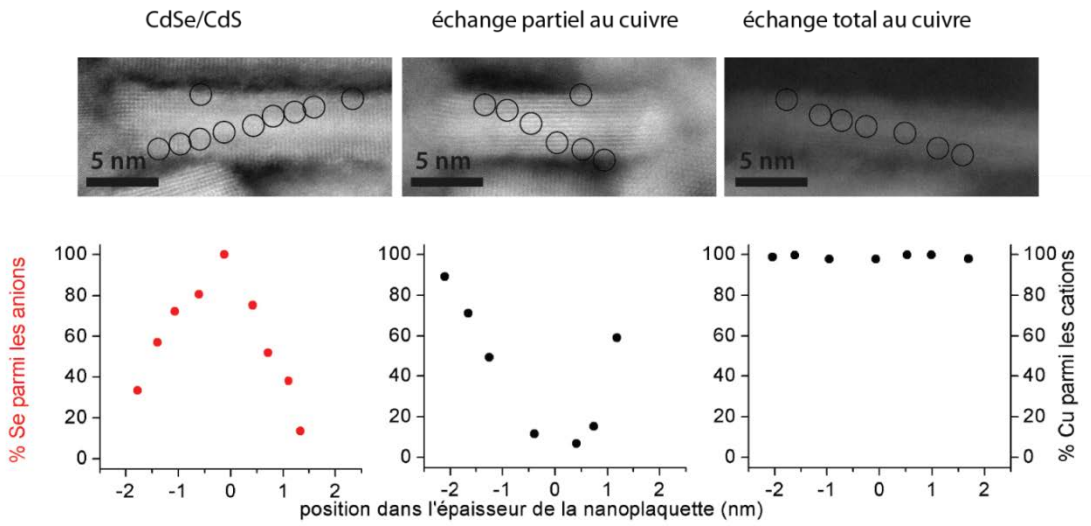


Figure 5-18 : Diffusion du cuivre dans les nanoplaquettes. Les cercles sur les images MET représentent la taille approximative de la sonde. Les pourcentages de cuivre ou de sélénium pour chacun de ces cercles sont tracés en fonction de la place du cercle dans l'épai

Dans le cas de l'échange partiel, l'évolution de la quantité de cuivre le long de l'épaisseur de la nanoplaquette est proche de l'évolution du sélénium dans le CdSe/CdS pur cadmium, avec des répartitions inversées. Cela suggère que le cuivre diffuse à partir des facettes vers le cœur. Des analyses aux extrémités des nanoplaquettes montrent de plus que la répartition du cuivre est identique sur les grandes facettes et les facettes latérales. De plus, les facettes qui sont dans le plan d'analyse contiennent elles aussi du cuivre, c'est pourquoi il y a toujours quelques atomes de cuivre dans les analyses, même quand celle-ci est réalisée dans le cœur de la plaquette. Lors des analyses sur différentes nanoplaquettes, nous n'avons pas vu de zones très riches et de zones très pauvres en cuivre côte à côte, ce qui laisse supposer que la diffusion ne se fait pas par domaines comme c'est le cas pour l'argent. Nous avons privilégié un modèle de diffusion plan par plan dans lequel le cuivre diffuse à partir de toutes les facettes de façon homogène sur les plans atomiques pour échanger d'abord la coque puis le cœur, comme le schématise la figure 5-19.

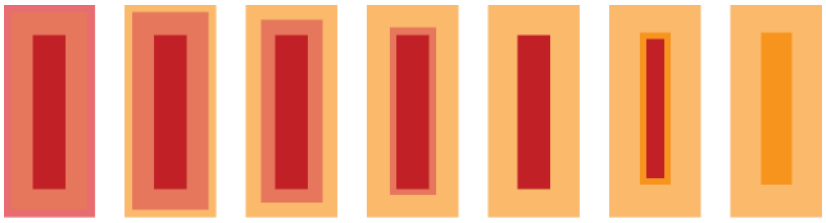


Figure 5-19 : Représentation schématique de la diffusion du cuivre dans une plaquette coeur-coque.

5.3 Conclusion

En conclusion, nous avons appliqué les protocoles d'échange de la littérature aux matériaux que nous synthétisons au laboratoire : les nanoplaquettes. En adaptant ces protocoles, à partir de nanoplaquettes CdS, nous avons réussi à synthétiser des nanoplaquettes PbS et ZnS avec des absorptions dans l'infrarouge et l'ultra-violet respectivement. Le protocole a aussi été utilisé pour fabriquer des nanoplaquettes de ZnSe. Afin d'obtenir des matériaux cœur-coque dans lesquels l'exciton est confiné dans le cœur, la même procédure a été appliquée à des nanoplaquettes CdSe/CdS. Ainsi, nous avons obtenu des nanoplaquettes de PbSe/PbS et ZnSe/ZnS. Ces nouveaux matériaux permettent d'étendre la gamme des longueurs d'onde accessible en absorption pour les matériaux bidimensionnels d'épaisseur contrôlée. En particulier, les matériaux à base de plomb pourraient être intégrés dans des détecteurs infra-rouge et les matériaux à base de zinc dans des photo-détecteurs.

Conclusion et perspectives

Les nanoplaquettes sont des nanocristaux dans lesquels le confinement quantique a lieu dans une dimension uniquement. Nous avons développé un protocole de synthèse colloïdale pour étendre latéralement les nanoplaquettes de CdSe par injection continue de précurseurs. La synthèse mise en place avec des précurseurs simples a permis de faire une étude systématique par spectroscopie d'absorption et microscopie électronique en transmission de l'influence des différents paramètres de synthèse sur la taille des objets et la qualité de la synthèse en terme de pureté des nanocristaux. Ce protocole permet de minimiser la nucléation secondaire de nanocristaux sphériques et d'autres populations de nanoplaquettes d'épaisseur différente. L'étude de l'évolution de la taille des objets obtenus a permis d'optimiser le protocole pour obtenir des objets de plusieurs centaines de nanomètres de dimensions latérales et d'épaisseur homogène de l'ordre du nanomètre. La méthode a été appliquée à différentes populations de nanoplaquettes de CdSe ainsi qu'aux nanoplaquettes de CdS et de CdTe.

Nous nous sommes intéressés au cas particulier des nanoplaquettes de CdSe de 3 monocouches d'épaisseur qui sont obtenues sous forme de « nano-rouleaux » après extension latérale. L'enroulement en solution a été confirmé en SAXS. Nous avons fait l'hypothèse que cet enroulement était causé par les contraintes induites par les ligands sur les grandes facettes. En adaptant une méthode de croissance de coque sur les nano-rouleaux, les ligands sont échangés et les structures se déroulent. Nous avons ainsi obtenu des nano-feuillets plats de 400 nm de côté et 1 nm environ d'épaisseur. Le dépliement des nano-rouleaux nous a permis de mettre en évidence des différences entre les nanoplaquettes synthétisées en changeant les précurseurs de sélénium. Pour les deux précurseurs utilisés, la structure est cubique et l'axe c est toujours selon l'épaisseur mais les facettes latérales sont orthogonales entre les deux types de synthèse. Cependant, l'axe d'enroulement est toujours le même, quelles que soient les facettes latérales.

Dans le but d'étendre le domaine d'absorption de ces nanostructures qui ont été obtenues avec des chalcogénures de cadmium, nous avons utilisé la technique d'échange de cations sur les nanoplaquettes. Nous avons ainsi obtenu des nanostructures de morphologie identique avec des compositions différentes. Les nanoplaquettes à base de zinc, cadmium et plomb synthétisées permettent d'avoir des matériaux qui couvrent la gamme de l'ultraviolet à l'infrarouge. Le mécanisme de diffusion du cuivre lors de l'échange de cations dans les structures de symétrie cristallographique cubique a été suivi grâce aux nanoplaquettes de CdSe/CdS. Le cuivre semble

diffuser couche par couche pour échanger les atomes de cadmium par des atomes de cuivre. Des nouvelles hétérostructures pourraient être créées de cette manière.

Les nanoplaquettes sont des puits quantiques colloïdaux. En cela, elles constituent des objets « modèles » pour étudier les propriétés de confinement des porteurs de charge car leur chimie de surface peut être contrôlée de la même manière que les nanocristaux sphériques. Les nanoplaquettes paraissent plus sensibles à l'environnement que les nanocristaux sphériques, même sous forme cœur-coque, probablement à cause de leurs grandes surfaces planes. Nous avons observé lors d'expériences préliminaires que la longueur d'onde du premier pic d'absorption dépendait fortement des ligands qui passivent les surfaces. Le contrôle atomique des facettes offrirait un cadre très intéressant pour faire des corrélations entre les propriétés optoélectroniques des nanocristaux et leurs chimie de surface.

Les nano-rouleaux et les nanofeuillets de CdSe de plusieurs centaines de nanomètres pourraient constituer des objets intéressants dans le cadre de l'étude des propriétés de transport des charges dans les nanocristaux uniques. Ils possèdent les dimensions latérales suffisantes pour pouvoir faire croître par lithographie des électrodes et faire des mesures de transport sous illumination ou non. Les premiers essais n'ont malheureusement pas été couronnés de succès car les nanofeuillets dont l'épaisseur est nanométrique se dégradaient sous le faisceau du microscope électronique à balayage. Une croissance mieux contrôlée dans l'épaisseur des nanofeuillets pourrait permettre d'éviter ce problème et aller sonder les propriétés du nanocristal unique.

L'incorporation de nanoplaquettes étendues dans les cellules solaires hybrides polymère/nanocristaux pourrait permettre d'améliorer le rendement de collection des électrons dans les dispositifs solaires. En effet, la morphologie est un des paramètres critiques pour obtenir une cellule solaire hybride efficace. L'exciton doit pouvoir être séparé à l'interface entre les deux matériaux et les charges doivent pouvoir être transportées jusqu'aux électrodes. La collection des électrons dans les cellules solaires hybrides a été améliorée en utilisant des nano-bâtonnets ou des nanostructures hyperbranchées qui permettent de créer un chemin de percolation des nanocristaux à travers le polymère pour que les électrons atteignent l'électrode [4], [5]. Les nanoplaquettes, fortement anisotropes, pourraient montrer une efficacité de collection améliorée.

Annexe 1

Abréviations et préparation des précurseurs

Abréviations

ODE : octadécène

TOP : trioctylphosphine

TOPO : oxyde de trioctylphosphine

TBP : tributylphosphine

Cd(myr)$_2$: myristate de cadmium $Cd^{2+}(C_{13}H_{27}COO^-)_2$

OA : acide oléique

TAA : thioacétamide

TOP-Se, TOP-Te : Se (Te) métallique dissout dans la TOP

NMF : N-methyl-formamide

Préparation du Se-ODE à 0,1 mol/L

140 mL d'ODE sont mis à dégazer sous vide à 70°C dans un ballon tricol de 250 mL. Le ballon est porté à 170°C sous argon. Une dispersion de 1,185 g de sélénium élémentaire dans 10 mL d'ODE est injectée lentement en montant la température par palier pour arriver à 205°C en veillant à ce que la solution redevienne limpide après chaque injection de quelques centaines de microlitres. Une fois l'injection terminée, le mélange est chauffé à 205°C pendant 30 minutes pour obtenir une solution rouge limpide. La solution refroidie, de couleur jaune, est stable pendant plusieurs mois.

Préparation du S-ODE à 0,1 mol/L

100 mL d'ODE sont mis à dégazer à 70°C dans un ballon tricol de 250 mL. Le ballon est mis sous argon et 320 mg de soufre élémentaire y sont ajoutés. Le mélange est chauffé à 120°C jusqu'à dissolution totale du soufre puis refroidi à température ambiante.

Préparation du $Cd(myr)_2$

1,23 g de $Cd(NO_3)_2.4H_2O$ (4 mmol) sont dissous dans 40 mL de méthanol. 3,13 g (12,5 mmol) de myristate de sodium sont dissous sous agitation dans 250 mL de méthanol. Quand les deux solutions sont limpides, la première solution est versée dans la seconde. Le $Cd(myr)_2$ précipite en un solide blanc. Il est filtré sur Büchner et lavé plusieurs fois au méthanol. Après les lavages, le solide est séché sous vide pendant une nuit.

Préparation de la TOP-Se (TOP-Te) à 1 mol/L

En boite à gants, 7,9 g ou 0,1 mol (Te : 12,76 g) de sélénium élémentaire sont agités dans 100 mL de TOP à température ambiante jusqu'à dissolution totale du sélénium (tellure).

Préparation de la TOP-Se (TOP-Te) à 2,24 mol/L (stœchiométrique)

En boite à gants, 1,77 g ou 22,4 mmol (Te : 2,86 g) de sélénium élémentaire sont agités dans 10 mL de TOP à température ambiante jusqu'à dissolution totale du sélénium (tellure).

Préparation de l'oléate de cadmium à 0,5 mol/L dans l'acide oléique

6,42 g d'oxyde de cadmium sont chauffés sous argon à 160°C dans 100 mL d'acide oléique. Quand le mélange devient limpide et incolore, le mélange est mis à dégazer sous vide à 70°C pendant 1h. La solution est transférée dans une bouteille de stockage avant sa solidification.

Annexe 2

Protocoles de synthèse

Synthèse de nanocristaux sphériques « Cao »

170 mg de $Cd(myr)_2$ (0,3 mmol) et 12 mg de sélénium en poudre (0,15 mmol) sont mis à dégazer dans 15 mL d'ODE dans un ballon tricol pendant 30 minutes sous vide. Le mélange est mis sous argon et chauffé à 240°C. Après 15 minutes, lorsque la longueur d'onde du premier pic d'absorption ne se décale plus vers le rouge, 200 µL d'acide oléique sont ajoutés à chaud. Le mélange est refroidi et précipité à l'éthanol par centrifugation à 5000 rpm pendant 5 minutes. Le précipité est redispersé dans 10 mL d'hexane.

Synthèse de nanoplaquettes de 3 monocouches (Sandrine Ithurria)

240 mg de $Cd(OAc)_2.2H_2O$ (0,9 mmol) et 150 µL d'acide oléique (0,45 mmol) sont mis à dégazer dans 15 mL d'ODE dans un ballon tricol à 80°C pendant 30 minutes sous vide. Le mélange est mis sous argon et chauffé à 180°C. A cette température, 150 µL de TOP-Se à 1 mol/L sont introduits rapidement dans le ballon. Le mélange est recuit pendant 30 minutes. La solution est précipitée deux fois à l'éthanol par centrifugation à 5000 rpm et le culot contenant les nanoplaquettes est resuspendu dans l'hexane.

Synthèse de nanoplaquettes de 4 monocouches (Sandrine Ithurria)

170 mg de $Cd(myr)_2$ (0,3 mmol) et 12 mg de sélénium en poudre (0,15 mmol) sont mis à dégazer dans 15 mL d'ODE dans un ballon tricol pendant 30 minutes sous vide. Le mélange est mis sous argon et la température de consigne est fixée à 240°C. Pendant la montée en température, entre 195°C et 205°C, 80 mg de $Cd(OAc)_2.2H_2O$ (0,3 mmol) sous forme de poudre sont introduits dans le ballon. La synthèse est arrêtée après 8 minutes de recuit par ajout de 2 mL d'acide oléique à chaud et refroidissement du milieu réactionnel. Les nanoplaquettes et les nanocristaux sphériques sont séparés par précipitation sélective en présence de solvants de polarité choisie, par mélange d'éthanol et d'hexane. Après centrifugation à 5000 rpm pendant 10 minutes, les nanoplaquettes sont récupérées dans le culot et le surnageant qui contient des nanocristaux isotropes et un excès de précurseurs n'ayant pas réagi est jeté. Plusieurs étapes de lavage peuvent être nécessaires afin d'obtenir une population pure de nanoplaquettes. Les nanoplaquettes sont ensuite redispersées dans 10 mL d'hexane ou de toluène.

Synthèse de nanoplaquettes de 4 monocouches optimisée

199 mg de $Cd(myr)_2$ (0,35 mmol) et 24 mg de sélénium en poudre (0,3 mmol) sont mis à dégazer dans 15 mL d'ODE dans un ballon tricol pendant 30 minutes sous vide. Le mélange est mis sous argon et la température de consigne est fixée à 240°C. Pendant la montée en température, entre 190°C et 195°C, 80 mg de $Cd(OAc)_2.2H_2O$ (0,3 mmol) sous forme de poudre sont introduits dans le ballon. La suite de la synthèse suit le protocole précédent des nanoplaquettes de 4 monocouches.

Synthèse de nanoplaquettes de 5 monocouches (Mickael Tessier)

170 mg de $Cd(myr)_2$ (0,3 mmol) sont mis à dégazer dans 14 mL d'ODE dans un ballon tricol pendant 30 minutes sous vide. Le mélange est mis sous argon et porté à 250°C. Une dispersion de 12 mg de sélénium (0,15 mmol) dans 1 mL d'ODE est injectée rapidement dans le mélange à l'aide d'une seringue. 40 secondes après l'injection, le septum est enlevé pour introduire 120 mg de $Cd(OAc)_2.2H_2O$ en poudre. Le mélange est laissé à recuire pendant 25 minutes. 2 mL d'acide oléique sont ajoutés avant de refroidir le ballon. La solution obtenue contient des nanoplaquettes de 5 monocouches, des nanocristaux sphériques et parfois de l'oxyde de cadmium. Les nanocristaux sphériques sont éliminés par précipitation sélective. L'oxyde de cadmium est éliminé ensuite par précipitation dans l'hexane et récupération du surnageant seul. Les nanoplaquettes sont ensuite redispersées dans 10 mL d'hexane ou de toluène.

Synthèse de nanoplaquettes de 3 monocouches étendues latéralement pour obtenir des nano-rouleaux de 200 nm de long

15 mL d'ODE sont dégazés sous vide puis portés à 240°C sous argon. Pendant ce temps, 386 mg de $Cd(OAc)_2.2H_2O$ (1,44 mmol) sont dissout dans 2 mL d'éthanol en chauffant légèrement. 172 µL d'acide oléique (0,48 mmol) sont ajoutés puis 12 mL de Se-ODE à 0,1 mol/L. 2 à 4 mL de butanol sont ajoutés jusqu'à obtention d'une solution monophasique. Cette solution est injectée dans le ballon à 240°C à l'aide d'un pousse-seringue en 20 minutes (débit de l'ordre de 50 mL/h). Afin de maintenir la température constante sans reflux, le septum est percé d'une aiguille pour permettre l'évacuation sous le flux d'argon de l'éthanol et du butanol. Après 20 minutes, 2 mL d'acide oléique sont ajoutés dans le ballon. Les plaquettes sont précipitées à l'éthanol et reprises dans l'hexane.

Synthèse de nanoplaquettes de 3 monocouches étendues latéralement pour obtenir des nano-rouleaux de 700 nm de long, co-synthétisés avec des plus petits rouleaux

15 mL d'ODE sont dégazés sous vide à température ambiante. Une solution contenant 768 mg de $Cd(OAc)_2.2H_2O$ (2,88 mmol), 344 µL d'acide oléique (0,96 mmol) et 12 mL de Se-ODE à 0,1 mol/L est préparée avec de l'éthanol et du butanol comme explicité dans la synthèse précédente. Cette solution est introduite dans une seringue et injectée dans l'ODE à 240°C pendant 40 minutes. Toutes les 5 minutes, un prélèvement de 4,75 mL est effectué dans le milieu. Dans le tableau ci-dessous, l'injection a été divisée en 8 injections de 4,75 mL suivies de prélèvements de 4,75 mL. Les quantités de matière avant et après prélèvement sont indiquées, ainsi que les dimensions latérales théoriques des nanoplaquettes.

injection n°	1	2	3	4	5	6	7	8
quantité de matière avant prélèvement/après injection	0,36	0,63	0,84	1,00	1,12	1,21	1,28	1,33
quantité de matière après prélèvement	0,27	0,48	0,64	0,76	0,85	0,92	0,97	1,01
surperficie d'une nanoplaquette (si S1 = 1)	1,0	2,3	4,1	6,3	9,3	13,3	18,5	25,4
dimensions latérales (si carré de 100 nm après injection n°1, nm)	100	152	201	252	306	365	430	504

Afin de maintenir la température constante sans reflux, le septum est percé d'une aiguille pour permettre l'évacuation sous le flux d'argon de l'éthanol et du butanol. Après 40 minutes, 4 mL d'acide oléique sont ajoutés dans le ballon. Les plaquettes sont précipitées à l'éthanol et reprises dans l'hexane.

Synthèse de nanoplaquettes de 4 monocouches étendues latéralement

2 mL de NPLs 513 (0,015 mmol en Cd) dans l'hexane sont introduits dans un ballon tricol avec 5 mL d'ODE. Le mélange est dégazé sous vide à température ambiante puis porté sous argon à 240°C. Une seringue contenant 90 mg de $Cd(OAc)_2.2H_2O$ (0,35 mmol), 0,1 mmol d'acide oléique, 1 mL d'éthanol, 1 mL de butanol et 3 mL de Se-ODE 0,1M est injectée en 30 minutes sur les petites plaquettes. Après 10 minutes, la température est baissée à 220°C pour éviter la nucléation de plaquettes plus épaisses. A la fin de la synthèse, 2 mL d'acide oléique sont ajoutés à chaud pour passiver les nanoparticules. Les nanofeuillets sont précipités dans l'éthanol et redispersé dans l'hexane.

Synthèse de nanoplaquettes de 5 monocouches étendues latéralement

4 mL de NPLs 553 (0,02 mmol en Cd) dans l'hexane sont introduits dans un ballon tricol avec 5 mL d'ODE. Le mélange est dégazé sous vide à température ambiante puis porté sous argon à 260°C. Une seringue contenant 0,7 mmol de $Cd(OAc)_2.2H_2O$, 0,35 mmol d'acide oléique, 2 mL d'éthanol, 2 mL de butanol et 3 mL de Se-ODE 0,1M est injectée en 30 minutes sur les petites plaquettes. A la fin de la synthèse, 2 mL d'acide oléique sont ajoutés à chaud pour passiver les nanoparticules. Les nanofeuillets sont précipités dans l'éthanol et redispersé dans l'hexane.

Synthèse de nanoplaquettes de CdS par injection continue

0,36 mmol de $Cd(OAc)_2.2H_2O$, 1 mL d'éthanol, 0,12 mmol d'acide oléique, 0,45 mmol de S-ODE 0,1 mol/L et 1 mL de butanol sont injectés en 30 minutes dans 15 mL d'ODE à 240°C.

Synthèse de nanoplaquettes de CdTe par injection continue

Une seringue avec 0,36 mmol de $Cd(OAc)_2.2H_2O$, 1 mL d'éthanol, 0,24 mmol d'acide oléique, 2 mL de butanol et une seringue avec 0,3 mmol de TOPTe 2,24 M dans 3 mL d'ODE sont préparées et injectées simultanément en 30 minutes dans 15 mL d'ODE à 200°C.

Protocole de croissance de coque de CdS ou CdZnS sur des CdSe (développé par Benoit Mahler et Brice Nadal)

1 mL de NPLs CdSe (0,03 mmol) sont introduits dans 4 mL de chloroforme. 100 mg de thioacétamide (TAA) et 1 mL d'octylamine sont ajoutés au mélange qui est mis aux ultra-sons jusqu'à dissoudre la thioacétamide. Après 5-10 minutes, la solution change de couleur et sont ajoutés 350 µL d'une solution de $Cd(NO_3)_2$ à 0,2 mol/L dans l'éthanol et 150 µL d'une solution de $Zn(NO_3)_2$ à 0,2 mol/L dans l'éthanol (ou 500 µL d'une solution de $Cd(NO_3)_2$ à 0,2 mol/L si la coque est pure CdS). Le pilulier est mis à l'étuve à 60°C pendant 3h. Le mélange est précipité deux fois à l'éthanol et redispersé dans le toluène pour séparer les plaquettes de la nucléation secondaire. Pour assurer une meilleure passivation des plaquettes, 200 µL de $Cd(NO_3)_2$ à 0,2 mol/L et 200 µL d'acide oléique sont ajoutés à la solution qui est précipitée à nouveau avec de l'éthanol et redispersée dans 5 mL de toluène.

Protocole de croissance de CdS monocouche par monocouche (développé par Sandrine Ithurria et Silvia Pedetti)

50 µL de NPLs CdSe 4 MLs (1,5 µmol) dans le toluène sont dilués dans 200 µL de NMF. 100 µL d'une solution de NaSH à 1 mol/L dans la NMF sont additionnés. La solution change de couleur et les particules sont lavées deux fois au toluène et à l'acétonitrile puis redispersées dans la NMF. 100 µL d'une solution de $Cd(NO_3)_2$ à 0.5 mol/L dans la NMF sont ajoutés aux NPLs. Le mélange est passé aux ultra-sons pendant environ 1 minute puis lavé deux fois comme précédemment. Les deux étapes sont répétées jusqu'à obtenir le nombre de couches souhaité. Pour repasser les NPLs en milieu apolaire, 20 µL d'acide oléique sont ajoutés aux NPLs dans la NMF. Après précipitation, les NPLs sont dispersées de façon stable dans le toluène.

Protocole de croissance de CdSe monocouche par monocouche (développé par Silvia Pedetti)

La réaction est réalisée sous atmosphère inerte pendant toute les étapes de croissance. 50 µL de NPLs CdSe 3 MLs (0,03 mmol) dans le toluène sont dilués dans 200 µL de NMF. 100 µL d'une solution de Na_2Se à 1 mol/L dans la NMF et l'éthanol (1:1 en volume) sont additionnés. Les particules sont lavées deux fois au toluène et à l'acétonitrile puis redispersées dans la NMF. 100 µL d'une solution de $Cd(NO_3)_2$ à 0.5 mol/L dans la NMF sont ajoutés aux NPLs. Le mélange est passé aux ultra-sons pendant environ 1 minute puis lavé deux fois comme précédemment. Les deux étapes sont répétées jusqu'à obtenir le nombre de couches souhaité. Pour repasser les NPLs en milieu apolaire, 20 µL d'acide oléique sont ajoutés aux NPLs dans la NMF. Après précipitation, les NPLs sont dispersées de façon stable dans le toluène.

Protocole de dépliement des nano-rouleaux de CdSe de 3 monocouches

1 mL de NPLs CdSe 462 sont introduits dans 4 mL de chloroforme. 20 mg de thioacétamide (TAA) et 200 µL d'octylamine sont ajoutés au mélange qui est mis aux ultra-sons jusqu'à dissoudre la thioacétamide. Après 10 minutes, la solution change de couleur et sont ajoutés 20 µL d'une solution de $Cd(OA)_2$ à 0,5 mol/L dans l'ODE. La réaction est laissée à température ambiante pendant 1h. Le mélange est précipité deux fois à l'éthanol et redispersé dans le chloroforme pour séparer les plaquettes de la nucléation secondaire. Pour assurer une meilleure

passivation des plaquettes, 200 µL de $Cd(OA)_2$ à 0,5 mol/L sont ajoutés à la solution qui est précipitée à nouveau avec de l'éthanol et finalement redispersée dans 2 mL de chloroforme.

Annexe 3

Méthodes de caractérisation

Spectroscopie optique

1. Absorption

Les mesures d'absorbance sont faites avec un spectromètre Cary Varian 5E. L'absorption des nanoparticules en solution nous donne des informations d'ensemble sur leur structure électronique à partir desquelles peuvent être déduites leur forme, taille, cristallinité, dispersité en taille et concentration.

Pour des nanocristaux sphériques, il existe des relations empiriques permettant de relier le diamètre des nanoparticules sphériques à la longueur d'onde du premier pic excitonique et d'en déduire la concentration en nanoparticules d'une solution grâce à son absorption à 350 nm.

Le diamètre de nanocristaux sphériques est déduit de la longueur d'onde du premier pic d'absorption par la formule empirique suivante [131]:

$$\mathrm{D} = -(6{,}6521\,.\,10-8).\lambda^3 + (1{,}9557\,.\,10-4).\lambda^2 + (9{,}2352\,.\,10-2).\lambda + 13{,}29$$

La loi de Beer-Lambert relie la concentration en nanoparticules dans la solution c à l'absorption de la solution :

$$A = \varepsilon\,.\,l\,.\,c$$

avec l la longueur de la cuve et ε le coefficient d'extinction molaire.

Le coefficient d'extinction molaire est relié au rayon des nanocristaux de CdSe par la relation empririque $\varepsilon = 1{,}438\,.\,10^{26}.r^3$, valable loin des bords de bande.

La concentration en nanocristaux est égale à $C_{NCs} = A_{350\,nm}.\frac{1}{\varepsilon} = A_{350\,nm}\,.\frac{1}{r^3}.6{,}954.10^{-27}$ [132].

Pour les nanoplaquettes, nous pouvons déduire la concentration en cadmium d'une solution de nanoplaquettes de CdSe par :

$$C_{CdSe} = C_{NPLs}\,.\,N_{\frac{CdSe}{NPLs}} = A_{350\,nm}\,.\frac{1}{r^3}.6{,}954.10^{-27}.\frac{4}{3}\pi r^3.\frac{2}{V_{unit}}.$$

D'où

$$C_{CdSe} = A_{350\,nm} \,.\, 6{,}954.10^{-27} . \frac{4}{3}\pi \frac{4}{(0{,}608.10^{-7})^3} .$$

La concentration en nanoplaquettes est déduite de cette valeur et des dimensions mesurées sur les images de microspcopie électronique en transmission.

2. Photoluminescence

La photoluminescence des nanocristaux est suivie avec un fluorimètre Fluoromax-3 de Jobin Yvon Horiba. La mesure d'ensemble de la fluorescence donne des informations sur la qualité d'émetteur de l'échantillon. Le rendement quantique de l'échantillon peut être évalué par comparaison avec l'émission d'un fluorophore organique de rendement quantique connu tel que la rhodamine.
La fluorescence permet aussi de contrôler la polydispersité de l'échantillon grâce à la largeur à mi-hauteur du pic d'émission. Plus le pic est fin, plus l'échantillon est monodisperse.

3. Excitation de photoluminescence

Les spectres d'excitation sont mesurés en fixant la longueur d'onde de fluorescence (généralement au niveau du maximum du pic d'émissions) et en balayant les longueurs d'onde d'excitation. Ils permettent de savoir de quelles énergies provient la photoluminescence. Dans le cas d'une population isolée de nanoparticules, les spectres d'absorption et d'excitation se superposent. Dans le cas d'apparition de nucléation secondaire, l'excitation permet de connaitre la nature et la taille de cette nucléation.

Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est un outil essentiel pour contrôler la forme et la taille des nanoparticules. En particulier pour les nanoplaquettes, quand celles-ci dépassent une certaine extension latérale (de l'ordre de 10 nm), le confinement a lieu uniquement selon l'épaisseur et les charges peuvent circuler librement dans les deux autres dimensions. Dans ce cas, le spectre d'absorption ne donne pas d'informations sur leurs dimensions. Les synthèses de nanoplaquettes étendues sont donc systématiquement regardées au MET.

De plus, le MET haute résolution permet de visualiser les colonnes atomiques et de cette manière de contrôler l'épaisseur des nanoplaquettes. La diffraction électronique est utilisée pour identifier la structure cristallographique ainsi que les plans formés par les facettes. Le MET utilisé à l'ESPCI est le JEOL 2010 (ou le JEOL 100C) qui fonctionne à 200 kV et que nous utilisons en champ clair. Les images MET en champ sombre sont réalisées par Gilles Patriarche au LPN à Marcoussis sur un JEOL 2200 FS en mode balayage (STEM) doté d'un correcteur d'aberrations.

Pour l'observation en haute résolution, l'échantillon est lavé plusieurs fois à l'éthanol et au méthanol. Une goutte diluée de la solution est déposée sur une grille de MET. La grille est constituée d'un maillage de cuivre sur lequel est posée une fine couche de carbone de quelques dizaines de nanomètres. La goutte est séchée à l'air libre, et la grille est mise à dégazer pendant une nuit avant l'observation.

Le contraste observé en MET provient de la différence de densité électronique entre les matériaux et de leur épaisseur.

Analyse de la composition par spectroscopie dispersive en énergie

L'analyse de la composition est réalisée avec une sonde de détection des photons X par dispersion d'énergie (EDS) Oxford Instruments Inca. Pour l'analyse, l'échantillon est déposé sur un substrat conducteur (pastille de carbone) à partir d'une solution concentrée en nanoparticules. Les électrons du faisceau incident, accélérés entre 5 et 20 kV, peuvent ioniser un atome à la surface de l'échantillon et arracher un électron d'une couche interne. Pour que l'atome se désexcite, un électron d'une couche externe vient remplacer l'électron arraché en émettant un photon X dont l'énergie est caractéristique de l'atome en question. Le nombre de coups reçus par la sonde EDS est tracé en fonction de leur énergie et la composition élémentaire de l'échantillon en est déduite.

Diffraction des rayons X

1. Diffraction de poudres

La structure cristallographique des objets synthétisés est déterminée avec un diffractomètre sur poudre Philipps X'Pert en montage $\theta, 2\theta$. La source est un tube émettant la raie Kα du cuivre et l'intensité diffractée est mesurée par un détecteur Xcelerator.

L'échantillon est préparé en déposant des gouttes de solution très concentrée en nanoparticules sur un substrat de silicium.

A partir du diffractogramme, la distance entre les plans atomiques et donc le paramètre de maille de la structure est déterminée par la loi de Bragg : $2d_{hkl}sin(\theta) = n\lambda$.

La taille des nanocristaux peut être évaluée à partir d'un pic de diffraction par la loi de Scherrer : $D = \frac{K\,\lambda}{\beta\cos(\theta)}$, avec K le facteur de forme (0,9), λ la longueur d'onde de la raie d'émission Kα du cuivre (1,5418 Å), β la largeur à mi-hauteur du pic, et θ l'angle du maximum du pic.

2. Diffusion des rayons X aux bas angles (Small Angle X-Ray Scattering ou SAXS)

La diffusion aux bas angles a été initialement réalisée au laboratoire avec le diffractomètre Philipps Xpert sur des échantillons solides et un détecteur rasant. Les signaux sont cependant faibles en intensité et le montage ne nous permet pas de descendre sous 1°. Les expériences de

diffusion aux bas angles ont été faites sur la ligne SWING du synchrotron Soleil. Les échantillons en solution concentrée sont disposés dans des capillaires de quelques millimètres de diamètre. L'énergie du faisceau est fixée à 12 keV et la diffusion est mesurée pour trois positions différentes de l'échantillon (0,85, 1,07 et 6,56 m). L'intensité diffusée est enregistrée avec une caméra CCD AVIEX 170170 formée de quatre détecteurs et radialement moyennée. Le domaine de vecteur d'onde accessible est typiquement de 0,02-10 nm^{-1}.

Le SAXS donne des informations sur la structuration de matériaux sur des échelles de l'ordre du nanomètre à la centaine de nanomètres. Le principe du SAXS est basé sur la diffusion élastique des rayons X sur des matériaux de densités électroniques différentes. Pour les nanocristaux de semi-conducteur, le contraste dans l'intensité de diffusion provient de la différence de densité électronique entre les nanoparticules riches en électrons et le solvant pauvre en électrons.

L'intensité diffusée s'écrit :

$$I^{SAXS}(Q) = \Delta\rho^2 \Delta V_p{}^2 \, |\mathcal{F}(Q)|^2$$

ρ est la différence de densité de diffusion des particules et du solvant, V_p est le volume d'une particule et $\mathcal{F}(Q)$ est le facteur de forme d'une particule $\mathcal{F}(Q) = \frac{1}{V_p} \left| \int_{V_p} e^{iQr} dV_p \right|^2$. Cette expression ne peut être calculée de façon analytique que dans peu de cas.

Les diagrammes de SAXS peuvent être analysés dans les limites petites longueurs d'onde (régime de Porod $QR \ll 1$) et grandes longueurs d'onde (régime de Guinier $QR \gg 1$) par approximations du facteur de forme.

Pour des particules isolées, le régime de Guinier permet de déterminer la forme des particules en fonction de l'allure de la courbe de diffusion $I^{SAXS}(Q) \propto Q^n$. Les exposants de Porod n sont respectivement -4, -2 et -1 pour des sphères, des disques et des bâtonnets. L'allure des trois types de facteurs de forme est représentée dans la figure ci-dessous.

Le régime de Guinier donne des informations sur la taille des particules isolées par leur rayon de giration R_g.

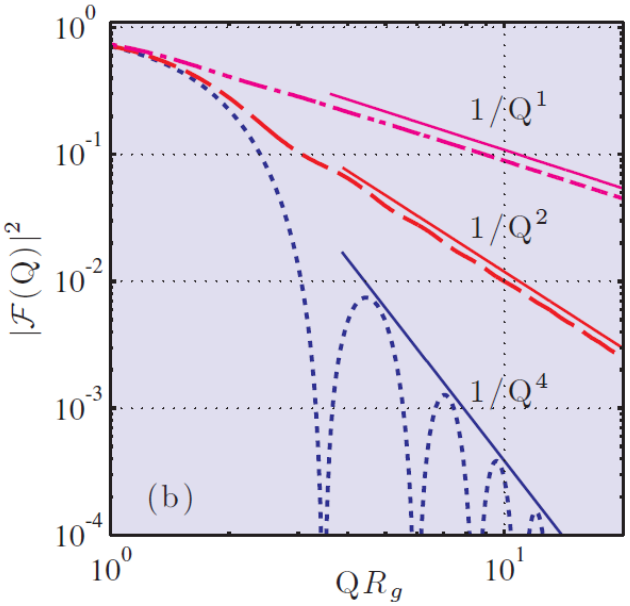


Figure : Facteurs de forme aux petites longueurs d'onde de particules de formes variées : décroissance en $1/Q^n$ avec n l'exposant de Porod. Pour des particules sphériques $n = 4$, pour des plaquettes $n = 2$ et pour des bâtonnets $n = 1$ [104]

Bibliographie

1. Michalet, X., et al., *Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics.* Science, 2005. **307**(5709): p. 538-544.

2. Klein, D.L., et al., *A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal.* Nature, 1997. **389**(6652): p. 699-701.

3. Colvin, V.L., M.C. Schlamp, and A.P. Alivisatos, *Light-Emitting-Diodes Made from Cadmium Selenide Nanocrystals and a Semiconducting Polymer.* Nature, 1994. **370**(6488): p. 354-357.

4. Huynh, W.U., J.J. Dittmer, and A.P. Alivisatos, *Hybrid nanorod-polymer solar cells.* Science, 2002. **295**(5564): p. 2425-2427.

5. Gur, I., et al., *Hybrid solar cells with prescribed nanoscale morphologies based on hyperbranched semiconductor nanocrystals.* Nano Letters, 2007. **7**(2): p. 409-414.

6. Rogers, J.A., M.G. Lagally, and R.G. Nuzzo, *Synthesis, assembly and applications of semiconductor nanomembranes.* Nature, 2011. **477**(7362): p. 45-53.

7. Murray, C.B., D.J. Norris, and M.G. Bawendi, *Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse Cde (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites.* Journal of the American Chemical Society, 1993. **115**(19): p. 8706-8715.

8. Hines, M.A. and P. Guyot-Sionnest, *Bright UV-blue luminescent colloidal ZnSe nanocrystals.* Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(19): p. 3655-3657.

9. Reiss, P., *ZnSe based colloidal nanocrystals: synthesis, shape control, core/shell, alloy and doped systems.* New Journal of Chemistry, 2007. **31**(11): p. 1843-1852.

10. Murray, C.B., et al., *Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices.* Ibm Journal of Research and Development, 2001. **45**(1): p. 47-56.

11. Olshavsky, M.A., A.N. Goldstein, and A.P. Alivisatos, *Organometallic synthesis of gallium-arsenide crystallites, exhibiting quantum confinement.* Journal of the American Chemical Society, 1990. **112**(25): p. 9438-9439.

12. Micic, O.I., et al., *Synthesis and Characterization of Inp Quantum Dots.* Journal of Physical Chemistry, 1994. **98**(19): p. 4966-4969.

13. Panthani, M.G., et al., *Synthesis of CuInS2, CuInSe2, and Cu(InxGa1-x)Se-2 (CIGS) Nanocrystal "Inks" for Printable Photovoltaics.* Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(49): p. 16770-16777.

14. Medintz, I.L., et al., *Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing.* Nature Materials, 2005. **4**(6): p. 435-446.

15. Gur, I., et al., *Air-stable all-inorganic nanocrystal solar cells processed from solution.* Science, 2005. **310**(5747): p. 462-465.

16. Ithurria, S., *Synthèses et caractérisations de nanoparticules de semiconducteurs II-VI de géométries contrôlées*, 2010.

17. Peng, X.G., et al., *Shape control of CdSe nanocrystals.* Nature, 2000. **404**(6773): p. 59-61.

18. Joo, J., et al., *Low-temperature solution-phase synthesis of quantum well structured CdSe nanoribbons.* Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(17): p. 5632-5633.

19. Ithurria, S. and B. Dubertret, *Quasi 2D Colloidal CdSe Platelets with Thicknesses Controlled at the Atomic Level.* Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(49): p. 16504-16505.

20. Madelung, O., *Semiconductors: Data Handbook*. Third edition ed2003: Springer.

21. Ekimov, A.I. and A.A. Onushchenko, *Quantum Size Effect in 3-Dimensional Microscopic Semiconductor Crystals.* Jetp Letters, 1981. **34**(6): p. 345-349.

22. Efros, A.L. and M. Rosen, *The electronic structure of semiconductor nanocrystals.* Annual Review of Materials Science, 2000. **30**: p. 475-521.

23. Yoffe, A.D., *Semiconductor quantum dots and related systems: electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems.* Advances in Physics, 2001. **50**(1): p. 1-208.

24. Bastard, G., et al., *Exciton Binding-Energy in Quantum Wells.* Physical Review B, 1982. **26**(4): p. 1974-1979.

25. Klimov, V., *Nanocrystal Quantum Dots*. Second edition ed2009.

26. Landolt-Börnstein, *The Landolt-Börnstein Database*1982: Springer Materials.

27. Norris, D.J. and M.G. Bawendi, *Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots.* Physical Review B, 1996. **53**(24): p. 16338-16346.

28. Fox, M., *Optical Properties of Solids*2001: Oxford University Press.

29. Ekimov, A.I., et al., *Absorption and Intensity-Dependent Photoluminescence Measurements on Cdse Quantum Dots - Assignment of the 1st Electronic-Transitions.* Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 1993. **10**(1): p. 100-107.

30. Luttinger, J.M. and W. Kohn, *Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields.* Physical Review, 1955. **97**(4): p. 869-883.

31. Lippens, P.E. and M. Lannoo, *Calculation of the Band-Gap for Small Cds and Zns Crystallites.* Physical Review B, 1989. **39**(15): p. 10935-10942.

32. Cao, Y.C. and J.H. Wang, *One-pot synthesis of high-quality zinc-blende CdS nanocrystals.* Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(44): p. 14336-14337.

33. Javaux, C., *Etude de la réduction du phénomène de clignotement dans les nanocristaux semi-conducteurs de CdSe/CdS à coque épaisse*, 2012.

34. Efros, A.L., et al., *Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states.* Physical Review B, 1996. **54**(7): p. 4843-4856.

35. Ekimov, A.I. and A.A. Onushchenko, *Quantum Size Effect in the Optical-Spectra of Semiconductor Micro-Crystals.* Soviet Physics Semiconductors-Ussr, 1982. **16**(7): p. 775-778.

36. Alfassi, Z., D. Bahnemann, and A. Henglein, *Photochemistry of Colloidal Metal Sulfides .3. Photoelectron Emission from Cds and Cds-Zns Co-Colloids.* Journal of Physical Chemistry, 1982. **86**(24): p. 4656-4657.

37. Henglein, A., *Photochemistry of Colloidal Cadmium-Sulfide .2. Effects of Adsorbed Methyl Viologen and of Colloidal Platinum.* Journal of Physical Chemistry, 1982. **86**(13): p. 2291-2293.

38. Duonghong, D., J. Ramsden, and M. Gratzel, *Dynamics of Interfacial Electron-Transfer Processes in Colloidal Semiconductor Systems.* Journal of the American Chemical Society, 1982. **104**(11): p. 2977-2985.

39. Brus, L.E., *On the Development of Bulk Optical-Properties in Small Semiconductor Crystallites.* Journal of Luminescence, 1984. **31-2**(Dec): p. 381-384.

40. Brus, L.E., *Electron Electron and Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites - the Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State.* Journal of Chemical Physics, 1984. **80**(9): p. 4403-4409.

41. Ekimov, A.I., A.L. Efros, and A.A. Onushchenko, *Quantum Size Effect in Semiconductor Microcrystals.* Solid State Communications, 1985. **56**(11): p. 921-924.

42. Efros, A.L. and A.L. Efros, *Interband Absorption of Light in a Semiconductor Sphere.* Soviet Physics Semiconductors-Ussr, 1982. **16**(7): p. 772-775.

43. Pons, T., et al., *Synthesis of Near-Infrared-Emitting, Water-Soluble CdTeSe/CdZnS Core/Shell Quantum Dots.* Chemistry of Materials, 2009. **21**(8): p. 1418-1424.

44. Jasieniak, J., et al., *Phosphine-free synthesis of CdSe nanocrystals.* Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(44): p. 20665-20668.

45. Bullen, C., et al., *High Activity Phosphine-Free Selenium Precursor Solution for Semiconductor Nanocrystal Growth.* Chemistry of Materials, 2010. **22**(14): p. 4135-4143.

46. Wei, Y.F., et al., *Highly Reactive Se Precursor for the Phosphine-Free Synthesis of Metal Selenide Nanocrystals.* Chemistry of Materials, 2010. **22**(20): p. 5672-5677.

47. Chen, O., et al., *Synthesis of Metal-Selenide Nanocrystals Using Selenium Dioxide as the Selenium Precursor.* Angewandte Chemie-International Edition, 2008. **47**(45): p. 8638-8641.

48. Lamer, V.K. and R.H. Dinegar, *Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols.* Journal of the American Chemical Society, 1950. **72**(11): p. 4847-4854.

49. Park, J., et al., *Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals.* Angewandte Chemie-International Edition, 2007. **46**(25): p. 4630-4660.

50. Hines, M.A. and P. Guyot-Sionnest, *Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-Capped CdSe nanocrystals.* Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(2): p. 468-471.

51. Bruchez, M., et al., *Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels.* Science, 1998. **281**(5385): p. 2013-2016.

52. Schlamp, M.C., X.G. Peng, and A.P. Alivisatos, *Improved efficiencies in light emitting diodes made with CdSe(CdS) core/shell type nanocrystals and a semiconducting polymer.* Journal of Applied Physics, 1997. **82**(11): p. 5837-5842.

53. Ithurria, S., et al., *Mn2+ as a radial pressure gauge in colloidal core/shell nanocrystals.* Physical Review Letters, 2007. **99**: 265501 (1-4).

54. Reiss, P., M. Protiere, and L. Li, *Core/Shell Semiconductor Nanocrystals.* Small, 2009. **5**(2): p. 154-168.

55. Manna, L., et al., *Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals.* Nature Materials, 2003. **2**(6): p. 382-385.

56. Milliron, D.J., et al., *Colloidal nanocrystal heterostructures with linear and branched topology.* Nature, 2004. **430**(6996): p. 190-195.

57. Yin, Y. and A.P. Alivisatos, *Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface.* Nature, 2005. **437**(7059): p. 664-670.

58. Son, J.S., et al., *Colloidal Synthesis of Ultrathin Two-Dimensional Semiconductor Nanocrystals.* Advanced Materials, 2011. **23**(28): p. 3214-3219.

59. Nikoobakht, B. and X.L. Li, *Two-Dimensional Nanomembranes: Can They Outperform Lower Dimensional Nanocrystals?* Acs Nano, 2012. **6**(3): p. 1883-1887.

60. Zhang, X. and Y. Xie, *Recent advances in free-standing two-dimensional crystals with atomic thickness: design, assembly and transfer strategies.* Chemical Society Reviews, 2013. **42**(21): p. 8187-8199.

61. Han, J.H., S. Lee, and J. Cheon, *Synthesis and structural transformations of colloidal 2D layered metal chalcogenide nanocrystals.* Chemical Society Reviews, 2013. **42**(7): p. 2581-2591.

62. Yang, J., et al., *Advances in the Colloidal Synthesis of Two-Dimensional Semiconductor Nanoribbons.* Chemistry of Materials, 2013. **25**(8): p. 1190-1198.

63. Bouet, C., et al., *Flat Colloidal Semiconductor Nanoplatelets.* Chemistry of Materials, 2013. **25**(8): p. 1262-1271.

64. Novoselov, K.S., et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films.* Science, 2004. **306**(5696): p. 666-669.

65. Coleman, J.N., et al., *Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials.* Science, 2011. **331**(6017): p. 568-571.

66. Ramakrishna Matte, H.S.S., et al., *MoS2 and WS2 Analogues of Graphene.* Angewandte Chemie International Edition, 2010. **49**(24): p. 4059-4062.

67. Sasaki, T. and M. Watanabe, *Semiconductor Nanosheet Crystallites of Quasi-TiO2 and Their Optical Properties.* The Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(49): p. 10159-10161.

68. Puntes, V.F., et al., *Synthesis of hcp-Co nanodisks.* Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(43): p. 12874-12880.

69. Yu, T., B. Lim, and Y.N. Xia, *Aqueous-Phase Synthesis of Single-Crystal Ceria Nanosheets.* Angewandte Chemie-International Edition, 2010. **49**(26): p. 4484-4487.

70. Sigman, M.B., et al., *Solventless synthesis of monodisperse Cu2S nanorods, nanodisks, and nanoplatelets.* Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(51): p. 16050-16057.

71. Park, K.H., K. Jang, and S.U. Son, *Synthesis, Optical Properties, and Self-Assembly of Ultrathin Hexagonal In2S3 Nanoplates.* Angewandte Chemie International Edition, 2006. **45**(28): p. 4608-4612.

72. Vaughn, D.D., et al., *Single-Crystal Colloidal Nanosheets of GeS and GeSe.* Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(43): p. 15170-15172.

73. Vaughn, D.D., S.I. In, and R.E. Schaak, *A Precursor-Limited Nanoparticle Coalescence Pathway for Tuning the Thickness of Laterally-Uniform Colloidal Nanosheets: The Case of SnSe.* Acs Nano, 2011. **5**(11): p. 8852-8860.

74. Zhang, Y.J., et al., *Ultralarge single crystal SnS rectangular nanosheets.* Chemical Communications, 2011. **47**(18): p. 5226-5228.

75. Sun, Y.F., et al., *Fabrication of flexible and freestanding zinc chalcogenide single layers.* Nature Communications, 2012.

76. Yu, S.H. and M. Yoshimura, *Shape and phase control of ZnS nanocrystals: Template fabrication of wurtzite ZnS single-crystal nanosheets and ZnO flake-like dendrites from a lamellar molecular precursor ZnS-(NH2 CH2CH2NH2)(0.5).* Advanced Materials, 2002. **14**(4): p. 296-300.

77. Jang, J.S., et al., *Luminescence and local structure of Mn-doped ZnS hybrid crystal with two-dimensional platelet morphology.* Chemical Physics Letters, 2009. **468**(4-6): p. 253-256.

78. Son, J.S., et al., *Large-Scale Soft Colloidal Template Synthesis of 1.4 nm Thick CdSe Nanosheets.* Angewandte Chemie-International Edition, 2009. **48**(37): p. 6861-6864.

79. Liu, Y.H., et al., *Origin of High Photoluminescence Efficiencies in CdSe Quantum Belts.* Nano Letters, 2010. **10**(1): p. 352-357.

80. Liu, Y.H., et al., *Lamellar Assembly of Cadmium Selenide Nanoclusters into Quantum Belts.* Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(42): p. 17005-17013.

81. Schliehe, C., et al., *Ultrathin PbS Sheets by Two-Dimensional Oriented Attachment.* Science, 2010. **329**(5991): p. 550-553.

82. Ithurria, S., et al., *Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure.* Nature Materials, 2011. **10**(12): p. 936-941.

83. Li, Z., et al., *Uniform Thickness and Colloidal-Stable CdS Quantum Disks with Tunable Thickness: Synthesis and Properties.* Nano Research, 2012. **5**(5): p. 337-351.

84. Pedetti, S., et al., *Optimized Synthesis of CdTe Nanoplatelets and Photoresponse of CdTe Nanoplatelets Films.* Chemistry of Materials, 2013. **25**(12): p. 2455-2462.

85. Mas-Balleste, R., et al., *2D materials: to graphene and beyond.* Nanoscale, 2011. **3**(1): p. 20-30.

86. Chen, Z., et al., *Quasi-2D Colloidal Semiconductor Nanoplatelets for Narrow Electroluminescence.* Advanced Functional Materials, 2013, published online, doi: 10.1002/adfm.201301711.

87. Li, X., et al., *Columnar Self-Assembly of Cu2S Hexagonal Nanoplates Induced by Tin(IV)−X Complex as Inorganic Surface Ligand.* Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(37): p. 2778-12779.

88. Tessier, M.D., et al., *Phonon Line Emission Revealed by Self-Assembly of Colloidal Nanoplatelets.* ACS Nano, 2013. **7**(4): p. 3332-3340.

89. Yu, J.H., et al., *Giant Zeeman splitting in nucleation-controlled doped CdSe:Mn2+ quantum nanoribbons.* 2010. **9**(1): p. 47-53.

90. Dogan, S., et al., *Field-effect transistors made of individual colloidal PbS nanosheets.* Applied Physics Letters, 2012. **101, 073102**.

91. Ouyang, J., et al., *Multiple families of magic-sized CdSe nanocrystals with strong bandgap photoluminescence via noninjection one-pot syntheses.* Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(36): p. 13805-13811.

92. Yu, K., et al., *Single-Sized CdSe Nanocrystals with Bandgap Photoemission via a Noninjection One-Pot Approach.* Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(9): p. 3390-3401.

93. Peng, X.G. and Z. Li, *Size/Shape-Controlled Synthesis of Colloidal CdSe Quantum Disks: Ligand and Temperature Effects.* Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(17): p. 6578-6586.

94. Tessier, M.D., *Synthèse et spectroscopie optique de puits quantiques colloïdaux*, 2013.

95. Tessier, M.D., et al., *Spectroscopy of Single CdSe Nanoplatelets.* ACS Nano, 2012. **6**(8): p. 6751-6758.

96. Prudnikau, A., A. Chuvilin, and M. Artemyev, *CdSe–CdS Nanoheteroplatelets with Efficient Photoexcitation of Central CdSe Region through Epitaxially Grown CdS Wings*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(39): p. 14476-14479.

97. Thill, A., et al., *Physico-chemical Control over the Single- or Double-Wall Structure of Aluminogermanate Imogolite-like Nanotubes*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(8): p. 3780-3786.

98. Yariv, A., *Optical Electronics in Modern Communications*1997: Oxford University Press.

99. Mahler, B., et al., *Core/Shell Colloidal Semiconductor Nanoplatelets*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(45): p. 18591-18598.

100. Ithurria, S. and D.V. Talapin, *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, 2012. **134**(45): p. 18585-18590.

101. Thomson, J.W., et al., *From Sulfur-Amine Solutions to Metal Sulfide Nanocrystals: Peering into the Oleylamine-Sulfur Black Box*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(13): p. 5036-5041.

102. Mahler, B., N. Lequeux, and B. Dubertret, *Ligand-Controlled Polytypism of Thick-Shell CdSe/CdS Nanocrystals*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **132**(3): p. 953-959.

103. Lee, H., et al., *Efficient CdSe Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Prepared by an Improved Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Process*. Nano Letters, 2009. **9**(12): p. 4221-4227.

104. Als-Nielsen, J. and D. McMorrow, *Elements of Modern X-Ray Diffraction*: Wiley.

105. Evans, C.M., M.E. Evans, and T.D. Krauss, *Mysteries of TOPSe Revealed: Insights into Quantum Dot Nucleation*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(32): p. 10973-10975.

106. Jenny, H., *Studies on the mechanism of ionic exchange in colloidal aluminum silicates*. Journal of Physical Chemistry, 1932. **36**(7): p. 2217-2258.

107. Mews, A., et al., *Preparation, Characterization, and Photophysics of the Quantum-Dot Quantum-Well System Cds/Hgs/Cds*. Journal of Physical Chemistry, 1994. **98**(3): p. 934-941.

108. Son, D.H., et al., *Cation exchange reactions-in ionic nanocrystals*. Science, 2004. **306**(5698): p. 1009-1012.

109. Beberwyck, B.J. and A.P. Alivisatos, *Ion Exchange Synthesis of III-V Nanocrystals*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(49): p. 19977-19980.

110. Sytnyk, M., et al., *Tuning the Magnetic Properties of Metal Oxide Nanocrystal Heterostructures by Cation Exchange*. Nano Letters, 2013. **13**(2): p. 586-593.

111. Rivest, J.B. and P.K. Jain, *Cation exchange on the nanoscale: an emerging technique for new material synthesis, device fabrication, and chemical sensing.* Chemical Society Reviews, 2013. **42**(1): p. 89-96.

112. Beberwyck, B.J., Y. Surendranath, and A.P. Alivisatos, *Cation Exchange: A Versatile Tool for Nanomaterials Synthesis.* The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(39): p. 19759-19770.

113. Gupta, S., S.V. Kershaw, and A.L. Rogach, *Ion Exchange in Colloidal Nanocrystals.* Advanced Materials, 2013. **25**(48): p. 6923-6944.

114. Luther, J.M., et al., *Synthesis of PbS Nanorods and Other Ionic Nanocrystals of Complex Morphology by Sequential Cation Exchange Reactions.* Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(46): p. 16851-16857.

115. Li, H.B., et al., *Sequential Cation Exchange in Nanocrystals: Preservation of Crystal Phase and Formation of Metastable Phases.* Nano Letters, 2011. **11**(11): p. 4964-4970.

116. Sadtler, B., et al., *Selective Facet Reactivity during Cation Exchange in Cadmium Sulfide Nanorods.* Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(14): p. 5285-5293.

117. Jain, P.K., et al., *Nanoheterostructure Cation Exchange: Anionic Framework Conservation.* Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(29): p. 9997-9999.

118. Jain, P.K., et al., *Highly Luminescent Nanocrystals From Removal of Impurity Atoms Residual From Ion-Exchange Synthesis.* Angewandte Chemie-International Edition, 2012. **51**(10): p. 2387-2390.

119. Li, H., et al., *Blue-UV-Emitting ZnSe(Dot)/ZnS(Rod) Core/Shell Nanocrystals Prepared from CdSe/CdS Nanocrystals by Sequential Cation Exchange.* Acs Nano, 2012. **6**(2): p. 1637-1647.

120. Groeneveld, E., et al., *Highly Luminescent (Zn,Cd)Te/CdSe Colloidal Heteronanowires with Tunable Electron-Hole Overlap.* Nano Letters, 2012. **12**(2): p. 749-757.

121. Deka, S., et al., *Octapod-Shaped Colloidal Nanocrystals of Cadmium Chalcogenides via "One-Pot" Cation Exchange and Seeded Growth.* Nano Letters, 2010. **10**(9): p. 3770-3776.

122. Pietryga, J.M., et al., *Utilizing the lability of lead selenide to produce heterostructured nanocrystals with bright, stable infrared emission.* Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(14): p. 4879-4885.

123. Smith, A.M. and S.M. Nie, *Bright and Compact Alloyed Quantum Dots with Broadly Tunable Near-Infrared Absorption and Fluorescence Spectra through Mercury Cation Exchange.* Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(1): p. 24-26.

124. Groeneveld, E., et al., *Tailoring ZnSe–CdSe Colloidal Quantum Dots via Cation Exchange: From Core/Shell to Alloy Nanocrystals.* ACS Nano, 2013. **7**(9): p. 7913-7930.

125. Eilers, J., et al., *Optical Properties of Mn-Doped ZnTe Magic Size Nanocrystals.* Journal of Physical Chemistry Letters, 2012. **3**(12): p. 1663-1667.

126. Wark, S.E., C.H. Hsia, and D.H. Son, *Effects of ion solvation and volume change of reaction on the equilibrium and morphology in cation-exchange reaction of nanocrystals.* Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(29): p. 9550-9555.

127. Yu, Y.F., et al., *Nanoporous Single-Crystal-Like CdxZn1-xS Nanosheets Fabricated by the Cation-Exchange Reaction of Inorganic-Organic Hybrid ZnS-Amine with Cadmium Ions.* Angewandte Chemie-International Edition, 2012. **51**(4): p. 897-900.

128. Dloczik, L. and R. Koenenkamp, *Nanostructured metal sulfide surfaces by ion exchange processes.* Journal of Solid State Electrochemistry, 2004. **8**(3): p. 142-146.

129. Li, H.B., et al., *Synthesis of Uniform Disk-Shaped Copper Telluride Nanocrystals and Cation Exchange to Cadmium Telluride Quantum Disks with Stable Red Emission.* Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(33): p. 12270-12278.

130. Shannon, R.D., *Revised Effective Ionic-Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides.* Acta Crystallographica Section A, 1976. **32**(Sep1): p. 751-767.

131. Yu, W.W., et al., *Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals.* Chemistry of Materials, 2003. **15**(14): p. 2854-2860.

132. Leatherdale, C.A., et al., *On the absorption cross section of CdSe nanocrystal quantum dots.* Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(31): p. 7619-7622.

133. Oliveria, M., R.K. Mcmullan, and B.J. Wuensch, *Single-Crystal Neutron-Diffraction Analysis of the Cation Distribution in the High-Temperature Phases Alpha-Cu2-Xs, Alpha-Cu2-Xse, and Alpha-Ag2se.* Solid State Ionics, 1988. **28**: p. 1332-1337.