

Synthèse de nanoplaquettes épaisses de chalcogénures de cadmiumet étude des propriétés électroniques de nanoplaquettes de tellure de mercure

Nicolas Moghaddam

▶ **To cite this version:**

Nicolas Moghaddam. Synthèse de nanoplaquettes épaisses de chalcogénures de cadmiumet étude des propriétés électroniques de nanoplaquettes de tellure de mercure. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2021. Français. NNT : 2021UPSLS090 . tel-03609431

HAL Id: tel-03609431

https://pastel.hal.science/tel-03609431

Submitted on 15 Mar 2022

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

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

PSL UNIVERSITÉ PARIS

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris

Synthèse de nanoplaquettes épaisses de chalcogénures de cadmium et étude des propriétés électroniques de nanoplaquettes de tellure de mercure

Soutenue par

Nicolas MOGHADDAM

Le 07/12/2021

Ecole doctorale n° 397

Physique et Chimie des Matériaux

Spécialité

Chimie des matériaux

Composition du jury :

Philippe BARBOUX Professeur, Chimie Paris Tech	*Président*
Marie-Hélène DELVILLE Directeur de recherche, ICMCB	*Rapporteure*
Talal MALLAH Professeur, ICMMO	*Rapporteur*
Florence VOLATRON Maître de Conférences, Sorbonne Université	*Examinatrice*
Sandrine ITHURRIA Maître de Conférences, ESPCI	*Encadrante*
Nicolas LEQUEUX Professeur, ESPCI	*Directeur de thèse*

ESPCI PARIS | PSL

« Une mer calme n'a jamais fait un bon marin… »

Mes premiers mots vont vers les membres de mon jury qui ont acceptés d'évaluer mes travaux de thèse et qui ont animés une discussion scientifique enrichissante. Merci à mes rapporteurs M.Talal Mallah et Mme.Marie-Hélène Delville pour vos rapports complets et vos retours constructifs. Merci à Mme.Florence Volatron, examinatrice et aussi membre de mon Comité de Suivi de Thèse. Merci de m'avoir suivi tout au long de ma thèse, pour vos conseils et votre curiosité. Merci finalement à M.Philippe Barboux examinateur et président de mon jury. Vous m'avez suivi depuis mes premiers jours à Chimie Paris jusqu'à la sortie de ma thèse et j'en suis particulièrement ravi. Merci pour tout, cela compte énormément pour moi.

Outre mon jury, j'aimerais chaleureusement remercier toutes les personnes avec qui j'ai pu travailler à travers des collaborations (SOLEIL, C2N, IMPMC) et l'Ecole Doctorale 397 qui m'a permis d'effectuer cette thèse. Merci à Hakima Si-Bachir et Nadine Witkowski et tous les représentants de l'ED avec qui j'ai travaillé pour organiser les Journées de l'Ecole Doctorale.

Un point très important reste évidemment l'INSP. Merci à tous les anciens (Clément, Nicolas, Bertille, Jungling, Audrey, Charlie) pour votre bonne humeur et vos avis toujours pertinents. Merci tout particulièrement à Charlie et Emmanuel Lhuillier pour toutes les manipulations à l'INSP ou à SOLEIL. J'ai été ravi de travailler avec vous et d'en apprendre autant sur la physique des nanoplaquettes. Je garde de très bons souvenirs de l'école d'été ou encore de la semaine au synchrotron (avec la part de stress que j'ai apporté). Merci Emmanuel pour ton implication durant ma thèse et mon manuscrit, merci pour tes multiples explications et surtout ta patience.

Sans oublier évidemment le LPEM, mon laboratoire d'acceuil. Merci à Ricardo et Dimitri les 2 directeurs de laboratoire que j'ai connu. Merci pour votre passion et tous les événements au sein du LPEM. Je remercie très chaleureusement Sophie, Marie-Claude et Francis pour votre soutien, votre bonne humeur et tout ce que vous faites pour le laboratoire. C'était toujours un plaisir de venir vous voir et discuter avec vous.

TEM ou MET en français, comment ne pas remercier Xiangzhen. Merci d'être toujours aussi disponible pour nous dès qu'il y avait un souci avec le TEM ou pour nous aider à passer des grilles. C'est une véritable chance d'avoir un microscope de ce type à disposition. Merci pour tous les présents et votre gentilesse.

Au même étage mais différents bureaux merci à tous les membres du groupe SI2. Merci évidemment à tous les permanents : Vincent, Alexandra, Thomas, Céline, Nicolas, Sandrine. Un grand merci à Nicolas mon directeur de thèse et Sandrine mon encadrante. Merci pour la vie et le dynamisme que vous insufflez au laboratoire, merci pour les escapes games et les midis déjantés, à débattre de l'importance de la crème de marron, à parier sur tout ce qui est pariable etc… Mention spéciale pour Sandrine évidemment. Merci pour ta passion pour la science des nanoplaquettes et merci de m'avoir donné la possibilité d'effectuer cette thèse. Sacré aventure de vie, merci pour ta créativité et ta patience durant ces 3 années. Merci pour tout.

Comment ne pas parler des doctorants et des stagiaires rencontrés durant la thèse. Merci déjà aux stagiaires toujours super motivés : Edwige, Méline, Pauline, Nicolas…Merci aux anciens doctorants évidemment. Merci Eva de m'avoir intégré et de m'avoir accompagné sur mes premières synthèses. Merci à la doublette Manon-Marion. Merci Manon, tu étais une co-bureau super, à notre écoute et toujours de bons conseils. Je

suis très content d'avoir encore la chance de te voir même après la thèse. Merci Marion, merci Ninja pour tous tes petits conseils au laboratoire et tes petites visites au bureau. Un vrai soutien au laboratoire. Antoine, Tonio, merci pour tout. Informatique, musique, scientifique, politique, quantique etc..ique. Peu importe où tu iras j'espère avoir de tes nouvelles et te voir souvent. Toujours un plaisir l'ami. Sans oublier les plus récents : Sophia, Fanny les nouvelles anciennes. Sophia j'espère bien voir un namasté dans ton manuscrit, la pose du faucon est en toi. Fafa, je te souhaite les plus belles Crocs du monde et il nous reste une liste de sujets à terminer. Yuzhou the great, je te souhaite pleins de beaux résulats, c'était super de t'avoir dans le bureau. Po, j'espère que tu vas inventer de nouvelles recettes de smoothie, ils sont trop bons. Coco merci pour les 137 explications de la spectroscopie d'excitation et…tout le reste. Po, Coco j'ai été super content de travailler avec vous sur les nanplaquettes. J'ai énormément appris à vos côtés et je vous souhaite vraiment le meilleur pour le reste de vos thèses ! Mathias j'aimerais te…reMercier pour les debriefs LoL le lundi et évidemment pour les Pasteis incroyables. Donnez tout pour la fin ! Les nouveaux Lina, Ningyuan vous avez de supers sujets de thèse, que vous allez emmner loin j'en suis sûr. C'était un plaisir de vous accueillir au laboratoire. Et Charlie scientifique ou créateur de contenu je ne sais plus, aussi à l'aise dans les deux, pleins de réussites pour la thèse.

Histoire à part entière de cette thèse, notre rencontre Alex et Subho. Subho you have been…non je rigole ça sera en français (j'attends toujours le groupe meeting en français). Tu une belle personne, ouverte et toujours positive. Le meilleur et une curiosité scientifique incroyable. Pleins de bonnes choses pour ton post-doc. Alex, aaah Alex…the best co-bureau, présente pour tous les moments. J'ai été très fier de vivre cette thèse à tes côtés, qui au final n'est que le début. Bon courage pour la toute fin et la suite ! Je vais suivre tout ça de près.

Enfin, les piliers depuis des années et des années. De la Favelle, à la Trirad, aux Etoiles, aux Koubys, du Cartel, à LoLo et ceux que j'oubli je ne les oublis pas. Merci à mes parents, qui m'ont supporté comme toujours, qui m'ont inculqué ces notions de respect et sacrifice. Merci à vous. Puis, merci Meg. Merci pour tout, ça n'aurait clairement pas été la même histoire sans toi, tu le sais. J'espère pouvoir t'apporter autant que tu m'as donné.

Introduction

Depuis une dizaine d'années, il est possible de s'offrir des télévisions dites « QLED TV » pour « QuantumDot Light Emitting Television ». La technologie au sein de ces écrans plats, est basée sur l'insertion de Quantum Dots (ou QDs) sous forme de film. Ces nanocristaux de semiconducteurs, source de lumière dans ces dispositifs, possèdent des propriétés exceptionnelles en absorption et émission. Ils ont été synthétisés pour la première fois 20 ans avant leur exploitation, soit en 1993, par le groupe de Bawendi[1]. Ils ont reporté la première synthèse organométallique de QDs colloïdaux de chalcogénure de cadmium CdE (E = S, Se, Te). Ces NCs sphériques présentent une monodispersité inédite en solution. Ils présentent au moins une dimension inférieure au rayon de Bohr, ainsi leurs propriétés optiques sont directement liées à leur taille.

Au fil du temps, de nombreux groupes ont optimisé les synthèses des NCs de semiconducteurs. D'importants efforts ont aussi été menés pour synthétiser des NCs de différentes morphologies. En 2006, le groupe d'Hyeon[2] a mis au point la première synthèse de nanorubans de CdSe, de l'ordre du nm en épaisseur et pouvant aller jusqu'à une centaine de nm en longueur. Au LPEM en 2008, Sandrine Ithurria a synthétisé pour la première fois des nanofeuillets colloïdaux de CdSe de structure zinc blende[3]. Ces objets, appelés « nanoplaquettes » (NPLs), présentent une épaisseur contrôlable à la monocouche atomique près. De plus, l'effet du confinement ne s'appliquant que dans cette direction, les propriétés optiques présentent une finesse spectrale unique. La combinaison entre une grande section efficace d'absorption et un court temps de recombinaison radiatif fait des NPLs d'intéressants candidats pour des applications telles que les LEDs[4] ou les lasers[5,6]. Les NPLs de séléniure de cadmium, CdSe, sont les plus étudiées et des synthèses directes menant à différentes épaisseurs (2 monocouches, 3 MCs, 4 MCs, 5 MCs et plus récemment 6 MCs) ont été reportées. Cependant, il y a une réelle nécessité de développer des synthèses de NPLs encore plus épaisses avec une compréhension fine des mécanismes de croissance pour générer de nouvelles propriétés optiques tout en les décalant vers le rouge. Nous nous sommes efforcés de répondre à cette première problématique en développant un outil de croissance à chaud de NPLs de chalcogénures de cadmium (S, Se, Te). Ceci nous permet de balayer une large gamme du spectre visible. La suite logique de ces travaux sera de pousser au-delà du visible.

Ceci nous amène à l'infrarouge, qui représente sûrement le domaine le plus demandeur en termes de dispositifs optoélectroniques. De nombreux exemples du quotidien comme les détecteurs de faux billets, les plaques vitrocéramiques ou les caméras de surveillance sont basés sur la détection infrarouge. L'art fait aussi appel à l'infrarouge lorsqu'il s'agit de sonder des couches de peintures profondes à base de carbone, grâce à la réflectrographie infrarouge. Les nouvelles technologies sont aussi très demandeuses, comme c'est le cas, par exemple, des voitures autonomes. Plus les matériaux utilisés présentent des propriétés optiques avec une grande résolution spatiale, plus la technologie est performante. Avec les NPLs de chalcogénures de mercure, les propriétés optiques des NCs peuvent être modulées du proche infrarouge jusqu'au THz. C'est pourquoi les NPLs à base de chalcogénures de mercure et leur finesse spectrale, présentent un potentiel extrêmement intéressant.

Cette thèse s'est articulée autour d'une problématique majeure : le développement de synthèses permettant l'obtention de NPLs de CdE et HgE (E = Se, Te) plus épaisses. L'objectif est le même mais les obstacles pour y parvenir sont assez différents.

Ce manuscrit se divise en 4 chapitres :

- Dans le chapitre I, les propriétés physico-chimiques des NPLs seront discutées ainsi que la modulabilité des propriétés optiques par l'épaisseur de ces matériaux. Les conditions des synthèses seront aussi présentées ainsi que les différents modèles permettant de comprendre la formation de ces objets 2D. Enfin, nous verrons pourquoi il est intéressant d'associer deux semiconducteurs différents ou encore de modifier la chimie de surface des NPLs afin d'étendre les propriétés optiques.

- Le chapitre II sera consacré à la présentation du modèle de dissolution/recristallisation. C'est une méthode mise au point au cours de ma thèse permettant la synthèse de NPLs épaisses et monodisperses jusqu'à 9 MCs. En partant de NPLs préalablement synthétisées de 3 MCs ou 4 MCs, la surface est déstabilisée par échange de ligands avec des halogénures à température modérée. Les nanoplaquettes se dissolvent par les bords et les monomères de CdSe libérés en solution recristallisent sur les faces larges. Nous prouverons aussi la versatilité de cette méthode en l'appliquant à différentes chalcogénures de cadmium (CdSe, CdS et CdTe).

- Le chapitre III s'inscrit dans la continuité du chapitre II. Nous verrons qu'il est possible de passer outre l'étape limitante de la dissolution en ajoutant une source de chalcogénures en solution. Ainsi, nous avons apporté une variante à la dissolution/recristallisation, en mettant au point la croissance directe. Par cette méthode, des homostructures de type cœur/coque ont pu être synthétisées (CdSe/CdSe, CdTe/CdTe) tout en contrôlant l'épaisseur du cœur et de la coque. Des hétérostructures ont aussi été obtenues par cette méthode (CdSe/ZnSe, CdSe/CdTe). Enfin, nous discuterons des propriétés optiques au cours d'une croissance. En effet, lors d'une croissance, des zones d'épaisseurs différentes apparaissent, ce qui induit un alignement de bande de type I au sein même des nanoplaquettes.

- Le chapitre IV présentera la synthèse des NCs à base de mercure et une attention particulière sera portée aux NPLs de HgTe, obtenues par échange cationique entre le cadmium et le mercure sur des NPLs de CdTe 3 MCs. Les NPLs de HgTe 3 MCs présentent des propriétés optiques remarquables dans le proche infrarouge et suscitent donc un grand intérêt. Elles représentent à ce jour, la forme la plus confinée des NCs de HgTe. Dans ce chapitre, nous étudierons l'influence de la pression et de la température en fonction du régime de confinement de NCs de HgTe sur la largeur de bande interdite (*i.e* le gap). Tandis que le gap ne fait qu'augmenter avec la pression et ce quel que soit le confinement, l'influence de la température présente un comportement original avec les NPLs de HgTe. En effet, dans un régime de confinement fort, le signe de la variation du gap en fonction de la température s'inverse. Le croisement entre les résultats expérimentaux et les modèles théoriques, nous ont permis de comprendre l'origine de ce comportement à partir de la structure de bande de HgTe.

Liste des abréviations **17**

Chapitre 1 Grands principes des nanocristaux de semiconducteurs colloïdaux à 2 dimensions **19**

I. Les nanocristaux de semiconducteurs 2D **20**
a. Propriétés physico-chimiques 20
i. Généralités sur les semiconducteurs 20
ii. Structure de bande du matériau massif de CdSe 21
iii. Exciton et confinement quantique 22
1. Influence de la taille du matériau sur l'exciton 22
2. Influence du confinement sur la structure de bande de CdSe 24
3. Différents régimes de confinement quantique 24
4. Puit de potentiel quantique 24
b. Colloïdes et propriétés 26
i. Structure cristalline 26
ii. Champ lexical de la taille des NPLs 26
iii. Stabilité colloïdale 27
c. Propriétés optiques : focus sur les NPLs de CdSe et comparaison avec les QDs de CdSe 28

II. Synthèse et modèle de croissance des NCs **33**
a. Historique des synthèses de nanocristaux 33
i. Modèle théorique de Lamer et Dinegar 33
ii. Premières synthèses de NCs colloïdaux et évolution de la morphologie 34
b. Mécanisme de formation des NPLs. 36
i. Croissance continue de germes 36
ii. Croissance par attachement orienté 37
iii. Modèle cinétique des îlots 38
iv. Mûrissement spécifique aux NPLs 39

III. Contrôle de la composition inorganique **41**
a. Hétérostructure de type cœur/coque 41
i. Alignement de bande 41
ii. Synthèse des hétérostructures cœur/coque 42
1. Croissance à température ambiante de coque sur des NPLs 43
2. Croissance à chaud 44
b. Echange cationique[73] 45
i. Mécanisme général et diffusion 46
ii. Théorie HSAB de Pearson[86]: Hard and Soft Acids and Bases 47
iii. Spécificité de l'échange cationique à l'échelle nanométrique 47
iv. Dopage et alliage : Hétérostructures par échange cationique partiel 48

IV. Contrôle de la chimie de surface **49**
a. Emergence de l'échange de ligands 49
b. Passivation des NPLs de chalcogénures de cadmium par des halogénures[61,99] 49

Conclusion **52**

Chapitre 2 Synthèse de nanoplaquettes plus épaisses par modification de la chimie de surface 55

Introduction 57

I. Motivations et mise en contexte 59

II. Croissance dans l'épaisseur 63

a. Cadre de la méthode post synthétique 63

b. Croissance de N à N+2 MCs de CdSe et dimensionnalité 64

i. CdSe à larges et faibles dimensions latérales, de 3 à 9 MCs 64

ii. CdSe à faibles dimensions latérales, de 4 à 8 MCs 66

c. Optimisation des facteurs réactionnels 68

i. Précurseur de croissance : l'halogénure de cadmium 68

1. Préparation du précurseur 68

2. Influence de la quantité de précurseur injecté 69

3. Première étape : l'échange de ligands 70

4. Nature de l'halogénure 72

ii. Rôle de l'acide oléique durant la croissance 73

1. Influence de la quantité d'acide oléique 73

2. Influence de la forme du ligand: Acide carboxylique ou Carboxylate 74

iii. Désactivation de la surface par un excès de carboxylates 75

III. Détermination du mécanisme réactionnel 79

a. Hypothèse de Dissolution/Recristallisation 79

b. Conséquences de la Dissolution/Recristallisation 81

i. Croissance sur un mélange d'épaisseur 81

ii. Suivi en absorption *in situ* 83

iii. Diminution des dimensions latérales 84

c. Loi d'Eyring : Modèle du complexe activé 87

IV. Synthèse sélective de NPLs plus épaisses 91

a. NPLs de CdSe 5 MCs et 7 MCs 91

b. NPLs de CdSe 6 MCs et amélioration du rendement quantique 92

c. Autres chalcogénures de Cadmium : Versatilité de la D/R 93

Conclusion 96

Chapitre 3 Croissance directe et contrôlée d'homostructures et hétérostructures 99

Introduction 101

I. Croissance directe avec ajout de chalcogénures 103

a. Cadre de la croissance directe 103

b. Croissance contrôlée de coque par ajout de chalcogénures 103

i. Croissance directe sur des NPLs de CdSe 3 MCs 103

ii. Discussion et différences entre croissance directe et D/R 105

iii. Augmentation de la quantité de matériau cristallisé 107

c. Suivi spectroscopique d'une croissance directe 108

II. Homostructure et alignement de bande de type 1 induit par le confinement 111

a. Synthèse de NPLs de CdSe à marches 111

b. Identification d'un alignement de bande de type I induit par le confinement 112

III. Versatilité de la croissance directe 115

a. Homostructure de CdTe/CdTe 115

b. Hétérostructures CdSe/CdTe et CdSe/ZnSe 116

Conclusion 118

Chapitre 4 Influence de la pression et de la température sur le confinement des Nanocristaux de HgTe 121

Introduction 123

I. Motivations et mise en contexte 125

II. QDs et NPLs de HgTe à température et pression standard 127

a. Progression de la chimie des NCs à base de mercure 127

i. Quantum dots de HgTe 127

ii. NPLs de HgTe 127

b. Synthèse et propriétés optiques des NCs d'intérêt 129

c. HgTe NPLs et QDs : De fort à faible confinement 130

III. Influence de la pression et de la température sur les QDs et NPLs de HgTe 131

a. Influence de la température 131

i. Présentation du montage expérimental 131

ii. Evolution du gap énergétique de 300K à 10K 131

b. Influence de la pression à différentes températures 133

i. Influence de la pression à température ambiante 133

ii. Présentation du montage expérimental : ligne SMIS au synchrotron SOLEIL 134

iii. Evolution du gap énergétique des NPLs de 0 GPa à 4 GPa 135

IV. Propriétés de HgTe et modélisation de la structure de bande 137

a. HgTe un matériau particulier et prometteur 137

b. Utilisation du modèle k.p 139

c. Modèle à 3+1 bandes 139

i. Effet de la température 142

ii. Effet de la pression 144

Conclusion 146

Conclusions et perspectives 149

Publications et communications 153

Annexes 155

Bibliographie **..... 165**

Liste des abréviations

Abréviations	Significations
AO	Acide Oléique
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
c-ALD	Colloidal-Atomic Layer Deposition
$Cd(Myr)_2$	Myristate de Cadmium
$Cd(Prop)_2$	Propionate de Cadmium
$CdAc_2$	Acétate de Cadmium
$CdBr_2$	Bromure de Cadmium
$CdCl_2$	Chlorure de Cadmium
CdF_2	Fluorure de Cadmium
CdI_2	Iodure de Cadmium
DDT	Dodecanthiol
DO	Densité Optique
DRX	Diffraction aux rayons X
IR	Infrarouge
MC, MCs	Monocouche, Monocouches
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique à transmission
NCs	Nanocristaux
NPLs	Nanoplaquettes
ODE	Octadécene
OLAm	Oleylamine
PL	Photoluminescence
PLE	Photoluminescence excitation
QDs	Quantum Dots
TA	Température ambiante
TBP	Tributhylphosphine
TOP	Trioctylphosphine
TOPSe	Séleniure de trioctylphosphine
TOPTe	Tellure de trioctylphosphine
UV	Ultraviolet
ZB	Zinc-Blende

Chapitre 1 Grands principes des nanocristaux de semiconducteurs colloïdaux à 2 dimensions

I. Les nanocristaux de semiconducteurs 2D 20
a. Propriétés physico-chimiques 20
b. Colloïdes et propriétés 26
c. Propriétés optiques : focus sur les NPLs de CdSe et comparaison avec les QDs de CdSe 28
II. Synthèse et modèle de croissance des NCs 33
a. Historique des synthèses de nanocristaux 33
b. Mécanisme de formation des NPLs. 36
III. Contrôle de la composition inorganique 41
a. Hétérostructure de type cœur/coque 41
b. Echange cationique[73] 45
IV. Contrôle de la chimie de surface 49
a. Emergence de l'échange de ligands 49
b. Passivation des NPLs de chalcogénures de cadmium par des halogénures[61,99] 49
Conclusion 52

Dans ce chapitre, il s'agira de présenter l'état de l'art des nanoplaquettes de semiconducteurs II-VI. Nous nous baserons principalement sur les caractéristiques des NPLs de CdSe. Les propriétés physico-chimiques de ces matériaux, obtenus par voie colloïdale, seront discutées. Ces synthèses ont beaucoup évolué ces 20 dernières années. Elles permettent de modifier la morphologie et la taille des nanoparticules et, par conséquent, les propriétés optiques de ces matériaux, soumis au régime de confinement quantique. Concernant les nanoplaquettes, différents modèles de formation ont été proposés et seront aussi présentés. La formation de coque sur des NPLs ainsi que la modification du cœur inorganique ou de la sphère organique des ligands seront aussi abordées.

I. Les nanocristaux de semiconducteurs 2D

a. Propriétés physico-chimiques

i. Généralités sur les semiconducteurs

Un semiconducteur est un matériau présentant une bande de valence riche en électrons et une bande de conduction, séparées par une barrière énergétique appelée largeur de bande interdite ou « *gap* ». Cette barrière est caractéristique du matériau, comme présenté sur la Figure 1.

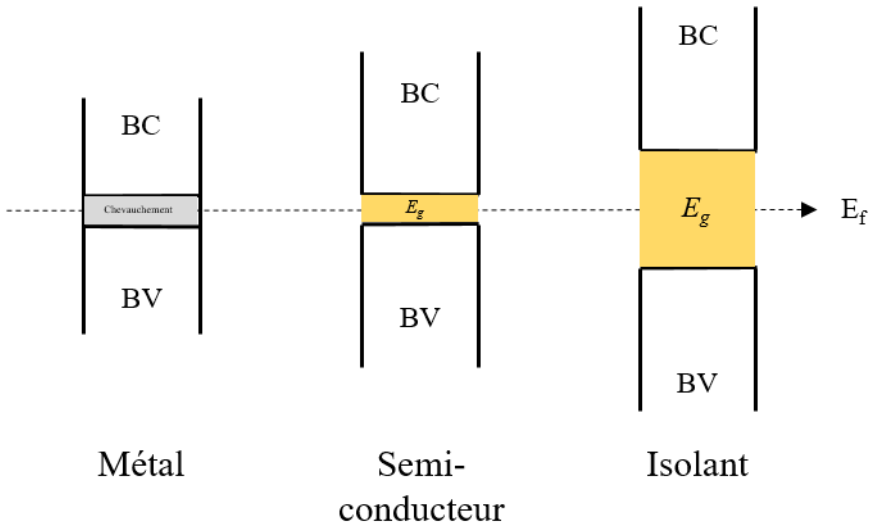


Figure 1 *:* Représentation des différents types de matériaux. De gauche à droite. Un semi-métal, où les deux bandes se touchent. Les semi-métaux sont caractérisés par un gap négatif. Un semi-conducteur, où la bande de valence et de conduction sont séparées par une largeur de bande interdite. Il n'y a passage de courant que par apport d'énergie permettant de traverser ce potentiel. Enfin, les isolants, où la largeur de bande interdite est trop importante pour permettre un passage du courant.

Sans excitation extérieure et à température nulle, un semiconducteur se comporte comme un isolant. Lorsqu'une quantité d'énergie supérieure ou égale au gap est apportée au matériau, un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, laissant à son point initial un déficit en électron, appelé « trou ». L'interaction Coulombienne permet à l'électron et au trou de rester liés et de former un exciton. L'électron et le trou vont se désexciter très rapidement pour atteindre les bords des bandes de conduction et de valence. Puis, cette exciton peut se recombiner radiativement en émettant un photon. Ce phénomène est à l'origine des propriétés de photoluminescence des semiconducteurs à gap direct. L'arséniure de gallium ou le phosphonate d'indium[7] (InP) massifs sont des exemples de semiconducteurs qui ont trouvé de nombreuses applications en optoélectroniques[8], comme les cellules photovoltaïques[9] ou encore les diodes

électroluminescentes[10]. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux semiconducteurs de la famille II-VI et tout particulièrement à CdSe.

ii. Structure de bande du matériau massif de CdSe

Les propriétés optiques des semiconducteurs découlent directement du comportement de l'électron dans le matériau. L'étude de la structure de bande d'un semiconducteur tel que CdSe permet donc de comprendre les phénomènes observables macroscopiquement. Le Cadmium et le Sélénium ont respectivement les configurations électroniques suivantes : [Kr] $4d^{10}$ $5s^2$ et [Ar] $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^4$. Dans CdSe, la bande de conduction provient principalement des orbitales 5s, deux fois dégénérées, du cadmium et la bande de valence des orbitales 4p, 6 fois dégénérées, du sélénium. Le couplage spin-orbite fait intervenir un nouveau nombre quantique : le moment angulaire J. Il peut prendre les valeurs de $\frac{3}{2}$ et $\frac{1}{2}$, ce qui crée une levée de dégénérescence au sein de la bande de valence. Lorsque que k est différent de 0, la première bande de valence se divise en deux sous bandes. La moins dispersive est appelée bande de trou lourd (ou *heavy hole*, hh) et la plus dispersive, bande de trou léger (*light hole* ou lh).

Dans l'approximation des masses effectives, au centre de la zone de Brillouin, les bandes de conduction et de valence sont décrites par les paraboles suivantes:

$$(a)\ \ E_k^C = \frac{\hbar^2}{2*m_{eff}^C}k^2 + E_g^{massif}\ et\ (b)\ \ E_k^V = -\frac{\hbar^2}{2*m_{eff}^V}k^2$$

avec,

- ħ, la constante de Planck réduite
- m_{eff}^C et m_{eff}^V les masses effectives de l'électron et du trou
- E_g^{massif} l'énergie du gap de CdSe
- k, le vecteur d'onde

Équation 1 : Relation de dispersion de (a) la bande de conduction et de (b) la bande de valence autour du point de haute symétrie dans le semiconducteur CdSe.

Finalement, la structure de bande du matériau massif de CdSe est représentée sur la Figure 2. La bande de conduction (en rouge) et la bande de valence (en bleue) sont séparées par la largeur de bande interdite E_g (double flèche jaune).

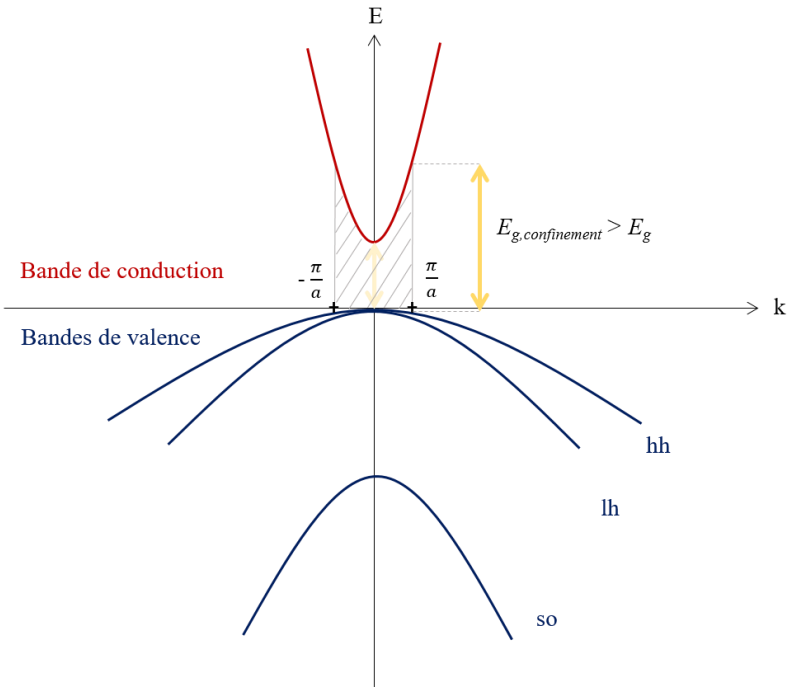


***Figure 2** :* Structure de bande du matériau massif de CdSe. La bande de conduction et de valence sont séparées par une largeur de bande interdite E_g. A $k \neq 0$, la bande de valence est dégénérée en 3 sous bandes : trou lourd, trou léger, spin orbite. Sous régime de confinement, les niveaux d'énergies sont discrets et atteignables par impulsions de π/a.

Dans la suite, nous allons voir l'influence de la taille du matériau sur la structure de bande et par conséquent sur le comportement de l'exciton.

iii. Exciton et confinement quantique

1. *Influence de la taille du matériau sur l'exciton*

Nous nous intéresserons à l'exciton de Wannier-Mott, qui est observé dans les semiconducteurs II-VI. Cet exciton est comparable à un système hydrogénoïde avec une taille caractéristique appelée rayon de Bohr a_0 et son expression[11] est donnée par l'équation suivante :

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r\hbar^2}{e^2}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right)$$

avec,

- ε_0, la permittivité du vide
- ε_r, la constante diélectrique du vide
- $\hbar$, la constante de Planck réduite
- e, la charge élémentaire
- m_e^*, la masse effective de l'électron
- m_h^*, la masse effective du trou

***Équation 2** :* Expression de la taille caractéristique de l'exciton dans un semiconducteur massif.

Dans le cadre de ma thèse, seuls des semiconducteurs de tailles nanométriques, possédant entre une centaine et plusieurs centaines de milliers d'atomes, ont été étudiés. Si l'on prend l'exemple des NCs sphériques de CdSe, l'échelle nanométrique a pour première conséquence une discrétisation des niveaux d'énergie. Le matériau massif, au contraire, présente deux *continuums* d'énergie séparés par le gap, comme présenté par la Figure 3.

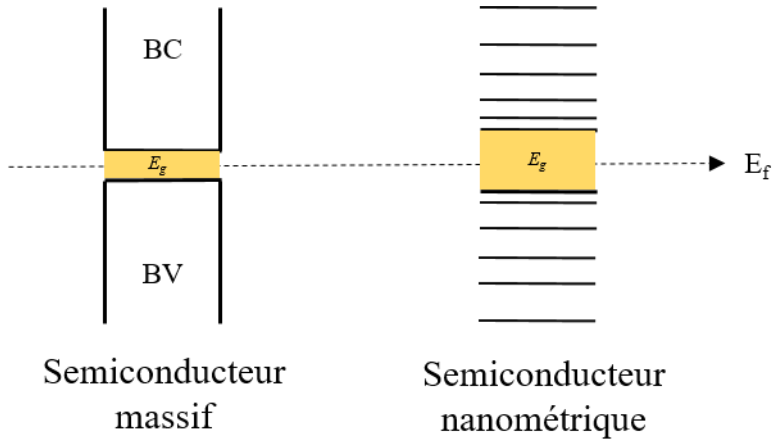


Figure 3 *:* Comparaison d'un semiconducteur massif avec un semiconducteur nanométrique. A l'échelle nanométrique, les niveaux d'énergies sont discrets. Dans le massif, les niveaux énergétiques sont si proches que la bande de valence et de conduction sont assimilées à deux *continuums* d'énergie.

En effet, lorsqu'au moins une des dimensions des NCs est du même ordre de grandeur ou plus petite que le rayon de Bohr a_0 du matériau, l'exciton est confiné. Dans le cas de CdSe, son rayon de Bohr est de 5,6 nm [12]. Par conséquent pour observer du confinement quantique dans des nanocristaux de CdSe, il faut qu'au moins une des dimensions du matériau soit inférieure à 5,6 nm. Le rayon de Bohr est caractéristique du matériau considéré. Le Tableau 1 présente les valeurs de a_0 de différents chalcogénures de cadmium et de mercure[13,14,15] :

Matériau	**CdS**	**CdSe**	**CdTe**	**HgS**	**HgSe**	**HgTe**
Rayon de Bohr (nm)	2,8	5,6	7,5	28	17	40

Tableau 1 *:* Rayon de Bohr des matériaux semiconducteurs massifs de CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe et HgTe.

Le passage d'une infinité d'atomes à un nombre fini d'atomes modifie la structure électronique du semiconducteur et permet de comprendre la discrétisation des niveaux d'énergie au sein du matériau nanométrique.

2. Influence du confinement sur la structure de bande de CdSe

A l'échelle nanométrique, lorsque l'exciton est confiné dans au moins une des dimensions du matériau, la fonction d'onde de la paire électron-trou est confinée sur une distance plus courte que sa taille caractéristique. De ce fait, dans l'espace réciproque, le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction se fait par une impulsion de $\frac{\pi}{a}$, avec a l'épaisseur du matériau. Ceci a pour conséquence la discrétisation des niveaux d'énergies (voir Figure 2). Outre la taille, la morphologie a aussi son importance. En effet, selon si une ou plusieurs dimensions caractéristiques du matériau confinent l'exciton, le régime de confinement est différent.

3. Différents régimes de confinement quantique

Dans le régime de confinement quantique, quand une direction est inférieure à a_0, les propriétés optiques du matériau varient en fonction de la taille[16,17]. Lorsqu'une seule dimension est plus petite que le rayon de Bohr du matériau, le confinement est dit 1D. Il est dit 2D lorsque deux dimensions sont plus petites que a_0 et 3D lorsque les 3 dimensions sont plus petites que a_0 (voir Figure 4).

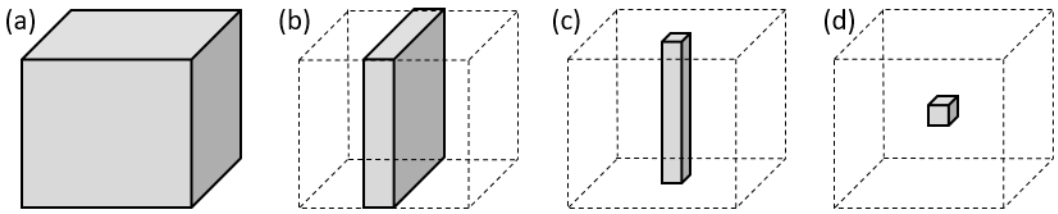


Figure 4 *:* Représentations des différents types de confinement (a) Matériau massif ne présentant pas de confinement (b) Nanoplaquette confinée selon l'épaisseur (c) Nanobâtonnet confiné selon deux dimensions (d) Nanocristal confiné selon les 3 dimensions

Les NPLs présentent un confinement sur une seule dimension. Le comportement des porteurs de charge dans les NPLs peut donc être modélisé par l'étude du puit de potentiel 2D.

4. Puit de potentiel quantique

Depuis une cinquantaine d'années, les puits quantiques sont fabriqués par épitaxie (Molecular Beam Epitaxie ou Chemical Vapor Deposition[18]). Dans ces systèmes, les porteurs de charges se déplacent librement dans le plan xy et sont confinés le long de l'épaisseur z (voir Figure 5).

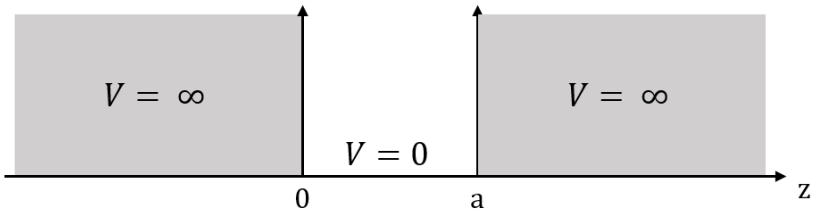


Figure 5 *:* Représentation d'un puit de potentiel quantique avec les porteurs de charge confinés selon une seule direction. Ici z, entre 0 et a.

Ainsi, la fonction d'onde selon z correspond à une superposition d'ondes planes et peut s'écrire de la façon suivante :

$$\Psi(x,y,z) = \psi(x,y) * \phi(z) \text{ avec } \phi(z) = Ae^{ikz} + Be^{-ikz} \quad (1)$$

$$\text{Et } E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (2)$$

Avec les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{cases} \phi(z=0) = A + B = 0 \quad (3) \\ \phi(z=a) = Asin(ka) = 0 \quad (4) \end{cases}$$

A et B sont des constantes, k est le vecteur d'onde, $\hbar$ la constante de Planck réduite et m^* la masse effective de la particule. Où les conditions aux limites ne sont valables que pour la direction de l'épaisseur z étant donné que la probabilité de présence de la particule en dehors du puit est nulle.

Ainsi, nous pouvons en déduire que $k = n\frac{\pi}{a}$ avec n entier et que la fonction d'onde associée à la particule dans le puit quantique s'écrit de la façon suivante (après normalisation) :

$$\phi_n(z) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(n\frac{\pi z}{a}\right) \; avec\; n\; entier \quad (5)$$

En remplaçant l'expression de k dans (2), les énergies associées sont de la forme :

$$E_n = n^2 \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2} \; avec\; n\; entier \quad (6)$$

Dans le cas des semiconducteurs, deux porteurs de charges sont pris en compte : le trou et l'électron. Ils sont distincts en termes de fonction d'onde et d'énergie mais sont liés par une interaction Coulombienne. Ainsi, l'énergie de bande interdite dans ces semiconducteurs au confinement 1D, peut s'écrire comme la somme de l'énergie de la bande interdite du matériau massif, l'énergie de confinement des porteurs de charges (trou et électron) et leur interaction Coulombienne[19] :

$$E_g = E_g^{massif} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2m_h^* a^2} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2m_e^* a^2} - 1{,}8\frac{e^2}{\kappa a} \quad (7)$$

Avec, $\boldsymbol{m_h^*}$ et $\boldsymbol{m_e^*}$ respectivement les masses effectives du trou et de l'électron et κ la constante diélectrique du semiconducteur. L'interaction Coulombienne entre le trou et l'électron est quasiment négligeable chez les QDs alors qu'elle est de l'ordre d'une centaine de meV chez les NPLs[20], tout comme les matériaux organiques par exemple.

La réduction de la taille du matériau massif jusqu'à l'échelle nanométrique met en évidence de nouvelles propriétés électroniques. La taille du matériau seule permet de configurer le comportement des porteurs de charge. Nous nous focaliserons tout particulièrement sur les nanoplaquettes, au cœur du sujet de cette thèse. Les NPLs sont synthétisées par voie colloïdale et suspendues en solution. Dans la partie suivante, les propriétés chimiques et structurales de ces matériaux 2D sont détaillées.

b. Colloïdes et propriétés

La synthèse colloïdale sera détaillée dans la partie suivante. Ici, nous allons présenter les concepts généraux permettant de théoriser la formation et la stabilité des NPLs en solution.

i. Structure cristalline

Le matériau CdSe, en fonction des conditions expérimentales, peut cristalliser en structures hexagonale Wurtzite ou cubique Zinc-Blende (ZB) (voir Figure 6). La largeur de bande interdite constitue l'un des éléments distinctifs : respectivement 1,74 eV[21] et 1,66 eV[21]. Ici, l'attention est portée sur la structure cubique centrée ZB de groupe d'espace $F\bar{4}3m$. La maille élémentaire est composée d'ions Cd^{2+} aux sommets du cube et au centre de toutes les faces. Un site tétraédrique sur deux est occupé par des ions Se^{2-}.

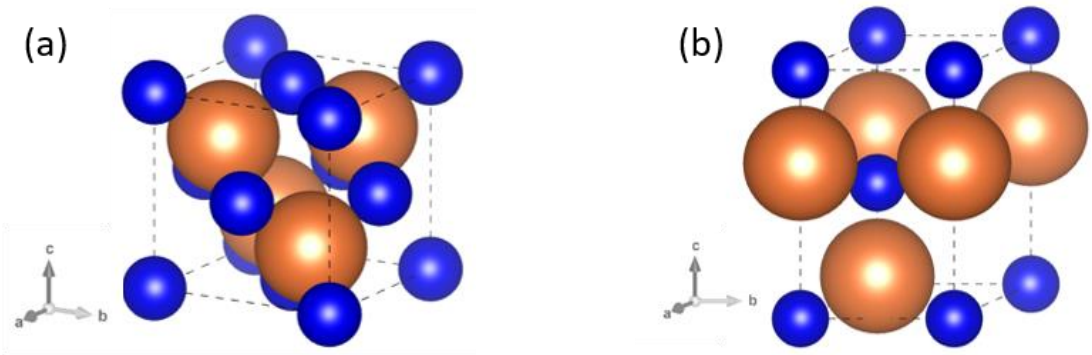


Figure 6 *:* Maille élémentaire de CdSe cristallisé sous forme (a) Zinc blende et (b) Wurtzite.

Ce travail de recherche se concentre spécifiquement sur les NPLs de structure cristalline ZB et d'épaisseur parfaitement définie.

ii. Champ lexical de la taille des NPLs

Les NPLs sont des NCs d'environ 1 nm d'épaisseur avec des dimensions latérales comprises entre 10 nm et quelques centaines de nm. Leur épaisseur, contrôlée par le processus de croissance, est définie à la monocouche atomique. Il est possible de synthétiser directement des NPLs de CdSe de 2 jusqu'à 6 monocouches[22,23,24]. Une nanoplaquette de N MCs est composée d'une alternance de plans cationiques et

anioniques avec, N plans anioniques et N+1 plans cationiques dans la direction [001] de la structure ZB. La Figure 7 illustre l'empilement des plans dans une nanoplaquette de CdSe de 3 MCs.

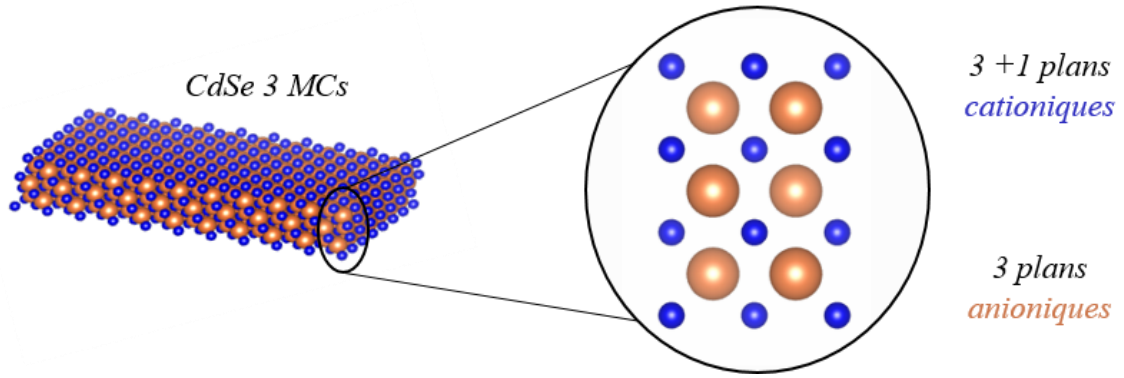


Figure 7 *:* Focus sur l'empilement de NPLs de CdSe 3 MCs. Avec une alternance de 3 plans anioniques et 3+1 plans cationiques.

Il y a un plan cationique de plus que les plans anioniques, ce qui entraîne un excès de charges positives à la surface des NPLs. C'est pourquoi, la présence de ligands en solution est indispensable, d'une part pour garantir la neutralité du matériau, d'autre part pour assurer la stabilité des NPLs en solution, dans des solvants organiques.

iii. Stabilité colloïdale

Lors des synthèses des NPLs (et des NCs colloïdaux de manière générale), les précurseurs sont généralement ajoutés sous forme solide et sont dissouts par apport de chaleur et sous agitation. La neutralité en surface des NCs est garantie par des ligands dotés d'une tête polaire. D'après la définition de Green *et al.*[25], les ligands peuvent être classés en trois catégories: les ligands de type L (donneurs de deux électrons), ceux de type X (donneur d'un électron) et ceux de type Z (accepteurs d'électrons). La tête polaire est reliée à une longue chaîne carbonée (avec ou sans insaturation). Celle-ci, compose la partie apolaire du ligand et permet à la nanoplaquette d'être stable dans des solvants apolaires organiques. Des chaines aliphatiques d'au moins 8 carbones sont généralement utilisées afin d'apporter suffisamment de gêne stérique entre NPLs. Très couramment des ligands carboxylates de type L-X sont utilisés pour stabiliser les NPLs de CdSe en fin de synthèse. Ces ligands peuvent être ensuite remplacés par d'autres fonctions comme des thiols ou des phosphonates[26]. La Figure 8 schématise l'interaction d'un ligand carboxylate avec la surface d'une nanoplaquette de CdSe.

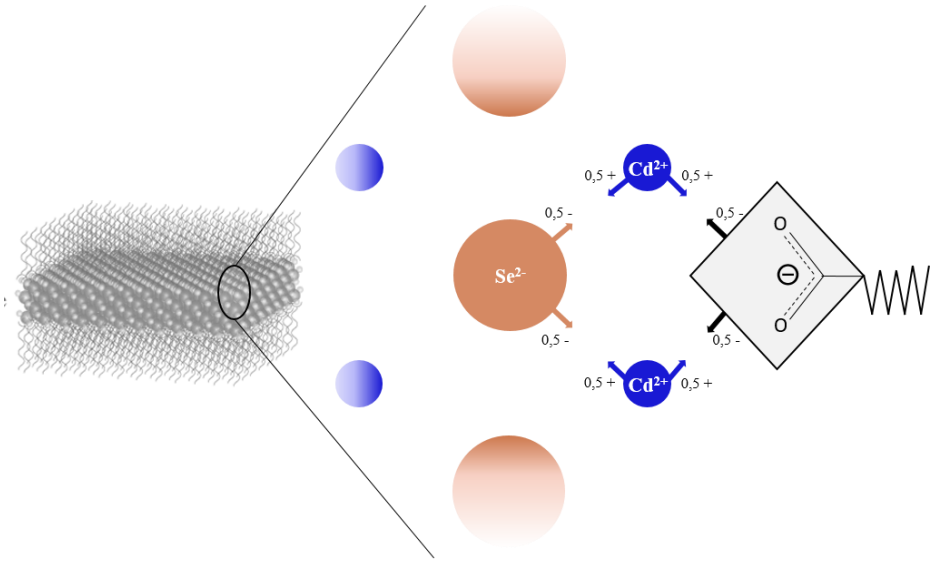


Figure 8 *:* Focus sur la liaison d'un ligand carboxylate avec la surface d'une NPL de CdSe. La tête polaire est pontant entre deux Cd de surface.

Nous verrons par la suite qu'il est aussi possible de moduler les propriétés optiques des NPLs par le biais de ces ligands. Toutefois, la variation de la largeur de bande interdite des NPLs se fait essentiellement par la composition des NPLs et l'épaisseur de ces dernières. Dans la partie suivante, il sera question de présenter les propriétés spectroscopiques des NPLs de CdSe, dictées par le confinement.

c. Propriétés optiques : focus sur les NPLs de CdSe et comparaison avec les QDs de CdSe

La spectroscopie d'absorption en solution est une des techniques de caractérisation pour les NPLs. Un spectre d'absorption permet de déterminer l'épaisseur des NPLs synthétisées et d'évaluer la polydispersité en épaisseur d'un échantillon. Les spectres d'absorption des NPLs sont caractérisés principalement par trois pics soit les trois premières transitions excitoniques. Ils correspondent aux transitions d'un électron vers la bande de conduction au départ de la bande de trou lourd, de la bande de trou léger et de la bande spin-orbite (voir Figure 9)

Chaque épaisseur de nanoplaquette présente une combinaison de pic excitoniques distincte. L'évolution des propriétés optiques en fonction de l'épaisseur se fait par saut. En effet, l'épaisseur augmente de 2 plans atomiques entre chaque population de NPLs. Ainsi, les propriétés optiques se décalent aussi de façon non continue[27]. Il est donc possible de connaitre l'épaisseur des NPLs en solution grâce à l'énergie des pics en absorption. En particulier, le premier pic excitonique est utilisé pour décrire l'épaisseur des NPLs. Par exemple, pour les NPLs de CdSe de 3 à 5 MCs la largeur de bande interdite est respectivement de 2,69 eV (462 nm), 2,42 eV (513 nm) et 2,25 eV (555 nm)[28]. En complément de la spectroscopie d'absorption, des mesures de photoluminescence sont aussi utilisées. Lorsqu'un exciton est formé l'électron et le trou vont respectivement atteindre le bas et le haut des bandes de conduction et de valence en des temps de l'ordre de la ps. Puis, l'exciton se recombine en émettant un photon. La mesure de l'émission correspond à la largeur de bande interdite, soit la transition la plus faible en énergie. Les spectres d'émission des NPLs présentent une largeur à mi-hauteur d'environ 50 meV soit $2k_bT$ et sont de fait les émetteurs les plus fins reportés[29,30,4]. Seules les NCs de pérovskites ont des largeurs comparables[31]. La présence de défauts en surface peut aussi amener des pièges profonds qui s'intercalent entre la bande de valence et de conduction, donnant ainsi lieu à l'apparition d'une émission très large d'énergie plus faible que la largeur de

bande interdite du matériau. La Figure 9 présente les spectres d'absorption et d'émission de NPLs de CdSe de 3 MCs, 4 MCs et 5 MCs ainsi que le décalage des trois transitions excitoniques en fonction de l'épaisseur.

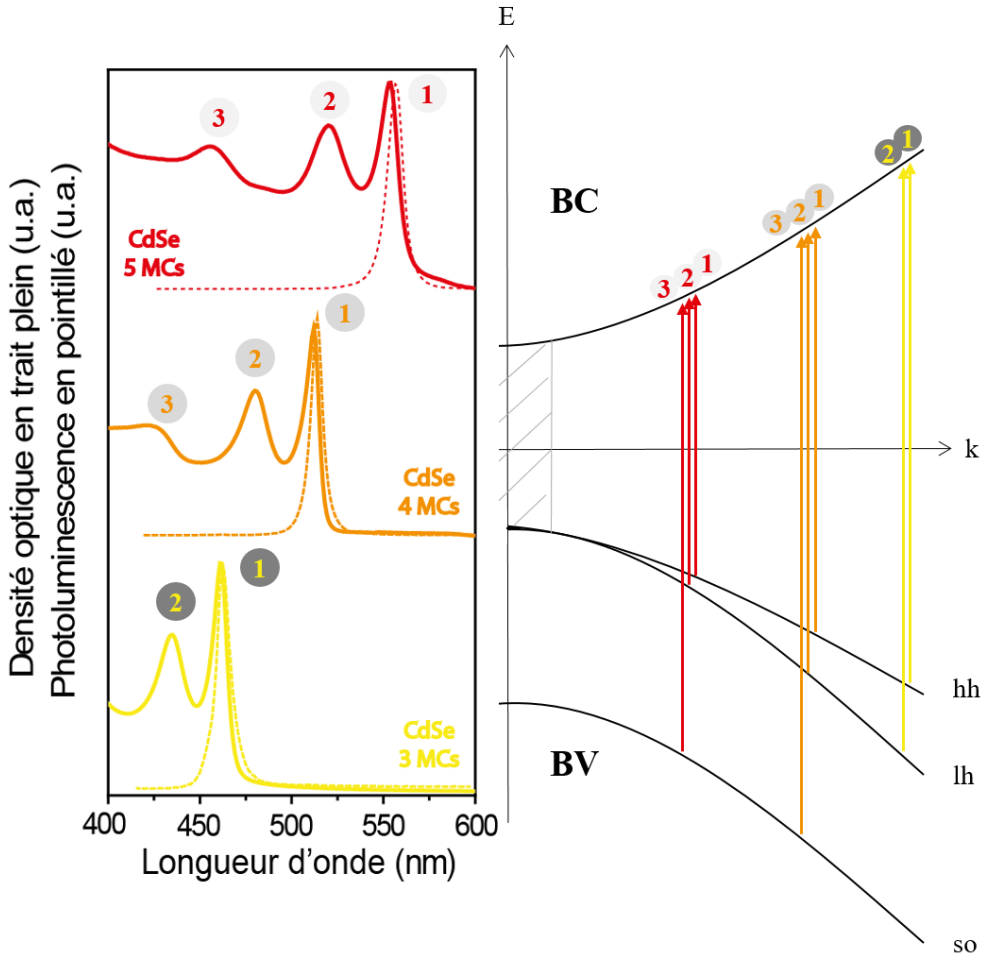


Figure 9 *:* A gauche, spectres d'absorption (trait plein) et d'émission (tirets) des NPLs de CdSe 3 MCs, 4 MCs et 5 MCs. Les différentes transitions (trou lourd-électron, trou léger-électron, spin orbite-électron) sont notées respectivement 1, 2 et 3. Pour les NPLs de CdSe 3 MCs la transition électron spin orbite n'est pas représentée (inférieure à 400 nm). Les mêmes transitions sont représentées à droite sur la structure de bande simplifiée d'une nanoplaquette de CdSe.

Plus l'épaisseur augmente, plus les pics en absorption et en émission sont décalés vers le rouge. Lors d'une synthèse, toutes les NPLs présentent exactement la même épaisseur et sont donc monodisperses. A titre de comparaison, les QDs présentent une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 200 meV contre 50 meV pour les NPLs (voir Figure 10). Comparé à l'épaisseur des NPLs, le diamètre des QDs de CdSe n'est pas aussi bien contrôlée[32]. De plus, un faible décalage de Stokes est observable sur les NPLs et les QDs, lié dans les deux cas à une dégénérescence de l'énergie de l'exciton. La désexcitation se fait vers des états légèrement plus faible en énergie[33]. Ce processus est plus marqué chez les QDs que les NPLs, ce qui explique le décalage en énergie plus important pour les particules sphériques.

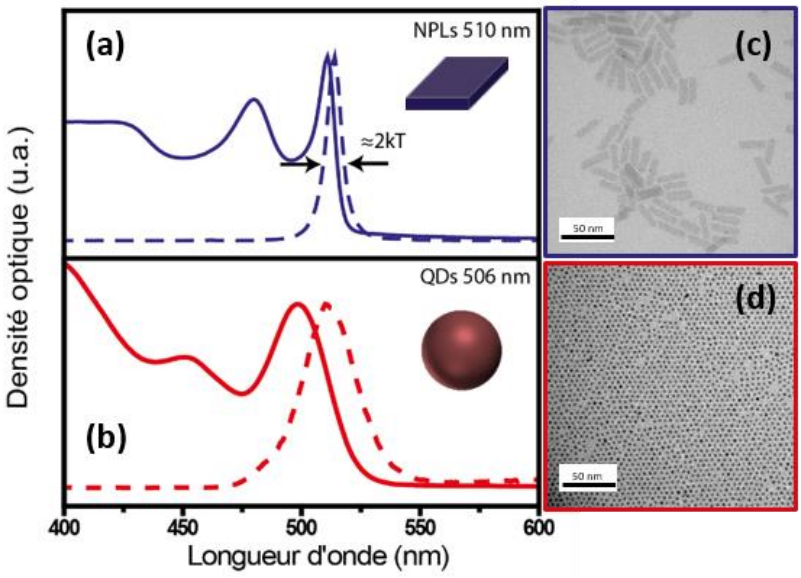


Figure 10: (a) En bleu, le spectre d'absorption (trait plein) et d'émission (tirets) de NPLs de CdSe 4 MCs. (b) En rouge, le spectre d'absorption (trait plein) et d'émission (tirets) de QDs de largeur de bande interdite équivalente aux NPLs. (c) et (d) images au microscope électronique à transmission de NPLs de CdSe 4 MCs et de QDs de CdSe.

Les mesures de temps de fluorescence permettent d'évaluer le temps que met l'exciton à se recombiner. Les NPLs sont excitées par un laser pulsé avec un écart suffisamment grand entre deux pulses, permettant la désexcitation complète des NPLs. Les mesures de temps de vie de fluorescence sur des NPLs et QDs ont montré que la recombinaison de l'exciton se fait plus rapidement dans les NPLs que dans les QDs[34]. La Figure 11 illustre la comparaison des temps de vie fluorescence de NPLs de CdSe 4 MCs et QDs de CdSe d'environ 4 nm.

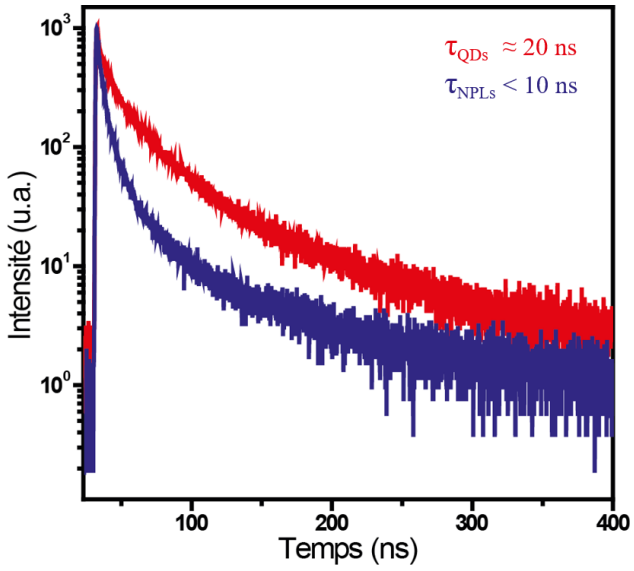


Figure 11 *:* Comparaison du temps de vie de fluorescence entre des NPLs de CdSe et QDs de CdSe de largeur de bande interdite équivalente.

La différence d'énergie de liaison de l'exciton entre les NPLs et les QDs explique le décalage observé[35,36]. Chez les NPLs, l'énergie de liaison est dix fois plus importante que dans les QDs[37] (250 meV[35] contre 25 meV[38]). Ceci s'explique notamment par la faible épaisseur des NPLs et par la différence de permittivité entre la NPL et l'environnement extérieur. Ainsi, la recombinaison de l'exciton est fortement favorisée.

Dans cette introduction, nous avons exposé les propriétés physico-chimiques des NPLs de CdSe. Ces semicondcuteurs assimilables à des puits quantiques colloïdaux, présentent une épaisseur définie à la monocouche atomique près. Ceci permet d'observer des propriétés optiques, en absorption et émission, évoluant par saut et avec une finesse spectrale inédite (largeur à mi-hauteur du pic d'émission d'environ 2 k_bT)[27]. L'énergie de liaison de l'exciton est très grande et induit un temps de vie de fluorescence court.

Les NPLs sont en suspension en solution grâce aux ligands qui passivent leurs surfaces. L'étude de la chimie de surface permet une meilleure compréhension du comportement colloïdale des NPLs. Mais sur des objets aussi fins, la pression apportée par les ligands influe sur le confinement. Ce thème sera abordé dans la dernière partie de ce chapitre. Nous allons maintenant présenter les modalités générales de synthèse des NPLs en solution. Nous présenterons également les mécanismes permettant de mieux comprendre la formation d'objets asymétriques malgré une structure cristalline isotrope.

II. Synthèse et modèle de croissance des NCs

a. Historique des synthèses de nanocristaux

i. Modèle théorique de Lamer et Dinegar

Dès 1950, Lamer et Dinegar[39] ont développé un modèle permettant d'expliquer la formation de nanocristaux sphériques colloïdaux. Ce procédé peut être découpé en 4 grandes étapes : La formation des monomères, la nucléation, la croissance et le mûrissement. La Figure 12 représente les différentes étapes de la formation théorique de NCs sphériques de CdSe en foncton du temps.

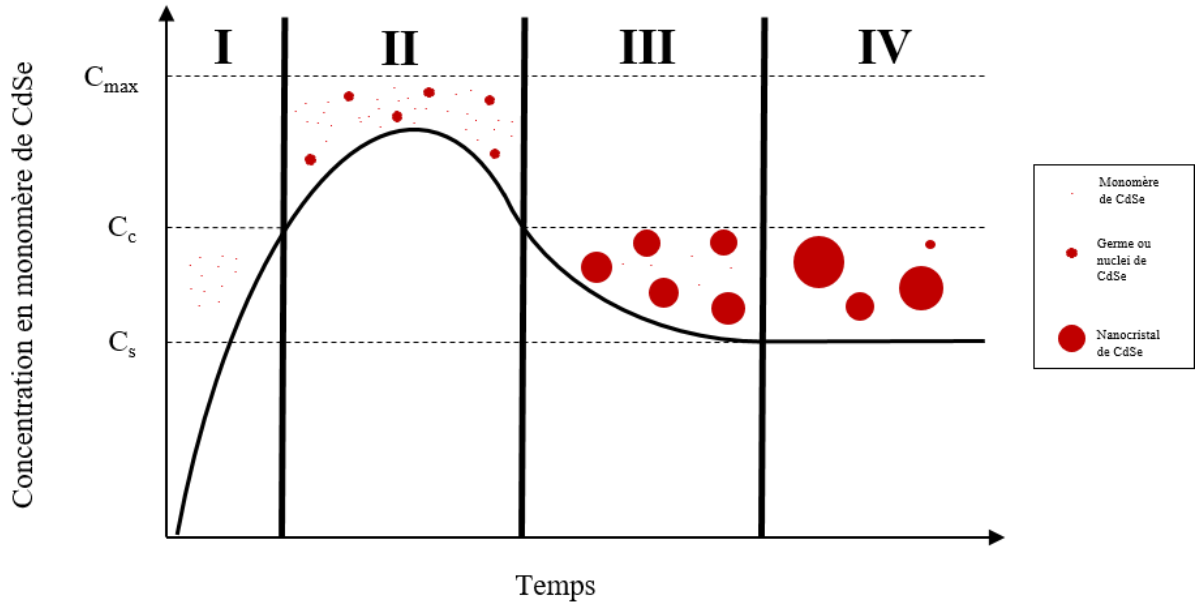


Figure 12 *:* Représentation qualitative du diagramme de Lamer[39]. Avec Cs, le seuil de solubilité, Cc le seuil critique de nucléation, Cmax le seuil critique de supersaturation. Le mécanisme est scindé en 4 parties. I, formation des monomères de CdSe. II, début de nucléation des germes de CdSe. III, Croissance des germes de CdSe. Il n'y a plus de nucléation à partir de cette étape. IV, mûrissement d'Ostwald à temps très long.

La première étape consiste en l'injection des précurseurs solubilisés dans une phase liquide. Très vite, des premiers monomères de CdSe se forment en solution. Ces entités peuvent être apparentées à des briques élémentaires solubles qui vont constituer les futurs édifices cristallins. La barrière énergétique de création de particules solides est haute, c'est pourquoi en tout début d'injection, les monomères restent solubilisés. Lorsque le seuil de concentration critique est atteint (Cc), il y a sursaturation et les monomères en solutions réagissent en formant des germes solides. C'est l'étape de nucléation. Celle-ci correspond à la première apparition de particules solides et stables en solution. Pour arriver à maintenir une dispersion, le système doit accepter la création d'interface solide/liquide. C'est-à-dire que le volume solide créé en solution doit être suffisamment favorable en termes d'énergie. La formation de particules sphériques de rayon r suit l'expression de l'enthalpie libre de Gibbs ΔG d'après l'Équation 3.

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s = \frac{4}{3}\pi r^3 G_v + 4\pi r^2 \gamma$$

Avec,

- r, le rayon du germe formé
- G_v, l'enthalpie volumique
- G_s, l'enthalpie surfacique
- γ, la tension de surface

Équation 3 : Equation de l'enthalpie libre faisant intervenir deux termes : un volumique et un surfacique.

L'enthalpie libre de Gibbs correspond donc à la somme d'un terme volumique (négatif) et d'un terme surfacique (positif). Au fur et à mesure que la concentration en monomères augmente (au-dessus de la Cc), les germes formés sont de plus en plus gros et tendent à atteindre un rayon critique r_c. Avant ce palier, l'énergie libre augmente, étant donné la création de nombreuses surfaces. L'énergie libre atteint son maximum pour $r = r_c$. A ce stade, les particules plus petites que cette limite, se dissolvent et les autres sont suffisamment stables pour continuer à grossir.

Les monomères constituent donc la source des germes. Ils sont consommés au cours du temps et plus la concentration des germes augmente, plus celle des monomères diminue, jusqu'à repasser sous la barrière de concentration critique Cc. La sursaturation en monomère n'est plus, il n'y a plus de formations de germes possibles. Les monomères restant en solution vont diffuser vers les germes préexistants et réagir sur leur surface pour les faire grossir. C'est la troisième phase, celle de croissance. Afin de limiter la polydispersité en solution, il est nécessaire, tant que possible, de séparer les phases de nucléation et de croissance. Pour cela, les méthodes de « hot injection » comme celles utilisées pour les synthèses de NCs colloïdaux se font par une injection soudaine des monomères à température fixe (« burst » de nucléation). Enfin, si le système est laissé tel quel, à temps longs, il tend à atteindre une stabilité thermodynamique. C'est-à-dire qu'il se rapproche d'une situation où il y a le moins de surfaces possible. Les NCs les plus petits vont donc peu à peu se dissoudre et libérer des monomères en solution, qui vont diffuser vers les NCs les plus gros (les plus stables donc) et recristalliser sur ceux-ci. C'est le mûrissement d'Otswald. Cette dernière étape doit être évitée dans nos synthèses car elle aboutit à une polydispersité des nanoparticules en solution.

Ce procédé correspond à la formation de NCs colloïdaux sphériques. La formation des NPLs nécessite une brisure de symétrie caractéristique des NCs 2D. Il en va de même pour leur mûrissement qui est propre à ces objets[40]. Dans la partie suivante, nous allons voir l'historique de la synthèse des NPLs en partant de la première synthèse de QDs colloïdaux de CdSe. Nous discuterons des conditions expérimentales nous permettant d'arriver aux objets 2D, des mécanismes de formation ainsi que de leur mûrissement en solution.

ii. Premières synthèses de NCs colloïdaux et évolution de la morphologie

C'est en 1993 que les premières synthèses par décomposition à haute température de précurseurs organométalliques, ont abouti à la croissance de NCs de CdE (E = S, Se, Te) monodisperses, cristallins, et colloïdalement stables[1]. Ces synthèses se font dans un ballon tricol permettant de faire le vide dans le ballon afin de travailler sous atmosphère inerte avec un flux de gaz neutre puis d'insérer une sonde de température et une entrée dans le cas où une injection est utilisée (voir Figure 13). Depuis, de nombreux efforts ont été consentis pour synthétiser une grande diversité morphologique de NCs[41,2,42,3,43].

En 2006, le groupe d'Hyeon[2] a reporté la première synthèse de nanorubans colloïdaux de CdSe. Cette synthèse est issue du mélange d'un complexe de $CdCl_2$(octylamine)$_2$ avec un précurseur très réactif de Selenium (octyl ammonium Selenocarbamate), à 70 °C et sous atmosphère inerte. Le précurseur de cadmium est une mésophase lamellaire permettant la croissance 2D. Ce support étant fragile, la température de réaction est basse et ne favorise donc pas la décomposition à haute température des autres précurseurs. C'est pourquoi, un précurseur de sélénium très réactif a été utilisé. Les nanorubans obtenus présentent une structure cristalline Wurtzite avec un confinement quantique selon une seule direction d'une épaisseur de 1,4 nm. Le premier pic excitonique (transition trou lourd-électron) se trouve à 450 nm (2,75 eV) en absorption et le pic de photoluminescence présente une largeur à mi-hauteur de 70 meV[44]. Deux années plus tard, au sein du Laboratoire de Physique et Etude de Matériaux, Sandrine Ithurria a synthétisé pour la première fois des nanoplaquettes de CdSe de structure Zinc-Blende[3]. La synthèse se déroule en 2 étapes. Premièrement, 170 mg (0,30 mmol) de myristate de cadmium et 12 mg (0,15 mmol) de sélénium sont ajoutés à 15 mL d'octadecène (ODE, solvant non coordinant et à haut point d'ébullition > 300 °C). La solution est ensuite chauffée jusqu'à 240 °C, sous atmosphère inerte. Cette étape est identique à celle proposée par Charles Cao pour la synthèse de NCs de CdSe d'environ 3 nm de diamètre[45]. Dans cette étude, le même mélange de réactifs est chauffé jusqu'à 240 °C et des NCs d'environ 3 nm de diamètre sont formés. C'est lors de la seconde étape que la formation des NPLs se démarque. En effet, autour de 200°C durant la montée en température, un sel d'acétate de cadmium solide est ajouté au mélange réactionnel de couleur orange intense. Les NCs préformés tendent à croître de façon anisotrope sous l'impulsion du mélange acétate/oléate. Une brisure de symétrie apparaît, ce qui permet la formation de matériaux 2D. La température de réaction est l'un des facteurs déterminant l'épaisseur des NPLs finales : plus la température est grande et plus les NPLs tendent à être épaisses. Ces objets 2D de structure ZB sont définis à la monocouche atomique près et présentent un confinement uniquement selon l'épaisseur. En fonction de la température d'injection du sel d'acétate des NPLs de CdSe de 3 MCs, 4 MCs et 5 MCs ont pu être synthétisées. En fin de réaction, un mélange de NPLs et QDs peut subsister en solution.

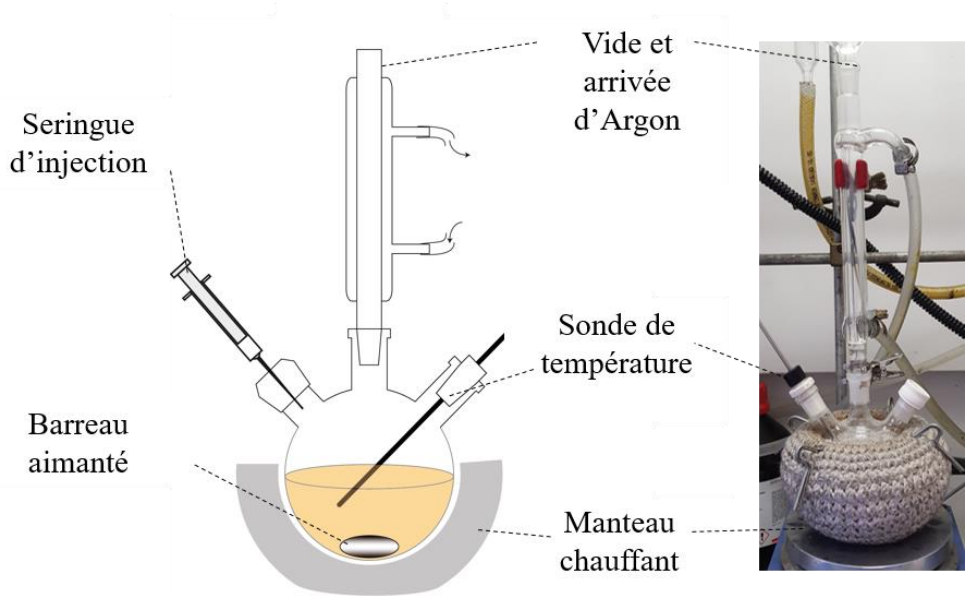


Figure 13 *:* A gauche, schéma d'un ballon tricol monté sur un chauffe ballon et relié à un réfrigèrent permettant de faire le vide et de de travailler sous atmosphère inerte avec l'entrée de l'argon. A droite photo du montage utilisé en laboratoire au LPEM.

Les NCs sont séparés par précipitation sélective. L'interaction de Van Der Waals entre les NPLs étant plus importante qu'entre les particules sphériques, les NPLs vont se retrouver dans le culot tandis que

les QDs vont rester en suspension. Cette étape dite de lavage permet non seulement de séparer les NPLs et les QDs mais aussi de retirer l'excès de solvant « gras » et les précurseurs n'ayant pas réagi lors de la synthèse. Les NPLs, passivées par de longues chaînes carbonées, sont ensuite redispersées dans un solvant organique apolaire (Toluène, hexane…).

Ithurria *et al.*[3] ont mis en évidence un point crucial lors de la formation de NPLs : l'ajout systématique d'un sel d'acétate ($M(Acétate)_2$ avec M = Mn, Zn, Mg, Co et aussi Na(Ac)). Les essais avec les différents sels d'acétate ont tous donné naissance à des objets bidimensionnaux de CdSe avec un confinement selon l'épaisseur. Le mélange de carboxylates à chaines longues et courtes est par conséquent, devenu un postulat de la formation des NPLs. Par la suite, les protocoles ont été adaptés à d'autres chalcogénures de cadmium et les synthèses de NPLs de CdS[22] et CdTe[22,46] ont été reportées.

Cependant, l'obtention par synthèse directe et monodisperses de NPLs plus épaisses (CdSe de plus de 5 MCs) s'est révélée être une problématique complexe. Or, c'est une évolution vers laquelle la communauté tend afin d'avoir des propriétés optiques ajustables sur la gamme spectrale du visible. Par conséquent, deux questions centrales émergent : Comment des objets de structure cubique peuvent-ils présenter une asymétrie aussi forte ? Et comment faire pour développer des synthèses permettant d'obtenir des NPLs monodisperses de plus en plus épaisses ? Dans l'ordre, la suite de ce chapitre constitue une réponse à la première question. Le chapitre suivant proposera une réponse à la seconde.

b. Mécanisme de formation des NPLs.

La question de la brisure de symétrie lors de la formation des NPLs ZB a suscité de nombreuses questions. En effet, les NPLs présentent une asymétrie forte alors qu'elles sont composées de briques élémentaires cubiques. Après la première synthèse de NPLs de CdSe ZB[3], un premier mécanisme de formation a été proposé par Ithurria *et al.*[47].

i. Croissance continue de germes

Dans ce mécanisme, les auteurs proposent de former en solution des germes d'environ 2 nm, dès les premiers instants de la réaction (la taille des germes est définie par la température de réaction). Ces germes constituent les fondements des futurs NPLs. A ce stade deux voies sont envisageables : dans la première, les germes s'étendent latéralement par l'attachement des monomères de CdSe qui se forment au cours de la réaction. Dans la seconde, les monomères forment des germes dans la solution et ce sont les germes entre eux qui vont réagir pour former les NPLs. Les suivis en absorption et par imagerie électronique à transmission de la synthèse nous orientent vers la première solution[47] et une expérience d'extension latérale de NPLs nous a permis de confirmer cela. Sur des NPLs déjà synthétisées, l'ajout post synthétique de précurseurs de Cd et Se a permis d'étendre latéralement les NPLs en solution et ce sans la formation de nouveaux germes. La Figure 14 représente le schéma de la formation par croissance des germes. Même si ce mécanisme n'explique par la brisure de symétrie initiale, il permet de mieux comprendre l'extension des germes jusqu'à la formation des NPLs.

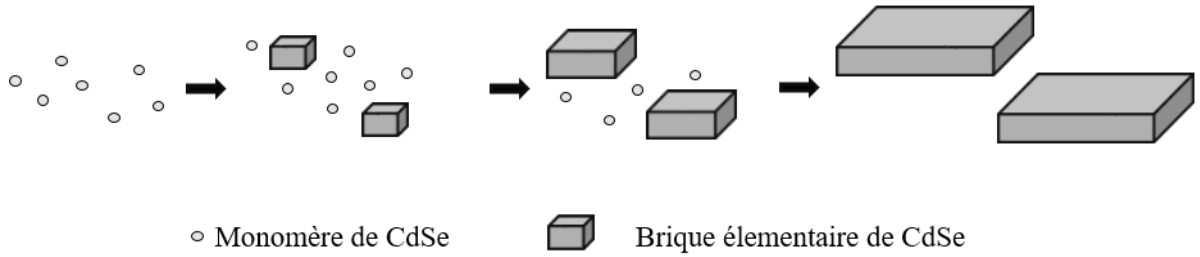


Figure 14 *:* Mécanisme de formation des NPLs de CdSe, proposé par Ithurria *et al.*[47] en 2011.

ii. Croissance par attachement orienté

En 2017, Chen *et al.*[48] se sont focalisés sur les premiers instants intervenants lors de la brisure de symétrie. Ils ont d'abord répété l'expérience précédente (les germes en solution et l'injection d'un sel d'acétate) et ont réussi à obtenir des NPLs de CdSe 5 MCs de 1,5 nm en épaisseur. Or, ils se sont aperçus que les NPLs obtenues étaient moins épaisses que les germes initiaux (1,8 – 2,2 nm). Ce qui les a poussé à remettre en question le premier mécanisme proposé[47]. La diminution de taille entre les germes et les NPLs laisse à penser qu'un mûrissement des NCs sphériques intervient avant la croissance des NPLs. Pour cela ils ont purifié des germes de CdSe de 2 nm (transition hh-e à 480 nm) afin de s'affranchir de toute source extérieure de Sélénium. Ils ont chauffés ces germes jusqu'à 270 °C en présence de deux sels de carboxylate de cadmium: un ligand à longue chaine carbonée (Stéarate de Cadmium) et un ligand à chaîne courte (Acétate de Cadmium). Après 20 minutes de réaction, ils ont réussi à obtenir des NPLs de CdSe 5 MCs. La Figure 15 présente le suivi cinétique en absorption et en imagerie au MET du passage des germes sphériques aux NPLs.

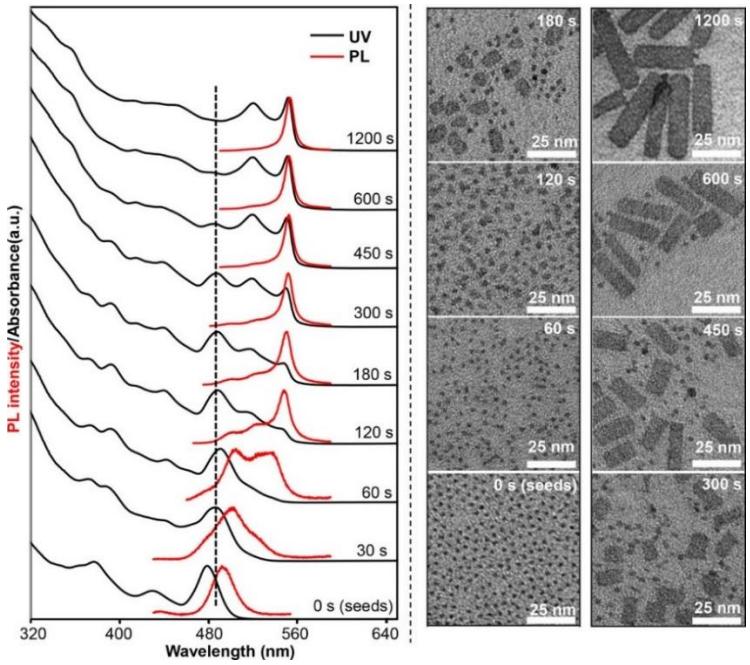


Figure 15 *:* A gauche, suivi cinétique en absorption (noir) et en émission (rouge) du passage des QDs de CdSe en NPLs de CdSe. Le spectre d'absorption des QDs diminue d'intensité au cours du temps, et celui des NPLs de 5 MCs à 555 nm apparaît petit à petit. A droite, suivi par imagerie au microscope électronique à transmission du passage des QDs aux NPLs. Reproduit de Chen *et al.*[48].

En absorption, le spectre des NCs de 2 nm diminue en intensité au cours du temps, jusqu'à disparaître au bout de 1200 s. Parallèlement, de nouveaux pics apparaissent à 555 nm et 515 nm, attribués respectivement aux transitions hh-e et lh-e des NPLs de CdSe 5 MCs. Le passage des QDs aux NPLs est confirmé par le suivi des images au MET.

Les NCs subissent une première brisure de symétrie par un mûrissement intraparticulaire, faisant apparaître des faces cristallines de type (100). Ces faces planes non réactives sont préférentiellement passivées par les ligands à chaines longues. La cinétique de réaction favorise donc l'élargissement de ces faces planes, aboutissant ainsi à la formation des « single-dot intermediate » comme présentés sur la Figure 16. Les autres faces sont passivées par les ligands acétates qui sont petits et donc plus mobiles. Ainsi, l'équilibre de désorption et d'absorption de ces ligands rend ces facettes hautement réactives. Par conséquent, ces particules vont avoir tendance à s'attacher préférentiellement par ces faces et former des « 2D embryo ». Enfin, un autre mûrissement intervient et permet la croissance des « 2D embryo » en NPLs. L'ensemble du mécanisme est présenté par la Figure 16.

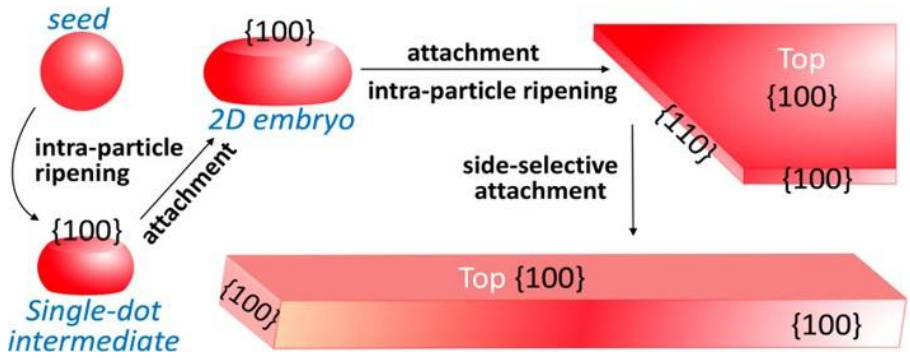


Figure 16 *:* Mécanisme de formation des NPLs de CdSe par attachement orienté des ligands en surface. Reproduit de Chen *et al.*[48].

iii. Modèle cinétique des îlots

C'est entre 2017 et 2019 que différents articles[40,49] du groupe de David J.Norris ont permis d'élucider de nombreuses zones d'ombre sur la formation des NPLs. Tout d'abord, en 2017, Riedinger *et al.*[49] se sont intéressés à la dualité des ligands à chaines courtes et longues. Ils se sont rendu compte qu'il était possible de synthétiser des NPLs sans solvant et avec un seul type de chaine carboxylate (courte avec le propionate et longue avec le myristate). Dans de telles conditions, la croissance des particules n'est pas limitée par la diffusion des précurseurs jusqu'à la surface des particules mais à la réactivité des précurseurs à la surface des nanoparticules. La réaction est donc sous contrôle cinétique.

La présence de mésophase lamellaire des ligands (carboxylates de cadmium courts ou longs) qui induiraient une croissance anisotrope comme avec les rubans wurtzite[2], a aussi été exclue[49,50]. En effet, celle-ci permettrait de fournir un support plan à la formation des NPLs, mais l'ensemble des études en diffraction des rayons-X *in situ* n'ont montré que des phases amorphes dans les conditions de synthèses des NPLs (entre 150 et 200 °C). Toutes ces observations ont donc poussé les auteurs à repenser le modèle de croissance des NPLs.

Dans le même article une autre vision de la croissance a également été exposée : les auteurs y comparent l'énergie d'un îlot cristallisé sur les faces larges et les faces fines (voir Figure 17a), de petits cristaux anisotropes de CdSe Zinc-Blende en solution, passivés par des carboxylates à chaînes courtes. Cet îlot est caractérisé par la somme d'une énergie volumique, surfacique et interfaciale (les arêtes). Il est représenté dans les coins des cristaux, là où l'énergie de liaison des ligands est la plus faible. Sur la face large,

l'expansion de l'îlot aboutit à la formation d'une nouvelle couche, tandis que sur les faces fines elle permet d'augmenter les dimensions latérales. Par analogie avec le modèle de Dinegar et Lamer[39], l'îlot doit atteindre une taille critique avant de pouvoir s'étendre complétement sur la surface (large ou fine). Cette taille critique pour un îlot sur une face large est plus élevée que la taille critique des îlots sur les faces latérales. Sur la Figure 17b, nous voyons qu'avant d'atteindre la taille critique de l'îlot sur une face large (point noir), la taille critique de l'îlot sur les faces fines est atteinte pour les NPLs de 2 MCs, 3 MCs, 4 MCs. Ainsi, la croissance latérale est fortement favorisée et explique la croissance anisotrope des NPLs.

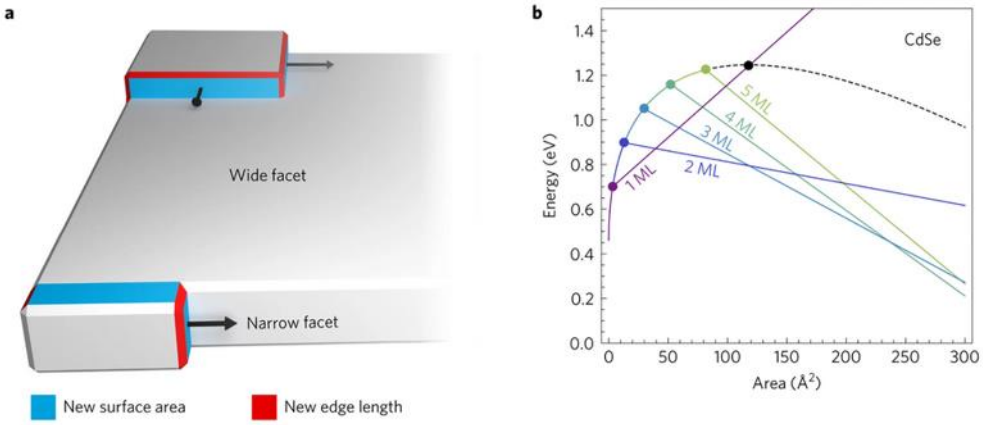


Figure 17 *:* (a) Schéma présentant le modèle des îlots. La cinétique d'expansion est comparée entre un îlot nucléé sur la face large et un îlot sur une face fine. (b) Barrière de nucléation d'un îlot nucléé en fonction de sa taille. La courbe en pointillé représente la limite de croissance sur la face large. Reproduit de Riedinger *et al.*[49].

Le modèle développé permet aussi de mettre en avant les limites de croissance des NPLs. Outre les différences de cinétique entre les croissances latérales et selon l'épaisseur, la synthèse des NPLs est limitée à 5 MCs, dans des conditions classiques réunissant le sel d'acétate (mélange de chaîne courte et longue) et un précurseur de sélénium mélangé à de l'ODE, autour de 200 °C.

Sur des temps longs de croissance (quelques heures, voir jours), les NCs tendent à être thermodynamiquement stabilisés (Diminution du rapport surface sur volume). Ce qui amène une importante polydispersité en taille. Concernant les NPLs, les travaux de Ott *et al.*[51] ont montré que les NPLs présentent aussi à ce stade un comportement particulier qui les démarque de nouveau des NCs sphériques.

iv. Mûrissement spécifique aux NPLs

La dernière étape présentée par le modèle de croissance des NCs sphériques en phase liquide est le mûrissement[39]. Cette étape est gouvernée par la thermodynamique qui tend, lors d'une synthèse, à dissoudre les NCs les plus petits en faveur des NCs les plus gros. Ceci peut amener une très forte polydispersité en taille. Dans le cas des NPLs, le mécanisme de mûrissement est aussi caractéristique de la dimension 2D. Ott *et al.*[51] ont observé une croissance discrète des propriétés optiques par saut d'une monocouche. Pour mieux comprendre le phénomène de mûrissement chez les NPLs, Ott *et al.* ont développé un modèle propre à ces matériaux 2D. Leur modèle a tout d'abord mis en évidence le fait que dès les premiers instants d'une synthèse, de nombreux petits cristaux (assimilables à des nucleii) de tailles variables apparaissent. A partir des monomères de CdSe en solution, les nucleii les plus fins sont ceux qui vont cinétiquement s'étendre le plus rapidement (voir Figure 18). Nous observons ensuite un mûrissement entre NPLs d'une même épaisseur. Les plus petites, latéralement, vont se dissoudre en faveur des plus grandes. Dans un second

temps, les grandes NPLs fines vont se dissoudre à leur tour afin d'étendre des nucleii épais (d'une monocouche supplémentaire) mais latéralement plus petits. Le mécanisme se poursuit de la sorte jusqu'à la limite proposée par Riedinger *et al.*[49], soit des NPLs de CdSe 5 MCs (voir Figure 18)

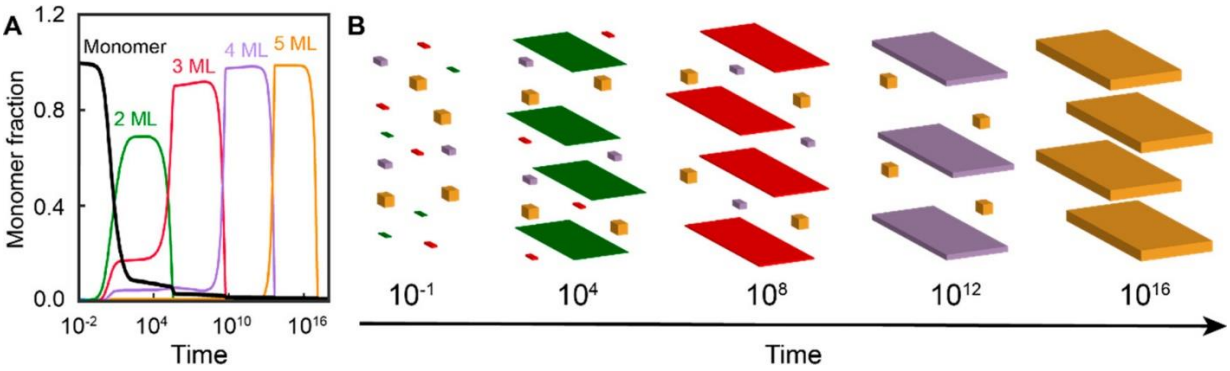


Figure 18 *:* (A) Evolution de la fraction molaire de CdSe en fonction du temps. Le modèle prédit la croissance des NPLs les plus fines d'abord. Puis leur dissolution en faveur des NPLs plus épaisses d'une monocouche. (B) représentation du phénomène de mûrissement. La réaction est cinétiquement en faveur de l'extension latérale des NPLs les plus fines. A temps long les NPLs les plus épaisses sont favorisées et atteintes par mûrissement. Reproduit de Knüsel *et al.*[52].

Ces travaux théoriques ont été vérifiés expérimentalement par Knüsel *et al.*[52] en 2020. Pour cela, ils ont mis dans une même solution à 175 °C pendant 20 heures, des NPLs de CdSe 4 MCs avec des NPLs de CdS dites « baby CdS » de 2 et 3 MCs. Ils ont ensuite suivi en absorption l'évolution des populations de NPLs. Après 20 heures, plus aucunes traces de CdS 2 et 3 MCs n'est visible et il ne subsiste que le premier pic excitonique des CdS 4 MCs à 405 nm. Parallèlement, la signature excitonique des CdSe 4 MCs est présente du début jusqu'à la fin de la réaction. Il a été montré que la dissolution des « baby CdS » s'est faite en faveur de la seule population plus épaisse, les CdSe 4 MCs, en formant des hétérostructures de type cœur-couronne. Cette expérience a donc permis de confirmer le modèle de mûrissement des NPLs ainsi que le modèle cinétique des îlots.

La synthèse des NPLs a la particularité de présenter une brisure de symétrie permettant d'obtenir ces matériaux. Les dimensions latérales peuvent aller d'une dizaine à plusieurs centaines de nm, avec une épaisseur d'environ 1 nm. Le progrès des synthèses a donné lieu à la synthèse monodisperse de NPLs de CdSe de 3, 4 et 5 MCs. Le modèle cinétique de croissance des îlots a permis de comprendre comment une telle morphologie pouvait être obtenue. Ce modèle a aussi pu expliquer la limite en épaisseur des croissances en épaisseur des NPLs. Ces objets présentent aussi un mûrissement d'Ostwald particulier, gouverné par la thermodynamique et la stabilité des NPLs les plus épaisses.

Maintenant que les NPLs sont synthétisées, une large palette d'outils s'offre à nous, afin de moduler leurs propriétés optiques. Une des possibilités est de modifier directement la partie inorganique des NPLs. La croissance d'une coque permet par exemple de diminuer le confinement et donc de modifier les propriétés optiques. L'échange cationique permet de doper un matériau, de transformer en alliage voire de complétement changer sa composition. Toutes ces modifications apportent de nouvelles possibilités optiques que nous allons voir dans la partie suivante.

III. Contrôle de la composition inorganique

Nous avons observé que les NPLs sont des objets 2D, définis à la monocouche atomique près. Leur finesse spectrale est unique et les propriétés optiques sont aisément modulables avec la taille. Les NPLs sont des nanoparticules composées d'un cœur cristallisé inorganique et de ligands organiques. Dans cette partie, nous allons voir différents modifications possibles de la partie inorganique des NPLs. En partant du cœur de CdSe (3 ou 4 MCs) il est possible de faire croître d'autres matériaux soit parallèlement au confinement (cœur/coque)[53,54] soit perpendiculairement au confinement (cœur/couronne)[55,56]. La combinaison de deux semiconducteurs apporte de nouvelles possibilités en termes de propriétés optiques. Il est aussi possible de modifier directement le cœur par échange cationique.

a. Hétérostructure de type cœur/coque

La synthèse d'une structure cœur/coque correspond à la croissance d'un semiconducteur sur toutes les faces d'un autre semiconducteur. Nous parlerons d'hétérostructures lorsque les deux semiconducteurs sont de nature différente et d'homostructure lorsqu'ils sont identiques. Dans la partie suivante, nous développerons principalement les propriétés des structures de type cœur/coque en amont du chapitre 3, où nous nous concentrerons sur la formation de cœur/coque. Notons que les notions que nous allons présenter s'appliquent aussi bien aux structures cœur/coque que cœur/couronne.

i. Alignement de bande

Les propriétés d'émission des NCs sont très dépendantes de la qualité cristalline de la surface et de la passivation des ligands. La présence de défauts en surface peut affecter le taux de recombinaison non-radiative de l'exciton et diminuer le rendement quantique (défini comme le nombre de photons absorbés sur le nombre de photons émis) : il est donc nécessaire de confiner l'exciton dans le cœur. La stratégie développée pour répondre à cette problématique repose sur la croissance d'un deuxième semiconducteur dans la direction de confinement. Dans ce cas de figure, les NPLs de cœur servent de support à la formation d'un nouveau matériau. De nouvelles propriétés optiques apparaissent et vont dépendre de l'alignement de bande entre les deux matériaux. Plusieurs cas sont possibles comme présentés sur la Figure 19. Lorsque la largeur de bande interdite du matériau extérieur est plus grande et encadre celle du cœur, il est possible de confiner complétement l'exciton dans le cœur, ce qui correspond à un alignement de bande de type I. Dans le cas d'un alignement de bande de type II, les porteurs de charges ne sont pas localisés dans le même matériau. L'un se trouve dans le cœur, l'autre dans la coque. Un cas intermédiaire, appelé « quasi type II », est aussi possible : l'un des porteurs de charge est alors localisé dans un des matériaux et l'autre est libre de se déplacer sur les deux semiconducteurs. Le point commun à tous les matériaux cœur/coque est que la croissance d'un matériau sur les grandes facettes, rend le matériau final plus épais. Le confinement est donc plus faible et un décalage des propriétés optiques vers le rouge est systématiquement observé.

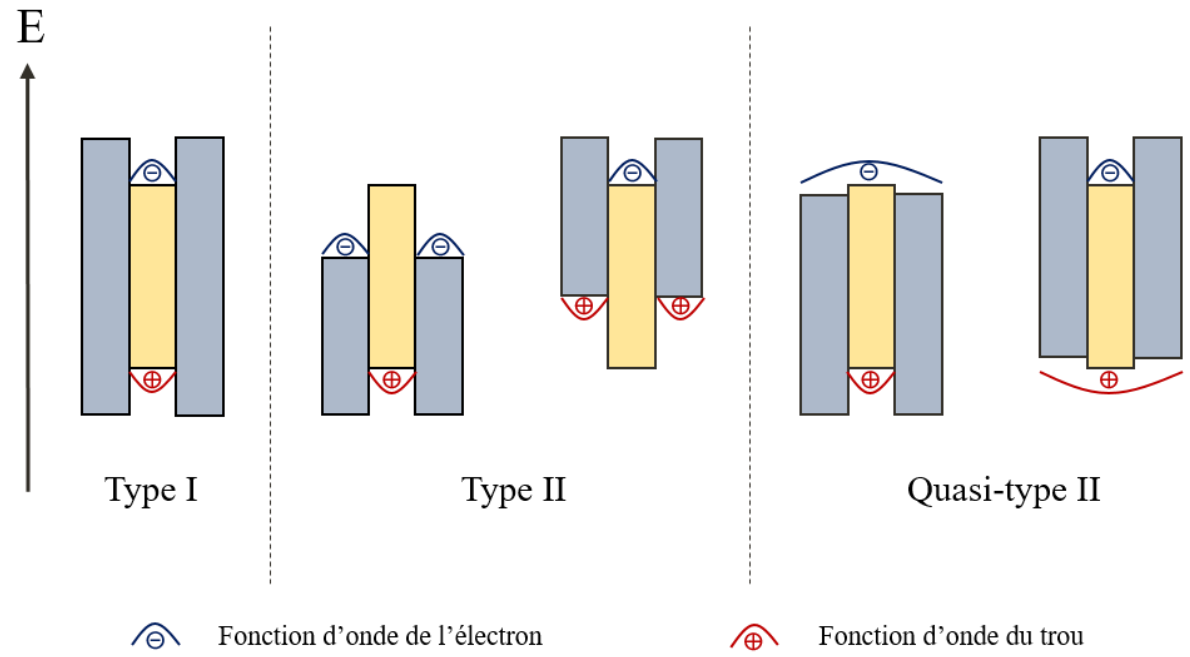


Figure 19 *:* Représentation des différents alignements de bande des hétérostructures de type cœur/coque. De gauche à droite. Type I, les fonctions d'onde des deux porteurs de charge sont confinées dans le matériau de cœur. Comme CdSe/ZnS. Type II, les fonctions d'onde des porteurs de charge sont confinées dans un matériau différent. Comme CdTe/CdSe ou CdSe/CdTe. Quasi-type II, la fonction d'onde d'un des porteurs de charge est délocalisée dans les deux matériaux alors que l'autre reste confinée dans le cœur. Comme CdSe/CdS.

ii. Synthèse des hétérostructures cœur/coque

La croissance d'un matériau par-dessus un autre soulève des questions structurales. Un point critique est la différence de paramètre de maille entre le matériau de cœur et le matériau de coque et doit toujours être prioritairement pris en compte. Plus la différence de paramètre de maille est grande plus les contraintes apportées par la coque sur le cœur sont importantes[57]. Ceci limite le nombre de couche de la coque.

Les premières hétérostructures de type cœur/coque reportées ont été réalisées sur des QDs de CdSe et CdTe. En 1996, Le groupe de Guyot-Sionnest[58] a synthétisé des cœur/coque de CdSe/ZnS colloïdaux. L'alignement de bande de type I entre CdSe et ZnS permet le confinement de l'exciton dans CdSe et une forte augmentation du rendement quantique. Après lavage, un rendement quantique de fluorescence de 50 % a ainsi pu être mesuré. Mais le contrôle exact de l'épaisseur de l'enveloppe n'est pas discuté. Les hétérostructures cœur/coque comme CdTe/CdSe et CdSe/ZnTe constituent des exemples d'alignement de bande de type II[59].

Les progrès en synthèse ont permis de faire croître des hétérostructures de type I ou II en utilisant des précurseurs moins toxiques. Ainsi, les coques peuvent être obtenues soit par injection continue de précurseurs soit par ajout successif de précurseurs. Le but principal étant d'éviter au maximum la nucléation secondaire. Les synthèses mises au point pour les QDs n'ont d'abord pas pu être directement implémentées sur les NPLs dont les grandes facettes sont stabilisées par les carboxylates.

1. Croissance à température ambiante de coque sur des NPLs

Les premières hétérostructures de type cœur/coque sur des NPLs ont été publiées en 2012[53,54]. Deux équipes ont simultanément reporté les formations de CdSe/CdS[53,54], CdSe/CdZnS[53] à partir de NPLs de cœur de CdSe 4 MCs. Dans les deux cas la synthèse se fait par ajout successif de précurseurs réactifs à température ambiante (TA). La première méthode par Mahler *et al.*[53] consiste en l'injection d'un précurseur de soufre (TMS_2S ou mélange de Thioacetamide et octylamine) permettant de passiver les NPLs par du soufre. Cette nouvelle chimie de surface, n'apporte pas de stabilité colloïdale et les NPLs s'agrègent. Ensuite, les couches de CdS sont complétées par l'ajout de $Cd(oléate)_2$. La neutralité est conservée et la stabilité colloïdale est retrouvée. La largeur à mi-hauteur du pic d'émission est mesurée à 20 nm avec un rendement quantique jusqu'à 60 %. Il a aussi été démontré qu'une coque d'un alliage de $Cd_{0,7}Zn_{0,3}S$ peut être synthétisée, avec des propriétés optiques équivalentes. Cependant, dans les deux cas la croissance contrôlée de coque plus épaisse n'est pas reportée et la nucléation secondaire de QDs est conjointement observée.

Parallèlement, Ithurria *et al.*[54] ont développé une méthode permettant un meilleur contrôle de l'épaisseur au dépend d'un rendement quantique plus faible : la *colloidal atomic layer deposition* ou c-ALD. Le principe consiste en la déposition couche par couche et successive de plans anioniques et cationiques. La méthode a été validée aussi bien sur les QDs de CdSe que sur les NPLs de CdSe. Les précurseurs de soufre inorganiques utilisés sont sous forme de NaSH, Na_2S ou $(NH_4)_2S$ [60]. La première étape est un échange des ligands carboxylates par le soufre. Les NCs (QDs ou NPLs) sont redispersés dans un solvant apolaire (hexane ou toluène) et un solvant polaire est aussi ajouté (comme le formamide) contenant les ligands inorganiques, en fort excès par rapport au cadmium de surface. Ces deux solvants n'étant pas miscible, un mélange biphasique est formé. Le mélange est vigoureusement agité et la désorption des carboxylates conjointement avec l'adsorption des sulfures[60] sur les grandes faces, permet un transfert des NPLs de la phase apolaire à la phase polaire. L'enchaînement des étapes est présenté sur la Figure 20.

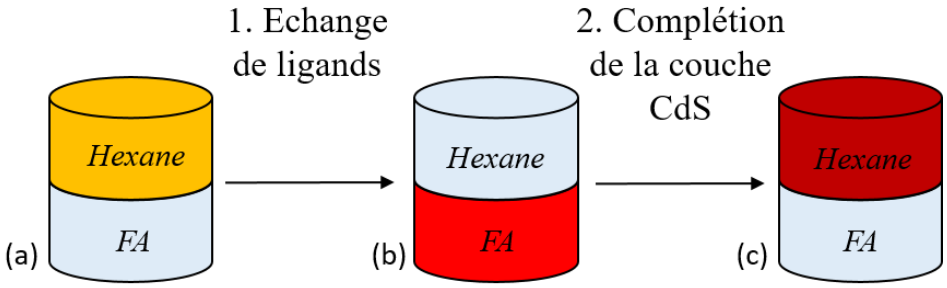


Figure 20 *:* Différentes étapes de la c-ALD. (a) Les NPLs sont dans la phase apolaire (hexane). (b) Après échange de ligands au soufre, la surface est chargée négativement et passe donc en phase polaire dans le formamide. (c) L'ajout d'un précurseur d'acétate conjointement avec un ligand oléate permet de compléter la couche de CdS et d'apporter la neutralité en surface. Une solution stable colloïdalement se reforme en phase apolaire hexane. Les NPLs étant de plus en plus épaisses, la coloration de la solution passe de jaune à rouge puis à rouge foncé.

Une fois la couche de sulfure ajoutée en surface, les NPLs sont précipitées. Cette étape permet de retirer l'excès de précurseurs en solution. La formation de la monocouche de CdS est complétée par l'ajout d'un sel de cadmium[61]. Ce processus d'ajout couche par couche peut être répété après le premier cycle et au fur et à mesure de la croissance, les propriétés optiques se décalent vers le rouge, avec une conservation de la structure 2D (voir Figure 21).

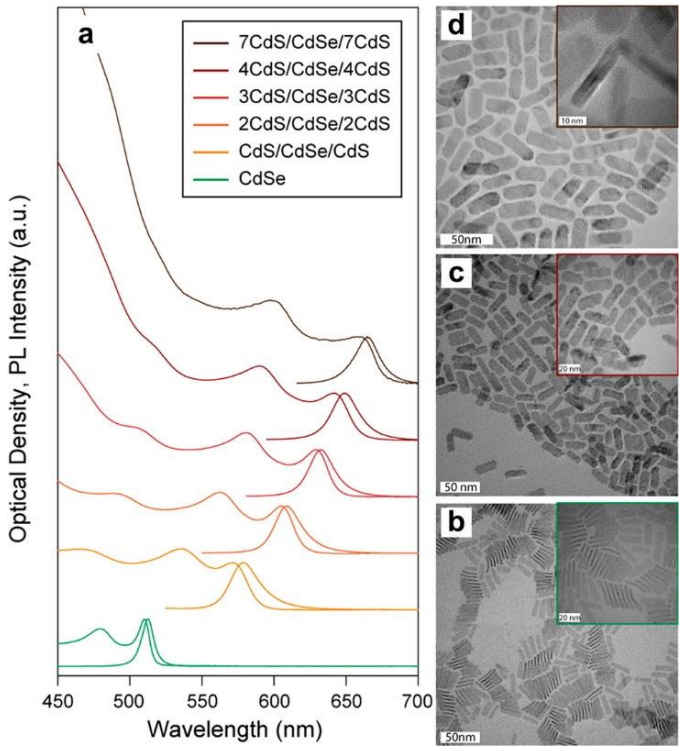


Figure 21 *:* A gauche spectre d'absorption et d'émission des NPLs de CdSe de cœur et de chaque cœur/coque avec n couche de CdS (n de 1 à 7). La coque étant de plus en plus épaisse, le confinement est de plus en plus faible et donc les propriétés optiques sont décalées vers le rouge. A droite, images au MET des (b) CdSe 4 MCs, (c) n = 4 MCs de CdS (d) n= 7 MCs de CdS. La bidimensionnalité est maintenue tout au long de la c-ALD. Reproduit de Ithurria *et al.*[54].

Grâce à la c-ALD, il est donc possible de faire croître une coque couche par couche. La différence de paramètre de maille entre CdSe et CdS n'est que de 4 % (0,583 nm pour CdS et 0,608 nm pour CdSe, en Zinc-Blende), ce qui permet de faire croître des coques épaisses. Mais ces croissances étant effectuées à température ambiante, des défauts cristallins subsistent et les rendements quantiques de fluorescence sont faibles (ou lorsqu'ils sont bons, il y a réel manque de reproductibilité de la synthèse)[62,63]. Récemment, Piveteau *et al.*[64] ont mis en évidence, par RMN du solide du cadmium couplé à de la polarisation dynamique nucléaire, un important désordre atomique et une rugosité accrue des éléments à l'interface des deux semiconducteurs lors de la croissance. Au LPEM, nous avons mis au point une étape de recuit supplémentaire pour améliorer la cristallinité du matériau et la réorganisation des ligands en surface[62]. Les NPLs sont ajoutées à un mélange d'acétate de cadmium, d'acide oléique et de phosphine à haute température (supérieure à 200°C) et laissées jusqu'à une heure. L'idée d'une croissance directement à chaud semble donc particulièrement pratique. D'autant plus que, pour les QDs, les croissances d'hétérostructures aboutissant aux meilleurs propriétés optiques sont toujours effectuées à chaud[65]. Il était donc nécessaire d'y parvenir pour les NPLs aussi.

2. Croissance à chaud

En 2017, Rossinelli *et al.*[66] ont proposé une croissance de coque de CdS à haute température sur des NPLs de CdSe. Les NPLs de CdSe sont dispersées dans l'octadecene et chauffées à 300 °C. De l'oléate de cadmium est aussi ajouté afin d'éviter toute dégradation des NPLs de cœur à une température aussi forte. A partir de 180 °C, de l'octan-1-thiol est ajouté goutte à goutte à la solution. Si la formation des coques de CdS s'accompagne également de nucléation secondaire de petits NCs de CdS, ceux-ci seront éliminés par

précipitation sélective. Les CdSe/CdS obtenus en fin de réaction présentent une coque épaisse de 4 nm, une largeur à mi-hauteur du pic d'émission de 20 nm et un rendement quantique allant jusqu'à 60 %. Des caractéristiques uniques pour des hétérostructures avec une coque aussi épaisse, rendues possibles par la croissance à chaud. L'intérêt de la croissance de coque à chaud est d'autant plus marqué dans le cas de CdSe/ZnS[67]. Ces hétérostructures de type I présentent une différence de paramètre de maille d'environ 11 %. L'option de la croissance à chaud[67,68] sur ces matériaux a permis de faire pousser des coques très épaisses (10 MCs) et d'obtenir des propriétés optiques uniques. Finalement, l'alignement de bande combiné à une coque très épaisse et bien structurée, a permis d'obtenir un rendement quantique allant jusqu'à 98 %[67].

Malgré tout, les croissances à température ambiante comme la c-ALD[54,69] restent particulièrement utiles sur des matériaux très sensibles à la température. C'est le cas des cœur/coque de HgTe/nCdS (n de 1 à 3)[70], qui sont actuellement les semiconducteurs 2D colloïdaux à base de mercure, ayant la largeur de bande la plus faible reportée optiquement actifs dans le proche infrarouge[70]. Les NPLs à base de mercure[71,72] sont effectivement des matériaux prometteurs pour des dispositifs optoélectroniques dans l'infrarouge. Le chapitre 4 étant consacré à la présentation des propriétés optiques des NPLs à base de Hg, il convient maintenant d'évoquer le procédé d'échange cationique qui constitue, à ce jour, la seule voie permettant l'obtention de NPLs de chalcogénure de mercure colloïdaux.

b. Echange cationique[73]

Changer la composition des NCs est un moyen de faire varier les propriétés optiques. Pour cela, il a été proposé d'utiliser un échange cationique sur des particules préalablement synthétisées[74,75]. C'est une méthode particulièrement utile pour obtenir des NCs dont la synthèse directe n'a pas encore été démontrée. C'est le cas, par exemple, des NPLs de chalcogénure de mercure, qui sont obtenues par échange cationique entre le Hg et le Cd de NPLs de CdSe ou CdTe préalablement synthétisées[71]. Plus largement, l'échange cationique permet d'étendre la gamme des semiconducteurs traditionnels (II-VI, IV-VI ou III-V), en contrôlant les paramètres de l'échange (stœchiométrie, température, solvant, encombrement des cations…), de nouvelles compositions sont obtenues, avec une morphologie conservée : dopage[76,77,78], alliage[79,80,81], hétérostructures[55,82,83] ou échange complet. Chaque scénario est dicté par les conditions de l'échange. Ce mécanisme est un traitement post-synthétique mais peut être considéré comme une synthèse à part entière. Si en règle générale, durant les croissances à chaud par injection des précurseurs, un équilibre thermodynamique s'installe entre les cristaux en croissance et les monomères en solution, l'échange cationique permet au contraire l'obtention de compositions favorisées par la cinétique de réaction. Les échanges cationiques sur les matériaux massifs sont bien connus de la littérature depuis presque une centaine d'années[84]. A l'échelle nanométrique, c'est au début des années 2000 que le premier échange cationique complet a été reporté[74]. Des QDs de CdSe sont exposés à une solution de $AgNO_3$ dans le méthanol. La quantité d'argent étant légèrement supérieure à celle des cadmiums initiaux (2 Ag par Cd), cela a suffi pour échanger tous les atomes de cadmium par des atomes d'argent. La réaction est même réversible puisqu'un second échange cationique a permis d'extraire le cadmium grâce à une phosphine et de retrouver les QDs de CdSe initiaux. Un suivi par diffraction aux rayons X a permis de mettre en évidence chacune de ces structures (CdSe puis Ag_2Se puis à nouveau CdSe). Les échanges sur des nanocristaux ont montré des propriétés remarquables en termes de vitesse de réaction (de l'ordre de la seconde) en comparaison aux échanges sur des massifs. Ces derniers peuvent durer des jours et ceci à haute température. Dans cette partie, nous allons voir les grands principes du mécanisme d'échange cationique et quelques exemples fondateurs concernant les NCs colloïdaux.

i. Mécanisme général et diffusion

Classiquement, l'échange cationique est un procédé qui permet de remplacer un cation X dans une structure cristalline MX, par un autre cation Y. Pour les NCs colloïdaux, ce phénomène est observé lorsque les cristaux $MX_{(s)}$ sont exposés à un précurseur cationique dissolvant en solution. Dans les conditions adéquates, le réseau anionique reste intact pendant que les cations sont remplacés. Pour cela, l'échange doit se faire selon les préceptes suivants :

- Les deux cations (sortants et entrants) doivent avoir une grande mobilité au sein du réseau cristallin. Ce qui implique des rayons ioniques faibles.
- Les deux cations doivent être solubles dans le solvant lors de l'échange
- La solubilité du cation sortant doit être supérieure ou au moins équivalente à la solubilité du cation entrant.
- L'énergie du nanocristal après échange doit être inférieure ou au moins équivalente à celle du cristal avant échange.
- Les paramètres de maille du nanocristal avant et après échange doivent être proches afin d'éviter de trop fortes contraintes sur le réseau
- La zone de réaction (ou d'échange) doit être petite comparée à la taille du nanocristal afin de maintenir la morphologie initiale.

Au sein du nanocristal MX, l'échange cationique entre X et Y peut être représenté par l'équation suivante :

$$MX_{(s)} + Y^{n+} \rightarrow MY_{(s)} + X^{n+}$$

Ici, nous considérons les cations sortants X et entrants Y comme isovalents et les NCs MX et MY comme globalement neutres. Par ailleurs, plusieurs sous-étapes sont inclues. La dissociation du cation X de l'entité mère, suivie de sa solvatation ; la désolvatation du cation entrant Y et son association au cristal final. Les étapes de dissociation et d'association correspondent à l'énergie E du cristal avant et après échange. En se basant sur ce qui a été dit précédemment, l'échange se fait en respectant la condition suivante :

$$E_{MX} \geq E_{MY}$$

Avec respectivement, E_{MX} et E_{MY}, les énergies réticulaires des cristaux MX et MY (d'après la définition de Born-Landé[85]). Les étapes de solvatation et désolvatation, sont dépendantes de l'affinité des cations avec le solvant et les ligands en solution. Pour assurer la réussite de l'échange, l'affinité du cation sortant X, à être solvaté par le solvant doit être supérieure à celui du cation entrant Y. D'après ces informations, nous sommes amenés à penser que l'échange s'effectue dans l'ordre suivant : sortie du cation X1 et remplacement par un nouveau cation Y1. Le même cation Y1 diffuse ensuite dans le nanocristal et prend la place d'un cation X2 plus profondément dans le cœur. Ce cation X2 remonte vers la surface du nanocristal et prend la place du premier cation X1. Puis X2 sort de la phase cristalline et laisse place à Y2, et ainsi de suite.

ii. Théorie HSAB de Pearson[86]: Hard and Soft Acids and Bases

La théorie HSAB classifie les acides et les bases de Lewis en deux sous-catégories : soit durs soit mous. La dureté d'un atome représente sa capacité à se déformer ou non. Les acides durs présentent une valence élevée et une faible taille, tandis que les acides mous vont avoir une valence plus faible et vont être de plus grande taille. Parallèlement, les bases dures sont très peu polarisables du fait de leur grande électronégativité alors que les bases molles sont moins électronégatives, donc plus polarisables. Le nuage électronique se déforme plus facilement. De fait, les acides durs vont former avec les bases dures des liaisons ioniques. Les acides mous vont former avec les bases molles des liaisons covalentes (voir Figure 22). Ainsi, selon la nature du ligand en solution, il est possible de favoriser un échange cationique. Si les conditions réactionnelles le permettent, l'échange peut même être réversible.

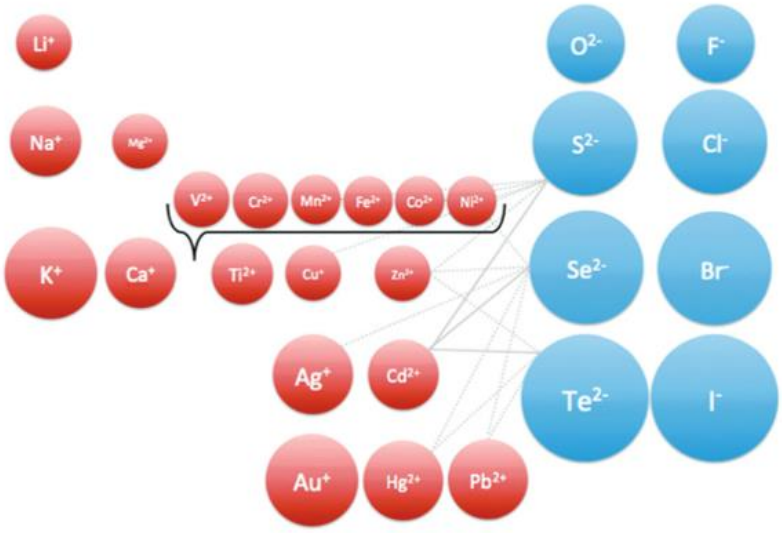


Figure 22 *:* Tableau périodique des éléments représentés par leurs rayons ioniques. Les tirets lient les couples d'échanges cationiques possibles avec l'anion. Reporté par la littérature jusqu'en 2012. Reproduit de Rivest *et al.*[87].

iii. Spécificité de l'échange cationique à l'échelle nanométrique

L'échange cationique à l'échelle nanométrique se démarque des matériaux massifs, principalement par la rapidité du mécanisme. Les échanges peuvent se faire à l'échelle de la seconde et à température ambiante. Cette aisance cinétique de réaction chez les NCs s'explique de plusieurs manières. Le rapport surface sur volume est très important à l'échelle nanométrique comparé au massif. La grande probabilité de trouver des sites présentant de fortes courbures (en fonction évidemment de la morphologie de la particule) ainsi que des atomes plus faiblement coordonnés (particulièrement en surface), favorise la présence de sites énergétiques propices à l'échange. En somme, la barrière d'activation de l'échange cationique, à l'échelle nanométrique, est considérablement abaissée.

En 2009, Luther *et al.*[88], ont synthétisé des nanobatônnets de PbS en partant de nanobatônnets de CdS. Le cadmium a successivement été remplacé par du cuivre en présence de méthanol, qui lui-même a été remplacé par du plomb à l'aide d'une phosphine. Dans ce cas précis, les propriétés optiques ont pu être poussées jusqu'au proche infrarouge, en partant du visible. De même, en 2013, Bouet *et al.*[46] ont synthétisé des NPLs de PbS/PbSe à partir de CdSe/CdSe par échange cationique. C'est à l'aide d'une approche similaire que les premières NPLs, à base de mercure, optiquement actives dans le proche infrarouge, ont été synthétisées par Izquierdo *et al.*[89] en 2016 au LPEM. Les NPLs de CdTe 3 MCs ont servi de support à la synthèse par échange cationique de NPLs de HgTe 3 MCs. Le détail de ces synthèses et les propriétés

optiques de ces NPLs seront présentés lors du chapitre 4. Notons tout de même qu'aucun échange complet n'a été reporté sur des NPLs de CdSe ou CdTe de plus de 3 MCs. Néanmoins, la faible diffusion du mercure a permis l'obtention de NPLs cœur/coque de CdSe/HgSe[90]. L'échange entre le cadmium et le mercure est limité à 4 plans cationiques sur les NPLs de CdSe. Ainsi, l'échange sur des NPLs de CdSe de 4 MCs à 11 MCs a permis d'obtenir des hétérostructures de type II avec un cœur de CdSe et une coque de HgSe sur les deux couches extérieures des NPLs.

iv. Dopage et alliage : Hétérostructures par échange cationique partiel

Dans les parties précédentes, nous avons vu les échanges cationiques complets sur des nanocristaux. Or, il est possible de contrôler le taux d'échange et d'obtenir de nouvelles structures. Les propriétés électroniques vont dépendre de la composition obtenue. Ceci permet d'obtenir une accordabilité spectrale des NPLs, lesquelles présentent des propriétés optiques qui se suivent par saut pour chaque épaisseur. Une des solutions est donc la synthèse d'hétérostructures par échange cationique partiel. En modulant la stœchiométrie du cation entrant et son encombrement, la composition finale de la structure est ainsi contrôlée. Lors d'un dopage, une dizaine ou centaine d'éléments sont exposés au nanocristal. L'argent a souvent été utilisé en tant que dopant dans les NCs[91]. En 2012, Sahu *et al.*[91] ont reporté le dopage de NCs de CdSe de 2,7 nm de diamètre, par l'argent. La présence de deux atomes d'argent/NCs a démontré une augmentation significative de la fluorescence. Le rendement quantique s'est vu comparable à des cœurs/coques de CdSe/ZnS (autour de 60 %). En 2019, Dufour *et al.*[78] ont reporté la possibilité de balayer une large gamme de couleurs grâce à des NPLs de CdSe dopées à l'argent. En partant de CdSe 4 MCs et en augmentant progressivement la quantité de dopants (de 0 à 40 Ag par nanoplaquette), il a été possible de modifier la couleur des NPLs du vert jusqu'au rouge. Dans la suite logique, si la quantité de cations entrants augmente, la structure obtenue devient un alliage. La frontière entre dopage et alliage demeure donc assez floue. Nous pouvons néanmoins considérer que le dopage correspond à un échange sur un nombre fini d'éléments. Quant à l'alliage, nous parlerons plutôt de proportions au sein du cristal. Par exemple, en 2010, Smith *et al.*[92] ont synthétisé des QDs de $Hg_xCd_{1-x}E$ (avec E = Te, Se ou S). En partant de QDs de CdTe colloïdaux, jusqu'à 60 % du Cd a pu être échangé par le Hg. Les deux matériaux ont un paramètre de maille très proche (<1% d'écart), ce qui facilite grandement l'échange. Les matériaux massifs de CdTe et HgTe se différencient par leur largeur de bande interdite, respectivement de 1,5 eV et -0,15 eV. Structuralement les CdTe de départ et les différents alliages sont donc quasiment identiques. Mais les propriétés optiques vont considérablement être modifiées. Les matériaux deviennent optiquement actifs jusque dans le proche infrarouge, en partant du domaine visible.

A noter que dans cette partie, l'échange anionique n'a pas été cité. En effet, très peu d'articles sont reportés sur ce mécanisme[93,94,95]. La faible diffusion des anions permet justement de maintenir un réseau structuré lors de l'échange cationique. La morphologie du nanocristal est donc conservée. Les exemples les plus pertinents d'échange anioniques ont été faits sur perovskites de $CdPbX_3$ (avec X = Cl, Br, I)[96].

Nous avons vu jusque-là que les NPLs de semiconducteurs présentent des propriétés optiques uniques en absorption et en émission. La formation d'hétérostructures cœur/coque, des NPLs dopées, des alliages ou encore un échange cationique complet, permet de pousser encore plus loin les possibilités des NPLs (le passage du visible à l'infrarouge par exemple, avec l'échange de Cd par le Hg).
Une autre méthode permettant de moduler les propriétés optiques des NPLs suggère de faire varier la chimie de surface. En effet, sur des NCs aussi fins, les ligands exercent une pression non négligeable qui peut modifier le confinement. Dans la suite, nous allons voir que les travaux de Dufour *et al.*[61] ont permis d'introduire une méthode de contrôle de la chimie de surface par échange de ligands avec des halogénures.

IV. Contrôle de la chimie de surface

Dans les parties précédentes, nous avons discuté le contrôle de la partie inorganique des NPLs. Mais ces matériaux doivent être considérés comme un ensemble, avec la couche de ligands organique. Le choix des ligands de surface se fait en fonction du solvant utilisé pour redisperser les NPLs. Elles sont généralement conservées dans des solvants apolaires comme l'hexane ou le toluène. Ainsi, l'utilisation de ligands de type X à longue chaîne carbonée est privilégiée (comme des carboxylates ou thiolates). Ils permettent de maintenir une stabilité colloïdale ainsi que la neutralité globale des NPLs. Outre cette dimension, nous verrons dans la suite qu'il est également possible de modifier le confinement au sein des NPLs par la chimie de surface.

a. Emergence de l'échange de ligands

Nous avons expliqué précédemment que lors d'un processus de c-ALD[54], la première étape consiste en un changement des ligands carboxylates par le soufre. La surface des NPLs est à ce stade, entièrement passivée par des ions sulfures. Un décalage des propriétés optiques vers le rouge est observé, preuve de l'influence des ligands sur le confinement. En 2017, Antanovich *et al.*[26] ont mis en évidence l'influence structurale d'un changement de ligands. En remplaçant les carboxylates par de l'hexandecanethiol (HDT) ou de l'acide hexadecylphosphonique (HDPA), ils ont observé un décalage du premier pic excitonique jusqu'à 240 meV. Ceci a été attribué à une délocalisation de la fonction d'onde vers les fonctions thiol combinée à une réorganisation structurale au sein du matériau. En 2018, les premiers échanges de ligands sur des NCs avec des précurseurs halogénés ont été reportés[97]. Des NPLs de CdSe (wurtzite) initialement passivées par des amines, voient leur premier pic excitonique décalé d'environ 250 meV avec des précurseurs d'halogénures de cadmium ou de zinc en surface (CdX_2 ou ZnX_2, avec X = Cl, Br, I). Le changement de ligands est aussi réversible puisqu'en adaptant la quantité de ligands en solution, il est possible de contrôler l'équilibre en surface. Ainsi, il est possible de passer d'un type de ligands à un autre.

Soulignons que plus le matériau est confiné, plus la chimie de surface peut influer sur les propriétés optiques. C'est le cas du dodecanthiol par exemple sur les NPLs de HgTe[98] (premier pic excitonique de 1,5 eV à 1,2 eV). La liaison soufre/mercure est très forte, ce qui favorise fortement la délocalisation de la fonction d'onde à travers la couche de ligands. Celle-ci peut être assimilée à une couche de HgS en surface.

b. Passivation des NPLs de chalcogénures de cadmium par des halogénures[61,99]

En 2019, Dufour *et al.*[61] ont reporté la possibilité de changer les ligands carboxylates par des halogénures sur les NPLs de CdSe et CdTe zinc blende, avec notamment un décalage des propriétés optiques vers le rouge et une augmentation significative du rendement quantique.

Pour ce faire, un halogénure de cadmium (CdX_2 avec X = Cl, Br, I) dissout dans du méthanol est ajouté à une solution de NPLs, à température ambiante en présence d'une amine. L'halogénure de cadmium est en fort excès par rapport aux ligands carboxylates et aux Cd de surface des NPLs (10 CdX_2 pour 1 Cd de surface soit 20 halogénures pour 1 Cd de surface). La cinétique de changement de ligands est suivie par spectroscopie d'absorption. Elle peut prendre de quelques minutes à quelques heures selon la taille de l'halogénure (du plus petit au plus gros : Chlorure, Bromure, Iodure).

L'amine introduite permet de conserver une stabilité colloïdale tout au long de l'échange. Elle costabilise l'halogénure en surface par une liaison hydrogène (voir Figure 24). Celle-ci a été mise en évidence par spectroscopie infrarouge, présentée sur la Figure 23a. Pour tous les halogénures utilisés (Cl, Br, I), les pics excitoniques des NPLs initiales (CdSe 4 MCs) sont décalés vers le rouge d'environ 15 nm. Le même

effet est observé en émission avec un faible élargissement de la largeur à mi-hauteur. La forme spectrale obtenue reste très proche de celle des NPLs passivées par les carboxylates. Les Figure 23b et 23c récapitulent le décalage des propriétés optiques après échange de ligands en absorption et en émission. L'échange avec le bromure a la particularité d'augmenter significativement le taux de recombinaison de l'exciton. La passivation des pièges de surface pousse le rendement quantique jusqu'à 75 % sur des CdSe 4 MCs, en partant de 21 % avant échange de ligands.

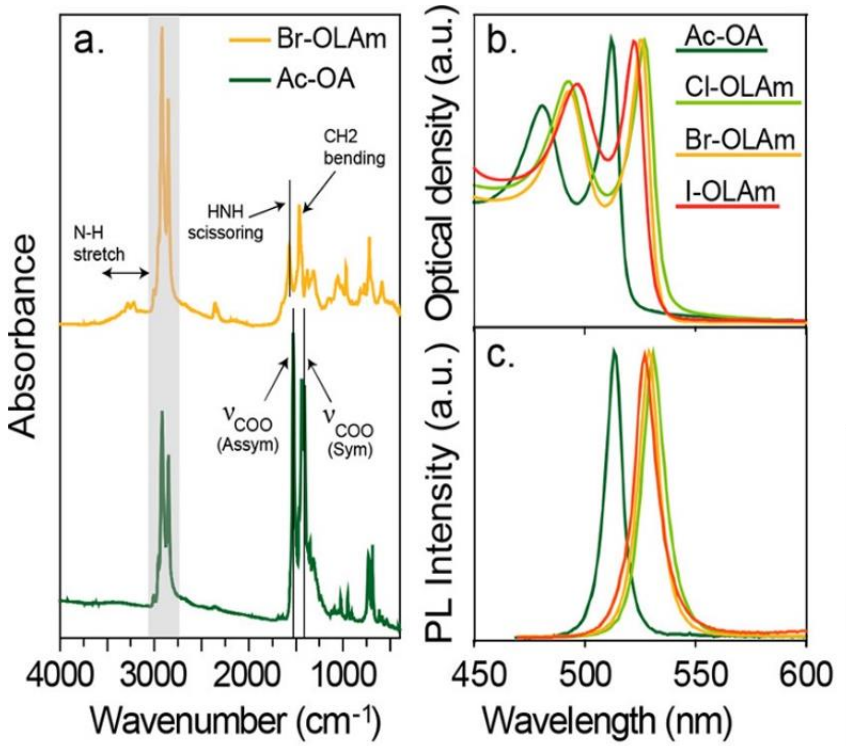


Figure 23 *:* Spectroscopie infrarouge des NPLs de CdSe 4 MCs passivées par des carboxylates en vert et le mélange Bromure-Oleylamine en jaune permettant de mettre en évidence la liaison hydrogène. (b) Spectres d'absorption des NPLs de CdSe 4 MCs passivées par des carboxylates et les différents halogénures. Les transitions sont décalées vers le rouge pour chaque halogénure. (c) Spectres d'émission correspondants. Le même décalage est observé. Reproduit de Dufour *et al.*[61].

Les mêmes échanges ont été effectués sur des CdSe 3 MCs, de plus grandes dimensions latérales que les 4 MCs (environ 300x100 nm² contre 30x10 nm² et moins d'1 nm d'épaisseur). Ces NPLs sont enroulées à cause des fortes contraintes liées aux carboxylates en surface. Les images de microscopie électronique à transmission ont montré des NPLs complètement déroulées après l'échange de ligands. Les halogénures en surface permettent donc de relaxer les contraintes en surface et de les dérouler.

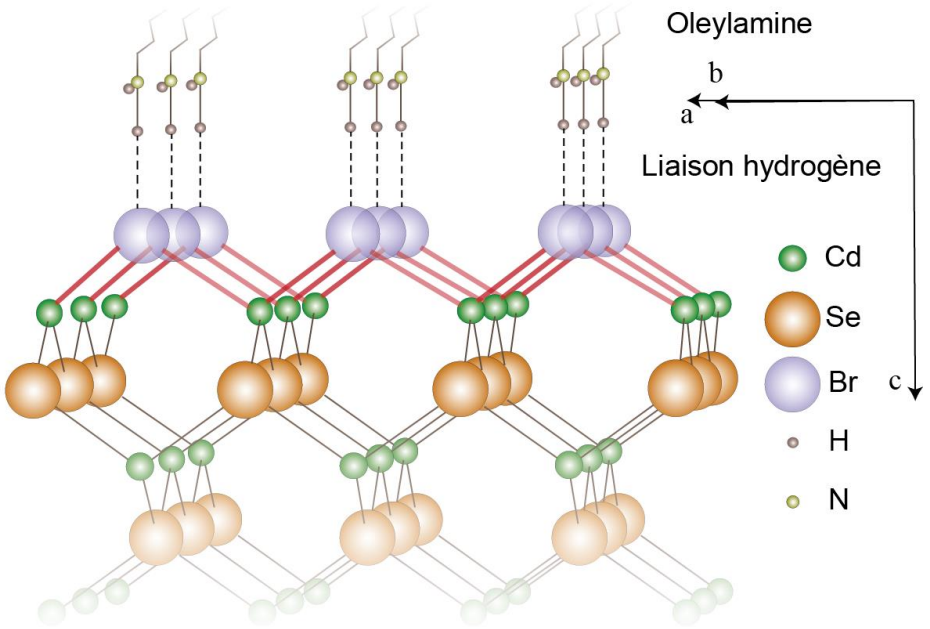


Figure 24 *:* Schéma représentatif de la passivation de la surface par des bromures costabilisé par la liaison hydrogène de l'amine. Ici, le bromure est en position pontant entre les Cd. Reproduit de Dufour *et al.*[61].

Ici (voir Figure 24), le bromure est un ligand X et L. En plus de partager sa charge négative avec un atome de cadmium, un des doublets électroniques permet de stabiliser un cadmium voisin. Ainsi, il se retrouve pontant entre deux atomes de cadmium. L'halogénure seul ne peut assurer la stabilité colloïdale des NPLs, c'est pourquoi l'ajout d'un ligand à longue chaîne carbonée comme l'oleylamine est essentiel : par liaison hydrogène (voir Figure 23a), il permet d'apporter la stabilité colloïdale aux NPLs.

Les changements de ligands sur les nanocristaux n'ont été expérimentés que très récemment. En 2019, Dufour *et al.*[61] ont su expliciter clairement l'influence et le mécanisme du changement de ligands sur les NPLs de CdSe. Les NPLs passivées par des halogénures présentent plusieurs avantages, notamment un rendement quantique amélioré - surtout avec le Bromure/Oleylamine ou encore une relaxation des contraintes de surface permettant de dérouler les NPLs de grandes dimensions latérales.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exposé les grands principes des semiconducteurs bidimensionnaux de CdSe. Les propriétés optiques sont dictées par le comportement de l'exciton dans le matériau. Lorsqu'au moins une des directions du semiconducteur est plus petite que la taille de l'exciton (Rayon de Bohr), le système se trouve dans un régime de confinement. Dans ce cas, les propriétés optiques du semiconducteur sont modulables par la taille du matériau. Les premiers NCs de ce genre ont été synthétisés en 1993[1] et ont permis le développement de la recherche sur les NCs de semiconducteurs colloïdaux. En 2008[3], les premières NPLs de CdSe ZB ont été synthétisées, dérivées 2D des QDs de CdSe. L'optimisation des synthèses a permis la formation d'objets 2D ayant une épaisseur définie à la monocouche atomique[1,100,101]. La direction de confinement se trouvant uniquement le long de cette direction (l'épaisseur), ces matériaux présentent une finesse spectrale exceptionnelle. La largeur à mi-hauteur du pic d'émission, par exemple, est de l'ordre de 2 k_bT.

La question de la brisure de symétrie lors de la croissance des NPLs a posé beaucoup de problèmes à la communauté. Même si la présence de deux types de ligands (chaîne courte et chaîne longue) s'est montrée indispensable en solution à l'obtention de NPLs, la compréhension fine du mécanisme s'est avérée difficile. Une approche énergétique de la croissance de petits îlots sur les faces larges et fines a permis de mettre en évidence une barrière énergétique plus faible sur les faces fines. La croissance des NPLs est donc dictée par la cinétique de réaction d'extension latérale.

Parallèlement, de nombreuses études ont donné lieu à une « customisation » des propriétés optiques des NPLs. La croissance de coque de CdS sur des cœurs de CdSe a permis d'atteindre un rendement quantique de près de 100 %[67]. La croissance d'une couronne a quant à elle rendu possible la modulation de la zone de recombinaison de l'exciton et la synthèse des NPLs avec une émission bicolore[102]. L'échange cationique s'est également révélée être une méthode particulièrement utile pour la synthèse de NPLs. C'est un traitement post-synthétique à température ambiante qui entraîne la synthèse de NPLs à base de chalcogénures de mercure, non reportées par synthèse directe jusqu'à maintenant[98]. Ces NPLs ont offert la possibilité de pousser les propriétés optiques vers le proche infrarouge.

La chimie de surface est un autre point essentiel des NPLs. Outre la stabilité colloïdale apportée, les propriétés optiques des NPLs sont très sensibles au ligand utilisé. Les halogénures par exemple, permettent de relaxer le confinement des CdSe 4 MCs[61], tout en apportant une passivation efficace en surface permettant une augmentation du rendement quantique. Nous verrons dans le chapitre suivant, que la modification de la chimie de surface a été un point essentiel pour la synthèse monodisperse de NPLs plus épaisses (> 5 MCs) et pour le développement de la croissance dans l'épaisseur.

Chapitre 2 Synthèse de nanoplaquettes plus épaisses par modification de la chimie de surface

Article en lien avec le chapitre

Surface Modification of CdE (E: S, Se, and Te) Nanoplatelets to Reach Thicker Nanoplatelets and Homostructures with Confinement-Induced Intraparticle Type I Energy Level Alignment

Nicolas Moghaddam, Corentin Dabard, Marion Dufour, Hong Po, Xiangzhen Xu, Thomas Pons, Emmanuel Lhuillier, and Sandrine Ithurria.

Journal of the American Chemical Society ***2021*** *143, 1863–1872*

Introduction **57**

I. Motivations et mise en contexte **59**

II. Croissance dans l'épaisseur **63**
- **a. Cadre de la méthode post synthétique** 63
- **b. Croissance de N à N+2 MCs de CdSe et dimensionnalité** 64
- **c. Optimisation des facteurs réactionnels** 68

III. Détermination du mécanisme réactionnel **79**
- **a. Hypothèse de Dissolution/Recristallisation** 79
- **b. Conséquences de la Dissolution/Recristallisation** 81
- **c. Loi d'Eyring : Modèle du complexe activé** 87

IV. Synthèse sélective de NPLs plus épaisses **91**
- **a. NPLs de CdSe 5 MCs et 7 MCs** 91
- **b. NPLs de CdSe 6 MCs et amélioration du rendement quantique** 92
- **c. Autres chalcogénures de Cadmium : Versatilité de la D/R** 93

Conclusion **96**

Introduction

Les NPLs de CdSe de structure cristalline ZB, sont des semiconducteurs colloïdaux 2D d'intérêt, de par leur finesse spectrale. Nous avons vu dans le chapitre précédent que les synthèses permettent l'obtention de solutions de NPLs de CdSe de 3 MCs, 4 MCs et 5 MCs monodisperses[22]. Cependant, les synthèses de NPLs plus épaisses, c'est-à-dire de plus de 5 MCs, sont limitées par le modèle cinétique de croissance latérale[49]. La croissance de coque permet de contourner astucieusement cette limite. Un second semiconducteur est cristallisé de part et d'autre d'une nanoplaquette initiale servant de substrat. Cela modifie le confinement de l'exciton dans le matériau et donc les propriétés spectroscopiques. Différentes techniques ont été présentées dans le chapitre 1, comme les croissances à chaud ou la c-ALD, avec leurs avantages et inconvénients. En 2018, deux groupes ont parallèlement réussi à franchir la barrière de potentiel des NPLs de CdSe 5 MCs. Ils ont reporté la synthèse directe de NPLs de CdSe de 6 MCs monodisperses[24,23]. Ils ont aussi réussi à observer par spectroscopie d'absorption, la trace de NPLs encore plus épaisses. L'astuce a été d'utiliser, en plus des carboxylates de cadmium classiques, des halogénures de cadmium et tout particulièrement du chlorure de cadmium. Nous verrons que le chlorure permet de diminuer la barrière cinétique de formation des îlots[49] et favorise leur croissance sur les faces larges. Il a été démontré par Dufour *et al.*[61] en 2019, que les halogénures, costabilisés par une amine, pouvaient passiver entièrement les facettes de type {100} des NPLs (CdSe et CdTe). Ces échanges de ligands ont été faits à température ambiante, permettant de suivre précisément la dynamique d'échange. L'idée ici est d'utiliser les halogénures en surface, dans des conditions bien précises de température et de stœchiométrie, afin de faire le lien entre croissance dans l'épaisseur et échange de ligands. C'est le sujet de ce chapitre. Une première partie est d'abord focalisée sur les précédents travaux de Cho *et al.*[23] et Christodoulou *et al.*[24] et les synthèses de NPLs épaisses assistées par les halogénures. Il est essentiel de présenter les conditions expérimentales dans lesquelles ces synthèses ont été menées afin de comprendre notre démarche vers la croissance de NPLs dans l'épaisseur. Pour résumer, le chapitre est organisé de la manière suivante :

Nous commencerons par la présentation des travaux permettant la croissance de NPLs de CdSe 6 MCs monodisperses et l'intérêt des halogénures dans ces synthèses. Nous discuterons ces résultats avec un regard critique afin de cerner des pistes d'améliorations. Ce qui nous amène au cœur de ce chapitre, le mécanisme de dissolution/recristallisation. Celui-ci permet de faire croître des NPLs de CdSe initialement de 3 MCs ou 4 MCs, jusqu'à respectivement 9 MCs ou 8 MCs, à température modérée (autour de 160 °C). En ajustant correctement la quantité de ligands (carboxylates et halogénures) autour des NPLs, nous observons que les halogénures en surface abaissent fortement la barrière cinétique de croissance sur les faces larges. Ainsi, nous observons une croissance par saut de 2 MCs sur les NPLs de CdSe (de 3 MCs à 5 MCs, 7 MCs et 9 MCs ou en partant de 4 MCs, 6 MCs et 8 MCs). Sachant que nous n'ajoutons pas de chalcogénures supplémentaires lors d'une croissance, la NPL a la particularité d'être elle-même source de chalcogénures. Les monomères se dissolvent de la NPL (surtout par les bords) pour recristalliser sur les faces larges (avec une probabilité égale entre les deux faces). Nous aborderons l'optimisation des différents paramètres réactionnels (température, quantité de ligands…) et les différentes étapes du mécanisme telles que la passivation des surfaces, la dissolution, la recristallisation et l'ajout de ligands pour bloquer la réaction. Nous verrons qu'en ajoutant un fort excès de carboxylates, nous pouvons basculer l'équilibre dynamique des ligands et figer complétement la croissance. Cela nous permet d'isoler chacune de ces populations en épaisseur de manière monodisperse.

I. Motivations et mise en contexte

Nous avons vu dans le chapitre 1 que la synthèse des NPLs de CdSe, expliquée par la croissance des îlots, était limitée à 5 MCs[49], ce qui restreint fortement la gamme sur laquelle les NPLs sont optiquement actives (de 463 nm à 555 nm au regard des premiers pics excitoniques entre les 3 et 5 MCs de CdSe). Des traces de NPLs plus épaisses peuvent être observées mais il n'a pas été possible de synthétiser directement des NPLs de CdSe de 6 MCs monodisperses. Récemment, en 2018, deux groupes (Christodoulou *et al.*[24] et Cho *et al.*[23]) ont parallèlement réussis à pousser à plus de 5 MCs les synthèses de NPLs de CdSe. Jusque-là, les synthèses de NPLs de CdSe reposaient sur un mélange de ligands acétate de cadmium et oléate de cadmium. Ces deux groupes ont mis en évidence l'utilisation en plus des ligands classiques, de précurseurs halogénés (Chlorure de cadmium) afin d'atteindre des épaisseurs plus importantes que 5 MCs. Dans le groupe de Moreels[24], la synthèse de NPLs de CdSe de 6 MCs passe par une première étape de synthèse des NPLs de CdSe 4 MCs (voir Figure 25a et le passage de QDs aux NPLs par ajout d'acétate de cadmium). Une fois ces intermédiaires formés, la température est fixée entre 280 et 320 °C et des précurseurs de chlorure de cadmium et d'oléate de cadmium sont ajoutés au mélange. La réaction est ensuite laissée à chaud pendant 2 à 5 h. Ce protocole permet, à partir de CdSe 4 MCs, de former en fonction de la température des NPLs de 5 MCs et 6 MCs quasiment monodisperses. Sur des temps longs (4-5 h) et à haute température (300-320 °C) ils ont même réussi à synthétiser des mélanges contenant des NPLs de 7 MCs et même 8 MCs. Comme présenté sur la Figure 25b, avec les différentes populations sous lumières UV. Les images au MET des NPLs de CdSe de 4 MCs et 7 MCs (Figure 25c et Figure 25d) montrent bien la conservation de la forme des NPLs. Cependant, l'isolation d'une population seule reste complexe. En d'autres termes, les spectres d'absorption sur la Figure 25b montrent une population majoritaire mais des épaulements de part et d'autre du pic principal sont observés. Le contrôle de l'épaisseur reste donc à améliorer.

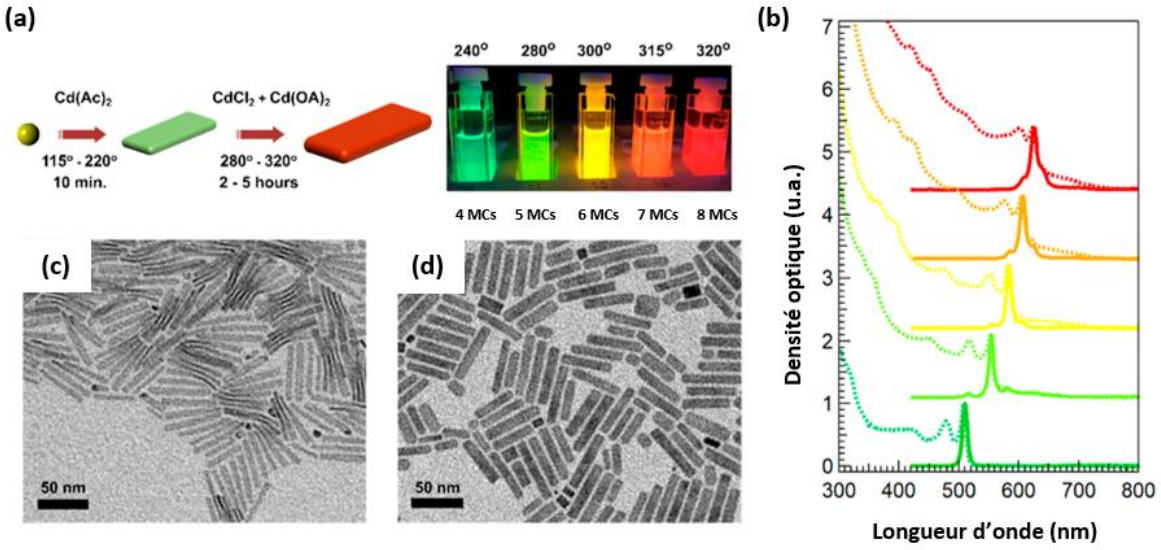


Figure 25 : Utilisation du chlorure de cadmium pour des synthèses de CdSe de différentes épaisseurs. (a) Passage des QDs de CdSe aux NPLs de CdSe 4 MCs par ajout d'acétate de cadmium. L'injection du chlorure à plus haute température et pour plusieurs heures de réaction permet d'atteindre 8 MCs. Les NPLs sont aussi étendues latéralement. (b) Absorption et émission des NPLs de CdSe de 4 MCs, 5 MCs, 6 MCs, 7 MCs et 8 MCs. (c) et (d) images au microscope électronique à transmission des NPLs de 4 MCs et 7 MCs. Issue de Christodoulou *et al.*[24].

Dans les travaux de Cho *et al.*[23], la stratégie a été de s'inspirer de la synthèse de CdSe 4 MCs, en augmentant légèrement la température (250 °C au lieu de 230-240 °C traditionnellement) et d'ajouter une solution aqueuse de chlorure de cadmium. Le précurseur est ajouté lentement après la formation d'un mélange de CdSe de 4 MCs et 5 MCs dans le ballon. L'influence du chlorure est déterminée d'un point de

vue thermodynamique. L'énergie volumique d'un îlot de CdSe passivé par des carboxylates est estimée à 2,2 meV/Å^3. L'ajout de chlorure en solution permet d'abaisser en valeur absolue cette énergie à 1,8 meV/Å^3, ainsi la barrière de nucléation de la réaction diminue et des NPLs de CdSe 6 MCs sont synthétisées. La signature spectroscopique de ces NPLs est très bien définie en absorption avec un premier pic excitonique à 580 nm (Figure 26c) et en émission avec une largeur à mi-hauteur du pic des NPLs de CdSe 6 MCs de 32,5 meV (Figure 26d). Les images au MET de ces NPLs confirment la conservation de la bidimensionnalité en fin de réaction.

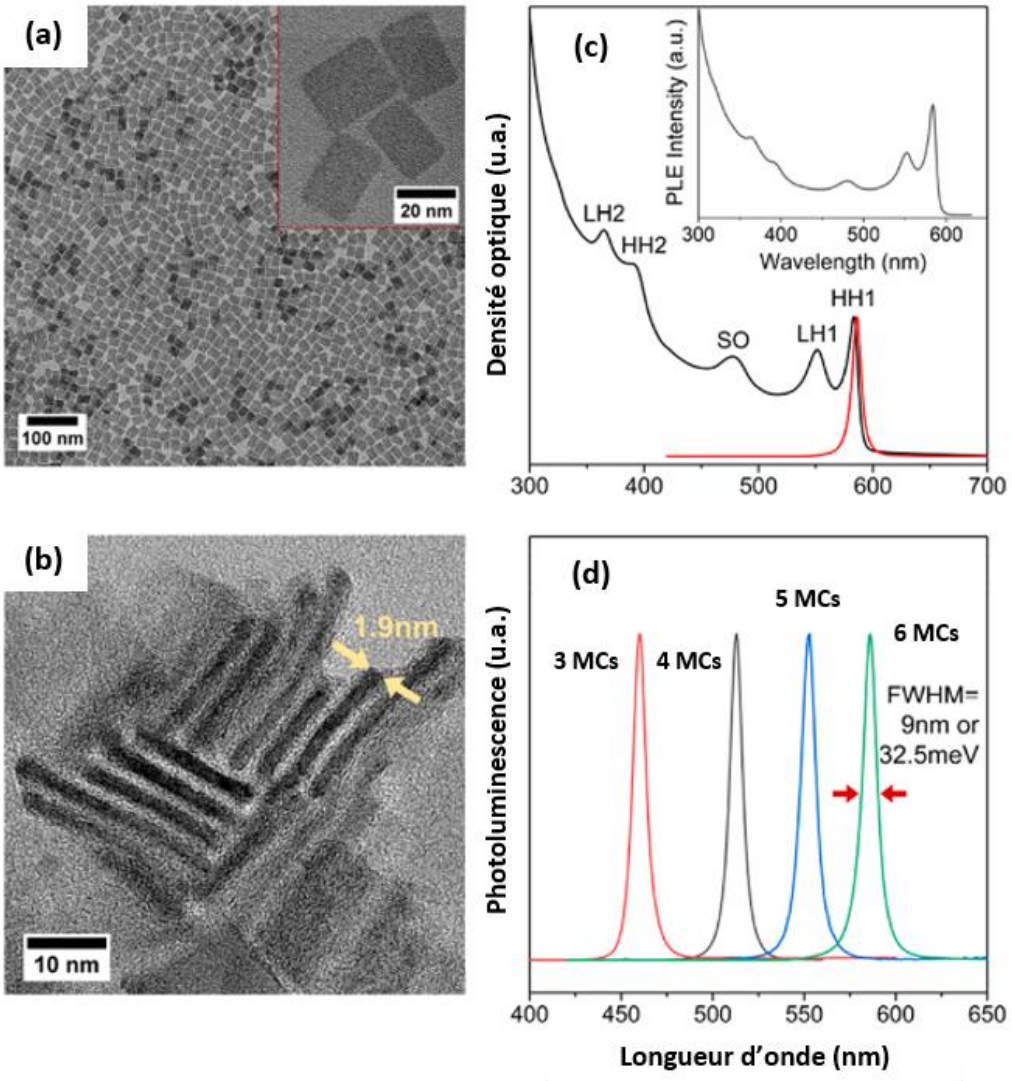


Figure 26 *:* (a) Images de microscopie électronique à transmission des CdSe 6 MCs et (b) à haute résolution. (c)Absorption en noir et émission en rouge des NPLs de CdSe 6 MCs. L'encart représente la spectroscopie en excitation centrée à 585 nm. Issue de Cho *et al.*[23].

Plus récemment, Meerbach *et al.*[103] ont démontré que les autres halogénures de cadmium (F, Br et I) peuvent aussi être utilisés pour la croissance de NPLs de CdSe plus épaisses (CdSe 6 MCs en particulier). En effet, plus le caractère nucléophile de la base utilisée est fort, plus l'énergie surfacique est abaissée. Plus celle-ci est donc réactive. Par conséquent, le fluorure et le chlorure de cadmium sont les précurseurs les plus pratiques pour la croissance des NPLs de CdSe 6 MCs. Des NPLs de CdS plus épaisses (5 MCs) ont aussi

pu être synthétisées par croissance assistée des halogénures. L'utilisation des halogénures de cadmium permet donc d'accélérer la nucléation et la croissance des NPLs. Leur preuve de concept nécessite, néanmoins, une compréhension plus poussée du mécanisme de croissance, ce qui permettrait de l'appliquer à d'autres chalcogénures de cadmium afin d'obtenir des résultats équivalents à CdSe.

Finalement, ces études montrent l'effet certain de l'halogénure de cadmium sur l'abaissement de l'énergie surfacique et donc sur la possibilité de synthèses de NPLs plus épaisses. Par la suite, il sera question de pousser le concept encore plus loin. Synthétiser des NPLs de CdSe de plus de 6 MCs et monodisperses ou encore des NPLs de CdTe de plus de 3 MCs. Ceci passe par une meilleure compréhension de l'interaction entre la surface et les halogénures. L'obtention de NPLs d'épaisseur croissante est un sujet qui soulève différentes problématiques : qualité morphologique des NPLs, monodispersité en épaisseur, précurseurs oxydables, température extrême (>300 °C). C'est pourquoi, nous avons tenté de développer une méthode robuste, répétable et versatile permettant une utilisation plus optimale des halogénures à chaud. De plus, nous avons tenté de formaliser un modèle de Dissolution/Recristallisation et d'en faire un outil à part entière de synthèse chimique.

A haute température, le chlorure permet d'abaisser l'énergie surfacique des grandes faces des NPLs. Ceci a permis la synthèse de NPLs de CdSe plus épaisses (> 5 MCs). A température ambiante, le chlorure costabilisé par une amine, est un ligand en surface des NPLs. A partir de ces connaissances, nous allons voir que la dissolution/recristallisation à température modérée permet l'obtention de NPLs encore plus épaisses (> 6 MCs) et monodisperses. Un mécanisme versatile (applicable sur d'autres chalcogénures de cadmium) que nous allons développer et démontrer.

II. Croissance dans l'épaisseur

a. Cadre de la méthode post synthétique

La croissance dans l'épaisseur s'inscrit dans la continuité des études faites sur l'interaction entre les facettes {100} et les halogénures. Le but est de décrire le mécanisme de croissance en travaillant à température modérée (aux alentours de 150 °C), avec un contrôle précis des ratios atomiques et pour une compréhension fine de la croissance couche par couche. Les matériaux de départ sont des NPLs qui ont été préalablement synthétisées, en suivant les protocoles établis de CdSe 3 MCs et 4 MCs[22], CdTe 3 MCs[46] détaillés en annexe. Une quantité de NPLs est prélevée de la solution mère de sorte à avoir 20 µmol de cadmium de surface. Les NPLs sont lavées et resuspendues dans 3 mL d'ODE. En effet, puisque les précurseurs rajoutés ont pour but de modifier la chimie de surface, seuls les atomes en surface des NPLs sont considérés. Un léger excès d'acide oléique (10 à 30 µmol) est aussi ajouté afin d'assurer une stabilité colloïdale aux NPLs tout au long de la réaction et éviter une dégradation partielle des matériaux à cause de la chaleur. La quantité ajoutée est modérée et optimisée pour éviter une importante inhibition de la surface des NPLs, ce qui pousserait à augmenter la température afin de déclencher une quelconque réaction. Le précurseur induisant la croissance, le chlorure de cadmium, est un complexe formé par la dissolution du chlorure de cadmium solide dans de la tributhylphosphine (TBP). La dissolution du précurseur de croissance est un autre point innovant par rapport aux études précédentes[24,23,103]. Ceci permet de contrôler beaucoup plus précisément la quantité de $CdCl_2$ injectée. Ici une phosphine a été préférée à une amine, car les phosphines sont plus pures (en termes de matière première) et passivent moins efficacement les atomes de surface. L'amine est plus petite que la phosphine et donc plus dure au sens de la téorie HSAB[86]. Le cadmium, un acide intermédiaire, se lie préférentiellement à l'amine. Ainsi, les phosphines n'entreront pas en compétition avec d'autres ligands. Lors des croissances, 40 µmol de solutions à 0,5 mol/L sont injectées à chaud, donc l'halogénure est toujours en excès par rapport au Cd de surface. Le Tableau 2 récapitule les quantités de réactifs ajoutés ainsi que les différents ratios molaires.

Réactifs	Quantité (µmol)	Ratio molaire (par rapport au $Cd_{(s)}$)
Cd de surface (des NPLs)	20	1
Acide Oléique (ligands)	30	1,5
Solution de croissance ($CdCl_2$)	40	2

Tableau 2 *:* Récapitulatif des ratios molaires des espèces injectées (ligands, chlorures) par rapport au Cadmium de surface des NPLs.

La quantité de Cadmium de surface est calculée en fonction de la quantité de sélénium introduite (synthèse des NPLs initiales) et de l'épaisseur des NPLs finales. Prenons par exemple la synthèse des NPLs de CdSe de 3 MCs. Nous utilisons au total 0,6 mmol de sélénium, soit le réactif limitant. Une NPL de 3 MCs contient 3 plans de Se. En supposant une réaction totale, les 0,6 mmol de Se sont donc réparties sur 3 plans soit 0,2 mmol de Se/plan. Il y aura donc aussi 0,2 mmol de Cd/plan. Sur les 4 plans de Cd, il y a deux plans de cœur et deux plans extérieurs soit 0,4 mmol de Cd de surfaces au total. A la fin d'une synthèse les NPLs sont redispersées dans 10 mL d'hexane et donc la concentration en Cd de surface est de 0,04 mmol/mL. C'est pourquoi lorsque le volume de NPLs prélevé pour une croissance est de 500 µL, il y a environ 20 µmol de Cd de surface. La quantité de Cd de surface devient notre référence pour calculer les différentes quantités introduites, comme les ligands ou la solution de croissance (voir Tableau 2). Notons que cette valeur est sûrement surestimée si la réaction n'est pas totale.

La température est aussi un paramètre fondamental. Elle peut être modulée entre 120 et 180 °C et faire varier la vitesse de réaction. L'influence de tous ces paramètres sera l'objet de la partie 2 de ce chapitre.

Dans la suite, nous allons constater les différentes croissances dans l'épaisseur sur les NPLs de CdSe de 3 MCs et 4 MCs.

b. Croissance de N à N+2 MCs de CdSe et dimensionnalité

i. CdSe à larges et faibles dimensions latérales, de 3 à 9 MCs

La Figure 27 présente les spectres d'absorption de prélèvements effectués au cours du temps après l'introduction du précurseur de chlorure de cadmium à 160°C. Les spectres en gras représentent les étapes importantes de la croissance : la passivation de la surface par les halogénures, le passage de 3 à 5 MCs, le passage de 5 à 7 MCs et le passage de 7 à 9 MCs. A l'état initial, les NPLs sont dispersées dans l'ODE avec de l'acide oléique.

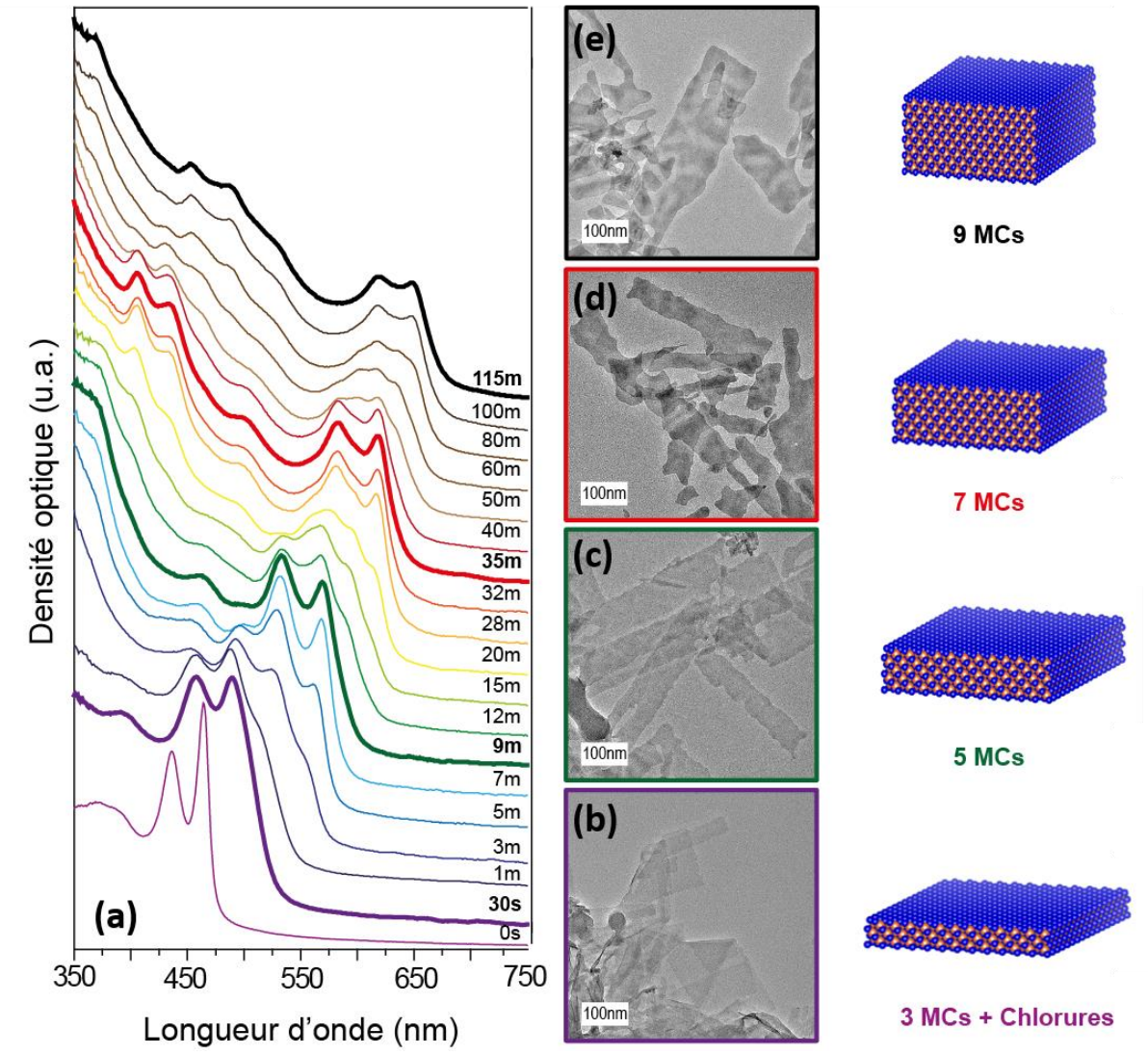


Figure 27 *:* Croissance des NPLs de CdSe 3 MCs de grandes dimensions latérales. (a) Suivi de la cinétique de réaction par absorption. (b) Image de MET des CdSe 3 MCs après 30 secondes, avec les chlorures en surface. (c) Image de MET des CdSe 5 MCs après 9 minutes. (d) Image de MET des 7 MCs après 35 minutes. (e) Image de MET des 9 MCs après quasiment 2 heures.

Lorsque la température du mélange atteint les 160 °C, le précurseur de chlorure de cadmium est ajouté et la cinétique de réaction est suivie par absorption en fonction du temps. Le spectre à 0 s correspond à la mesure à 160 °C avant d'ajouter le précurseur de croissance, soit les NPLs de CdSe 3 MCs passivées par des ligands carboxylates (premier pic excitonique à 463 nm). Cette mesure permet de vérifier que les NPLs de départ sont intacts avant le début de la croissance. De plus, la signature excitonique des NPLs étant très précise, il est pratique de suivre en absorption les différentes populations présentes dans le ballon. Après 30 secondes, le premier et le deuxième pic excitonique sont décalés d'environ 20 nm (respectivement 485 et 460 nm). Ceci correspond au même décalage observé par Dufour *et al.*[61] lors de l'échange de ligands avec le chlorure à température ambiante. Ici, il est beaucoup plus rapide car il est effectué à haute température. Après quelques minutes, ces deux premiers pics diminuent en intensité et deux autres, plus rouges, apparaissent. Après 9 minutes, les pics à 485 et 460 nm ont totalement disparu et sont remplacés par un pic à 570 nm et 525 nm, très distincts. Les spectres d'absorption se décalent donc vers le rouge au cours du temps, ce qui signifie que le confinement diminue et que l'épaisseur des NPLs augmente. Sachant que les NPLs de CdSe 5 MCs passivées par des carboxylates sont caractérisées par un premier pic excitonique à 555 nm, le spectre d'absorption à 9 minutes est attribué à des NPLs de CdSe 5 MCs avec des chlorures en surface (expliquant le décalage par rapport à des NPLs de CdSe 5 MCs avec des ligands carboxylates). La réaction se poursuit et le même phénomène se produit entre 9 et 35 minutes puis entre 35 et 115 minutes. Il y a respectivement passage de NPLs de 5 MCs à 7 MCs et de 7 MCs à 9 MCs. De même qu'avec les CdSe 5 MCs, les attributions des populations de NPLs se font grâce à la position du premier pic excitonique : 605 nm pour les 7 MCs et 640 nm pour les 9 MCs, avec des carboxylates en surface[62]. Encore une fois, les légers décalages sur la Figure 27a sont expliqués par la présence de chlorures à la surface des NPLs prélevées en solution. Si nous reprenons le cas des NPLs de CdSe de 5 MCs, une couche de Se-Cd est ajoutée de part et d'autre des NPLs initiales de CdSe 3 MCs. Or, lors des croissances nous n'ajoutons pas de chalcogénres supplémentaires, par conséquent, seules les NPLs elles-même peuvent être une source de chalcogénures. Effectivement, en analysant la morphologie des NPLs au cours de la réaction par microscopie électronique à transmission (voir Figure 27b à e), les bords des NPLs sont rongés. Ces observations plaident donc en faveur d'une dissolution des NPLs principalement par les bords, qui libèrent des monomères de CdSe et qui réagissent sur les surfaces larges. Du contraste est aussi observé sur la surface, sûrement causé par des défauts en surface. Par ailleurs, la bidimensionnalité des NPLs est conservée tout au long de la croissance. Initialement, les NPLs de CdSe 3 MCs passivées par des carboxylates sont enroulées sur elles-mêmes de par les contraintes apportées par les ligands. Ici, nous observons que tout au long de la réaction les NPLs sont déroulées. En effet, l'échange de ligands avec les halogénures diminue les contraintes en surface et déroule les NPLs comme observé par Dufour *et al.*[61].

Après ces premières observations, nous avons aussi voulu vérifier la croissance pour des NPLs de différentes dimensions latérales. Les NPLs de CdSe 3 MCs, vues précédemment, sont très larges (300x100 nm² de moyenne). Ainsi, des CdSe 3 MCs beaucoup plus petites ont été synthétisées (100x10 nm² et protocole de synthèse en annexe). La Figure 28 présente le suivi de la cinétique de la réaction de dissolution/recristallisation par absorption, ainsi que les images de MET de chaque population isolée de NPLs.

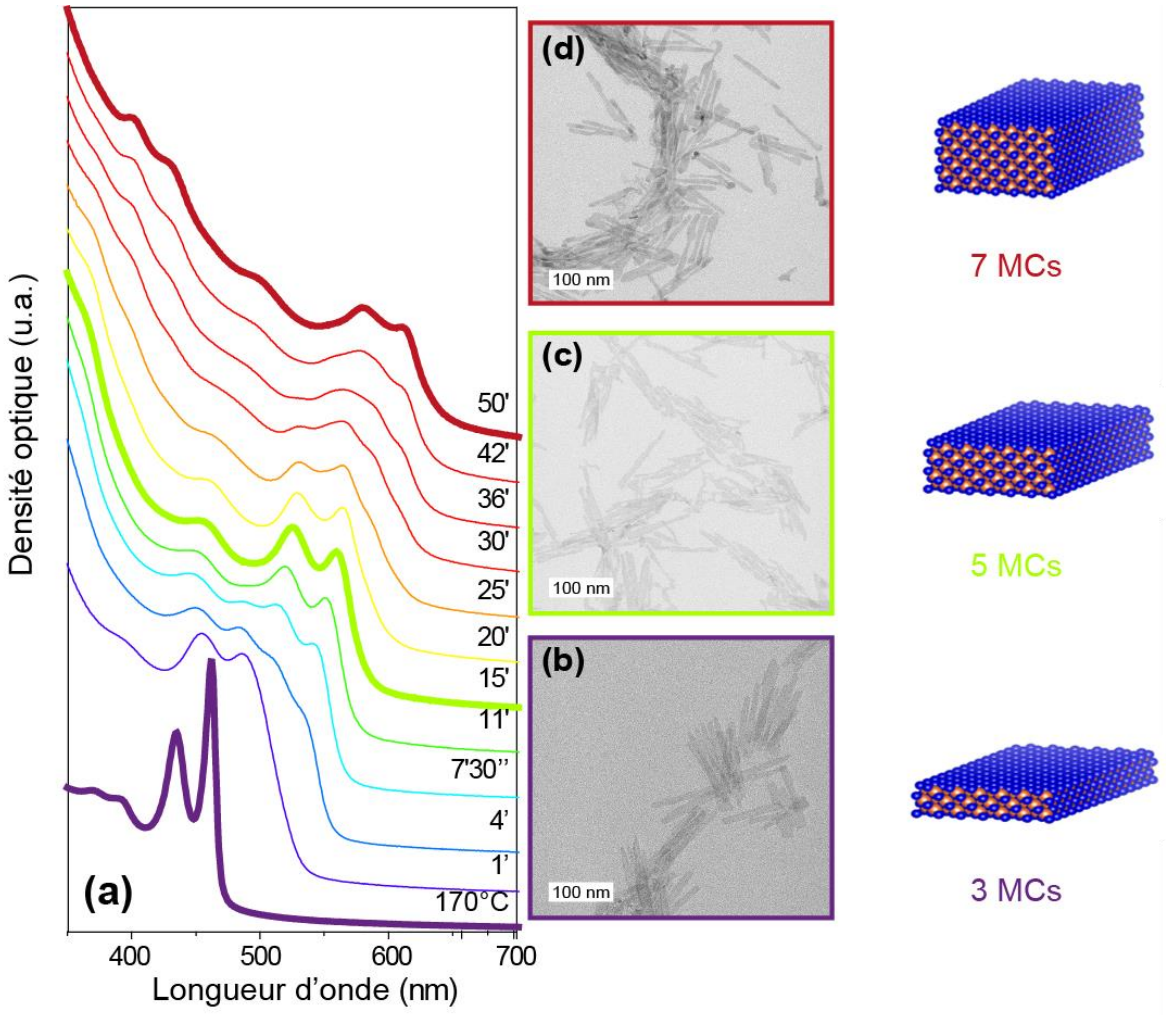


Figure 28 *:* Croissance des NPLs de CdSe 3 MCs de petites dimensions latérales. (a) Suivi de la cinétique de réaction par absorption. (b) image MET des CdSe 3 MCs initiales. (c) Image MET des 5 MCs après 15 minutes. (d) Image MET des 7 MCs après 50 minutes.

La croissance de ces NPLs suit exactement les mêmes conditions que celles des CdSe 3 MCs à grandes dimensions latérales. Après 1 minute de réaction, un premier décalage vers le rouge est observé, attribué à l'échange de ligands carboxylates par les chlorures. Puis, l'intensité des pics diminue et des épaulements, plus rouges, apparaissent. Après 15 minutes, le premier pic excitonique se trouve à 560 nm, correspondant à celui des CdSe 5 MCs. Après 50 minutes, il se retrouve à 610 nm, soit la signature excitonique des NPLs de CdSe de 7 MCs. Donc en 50 minutes il a été possible de passer de NPLs de CdSe de 3 à 5 puis 7 MCs. Les mêmes observations sont constatées lors du suivi en absorption pour les CdSe 3 MCs à grandes dimensions latérales. Le mécanisme de dissolution/recristallisation peut donc s'appliquer quelques soient les dimensions latérales considérées.

ii. CdSe à faibles dimensions latérales, de 4 à 8 MCs

Ici, nous avons cherché à vérifier si le même mécanisme est observé en changeant l'épaisseur de départ des NPLs. Pour cela, nous avons utilisé des NPLs de CdSe 4 MCs (présentant un premier pic excitonique à 510 nm) de dimensions latérales d'environ 40x8 nm². La synthèse de ces NPLs est détaillée

dans les annexes. La Figure 29 représente le suivi cinétique de la réaction par absorption. Les figures de MET correspondent aux prélèvements des spectres en gras.

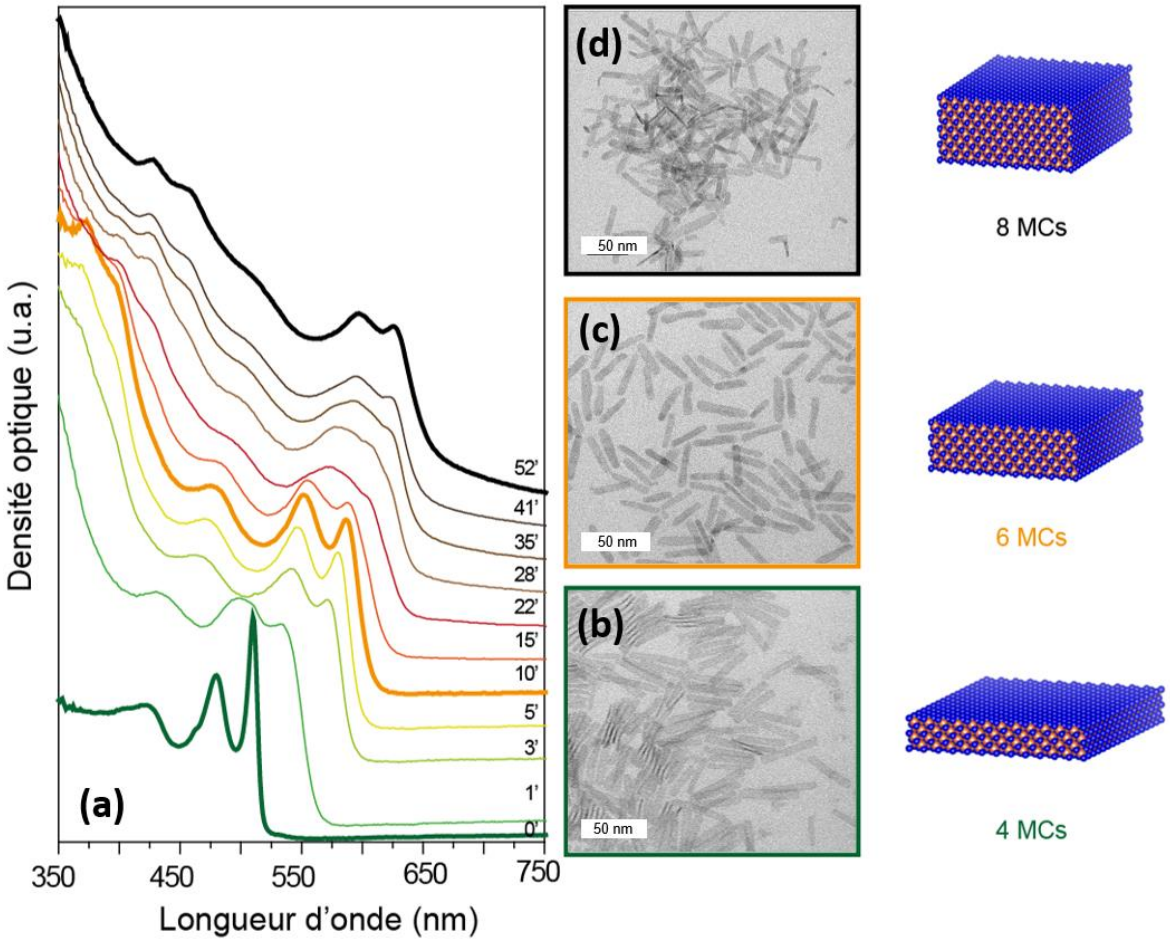


Figure 29 *:* Croissance des NPLs de CdSe 4 MCs de petites dimensions latérales. (a) Suivi de la cinétique de réaction par absorption. (b) Image MET des CdSe 4 MCs initiales. (c) Image MET des 6 MCs après 10 minutes. (d) Image MET des 8 MCs après 52 minutes.

La croissance est effectuée comme précédemment à 160 °C. La réaction est plus rapide mais les observations sont identiques à la croissance de CdSe 3 MCs: un premier décalage rapide dû à la passivation par les chlorures, puis la diminution en intensité des deux premiers pics excitoniques qui laissent leur place à une population plus rouge et donc plus épaisse. Ainsi, en 10 minutes il est possible de passer de CdSe de 4 MCs (510 nm) à 6 MCs (580 nm) puis à 8 MCs (absorption à 630 nm). La morphologie 2D des NPLs est encore une fois conservée avec des bords mieux définis que dans le cas des NPLs de CdSe 3 MCs aux grandes dimensions latérales. En effet, en plus d'être plus fines, les NPLs de 3 MCs sont beaucoup plus larges (300x100 nm^2) que les 4 MCs (40x8 nm^2). Elles ont donc tendance à présenter plus facilement des défauts en surface et sur les bords.

Les observations expérimentales montrent que la croissance en épaisseur se fait par saut de 2 MCs : une NPL de N MCs, passe à N+2 MCs. Ceci a été vérifié pour des NPLs de CdSe de 3 MCs et 4 MCs de dimensions latérales variables, en conservant la morphologie des NPLs. Malgré les défauts en surface et sur les bords, la spectroscopie en absorption est un garant de la qualité des NPLs obtenue. Nous avons aussi

vérifié la conservation de la structure ZB au cours de la croissance. Les diffractogrammes des NPLs de CdSe 4 MCs initiales et 6 MCs obtenues, ont été comparés sur la Figure 30. La position des pics est identique pour les deux épaisseurs de NPLs. Ce qui nous permet de confirmer que la croissance ne modifie pas la structure ZB intiale des NPLs.

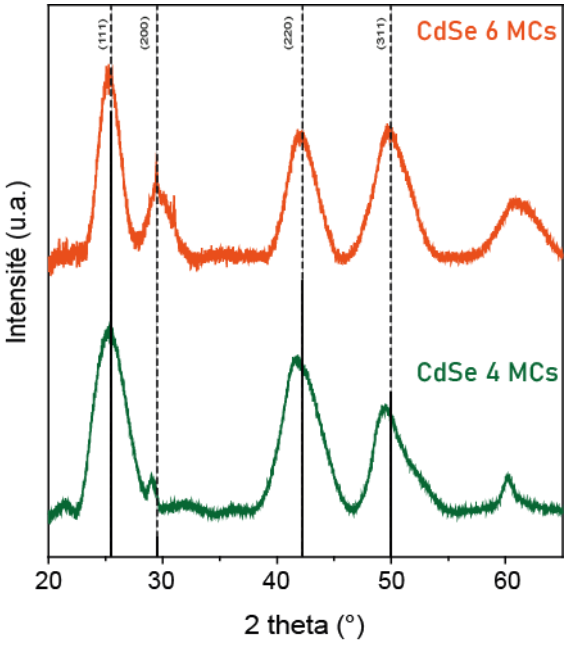


Figure 30 *:* Diffractogrammes des NPLs de CdSe 4 MCs (en vert) et NPLs de CdSe 6 MCs (en orange) après croissance. L'ajout de 2 MCs ne change pas la structure cristalline ZB initiale des NPLs de CdSe 4 MCs.

La suite de ce chapitre se focalise sur la variation des paramètres entrant en jeu lors d'une croissance et leur optimisation. Ce qui passe par la formation du précurseur d'halogénure de cadmium, jusqu'à l'ajout d'un fort excès d'acétate de cadmium pour figer la réaction.

c. Optimisation des facteurs réactionnels

Les paramètres réactionnels utilisés lors des croissances discutées dans la partie précédente, correspondent au cas optimisé. Différents paramètres tels que la nature des précurseurs introduits, leur quantité ou encore la température de réaction ont été étudiés. Il sera question de discuter ces résultats dans cette partie.

i. Précurseur de croissance : l'halogénure de cadmium

1. Préparation du précurseur

Lors des croissances, un précurseur d'halogénure de cadmium est introduit en solution à 160 °C. Celui-ci permet d'activer la surface afin d'enclencher la dissolution/recristallisation. Le précurseur est donc fondamental. Il est préparé par dissolution de l'halogénure de cadmium dans de la tributylphosphine (TBP)[104,105]. La solution est réchauffée par un pistolet chauffant à 200°C jusqu'à dissolution complète du précurseur. La solution n'atteint jamais les 200°C mais devient suffisamment chaude pour dissoudre complétement la poudre de précurseur. De plus, le point d'évaporation de la TBP se trouve à 240 °C et permet d'éviter d'importantes pertes de matière par évaporation. Il est nécessaire aussi de dégazer

régulièrement le flacon de la solution. Les précurseurs sont souvent hydratés, donc des vapeurs d'eau peuvent se dégager en chauffant. La solution est prête lorsqu'elle reste limpide même à température ambiante. Finalement, un complexe est formé entre la TBP et l'halogénure de cadmium. La Figure 31 est une représentation du complexe de TBP:CdX_2 (X = Cl, Br, I) formé en solution.

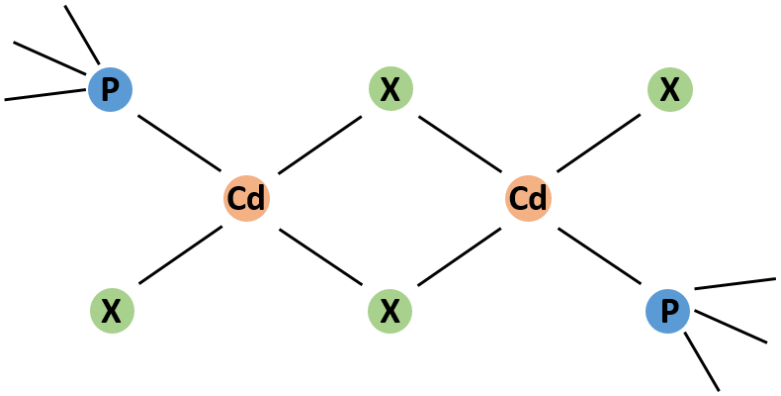


Figure 31 *:* Schéma représentatif du complexe de TBP:CdX_2.

Un halogénure de chaque précurseur de cadmium devient pontant et des dimères de TBP:CdX_2 (X = Cl, Br, I) sont formés[106]. Nous n'avons pas poussé l'étude structurale de ce précurseur donc les renseignements reposent sur nos suppositions et la littérature[104,105,106] des complexes de phosphines et halogénures. Par exemple, nous avons observé qu'un mélange biphasique était parfois obtenu en préparant la solution de précurseur. Nous avons supposé que si l'halogénure de cadmium n'est pas suffisamment déshydraté, le complexe avec la TBP ne peut pas se former. En conséquence, deux phases sont obtenues. Une étude en RMN du phosphore aurait permis notamment de s'assurer de la structure obtenue. Nous avons tout de même réussi à établir un protocole répétable permettant d'avoir une solution de précurseur robuste. Après la préparation du précurseur de croissance, ce dernier est prêt à être injecté en solution. Différents paramètres peuvent être discutés à ce stade : La quantité introduite et son action sur la surface, ainsi que la nature de l'halogénure.

2. Influence de la quantité de précurseur injecté

Nous pouvons supposer que plus la quantité de précurseur de croissance injectée est importante, plus la réaction se déroule rapidement. C'est ce que nous avons cherché à vérifier ici, en utilisant différents ratios de précurseurs par rapport à la quantité de Cd de surface en solution. Le Tableau 3 récapitule les 3 ratios utilisés pour chaque cas.

Volume de précurseur de $CdCl_2$ à 0,5 M (µL)	**Ratio Cd de surface : $CdCl_2$**
35 (a)	1 : 1
55 (b)	1 : 1,5
75 (c)	1 : 2

Tableau 3 *:* Récapitulatif des ratios molaires entre les volumes de précurseur injecté sur la Figure 32 par rapport au Cadmium de surface des NPLs en solution.

Ensuite, nous avons effectué trois réactions de croissance sur des NPLs de CdSe 3 MCs, en changeant les ratios entre le Cd de surface et le précurseur ajouté, ici le chlorure de cadmium. La cinétique de la réaction est suivie par absorption des différents prélèvements. La température est à chaque fois fixée à 160 °C. Les trois cas suivis sont présentés sur la Figure 32.

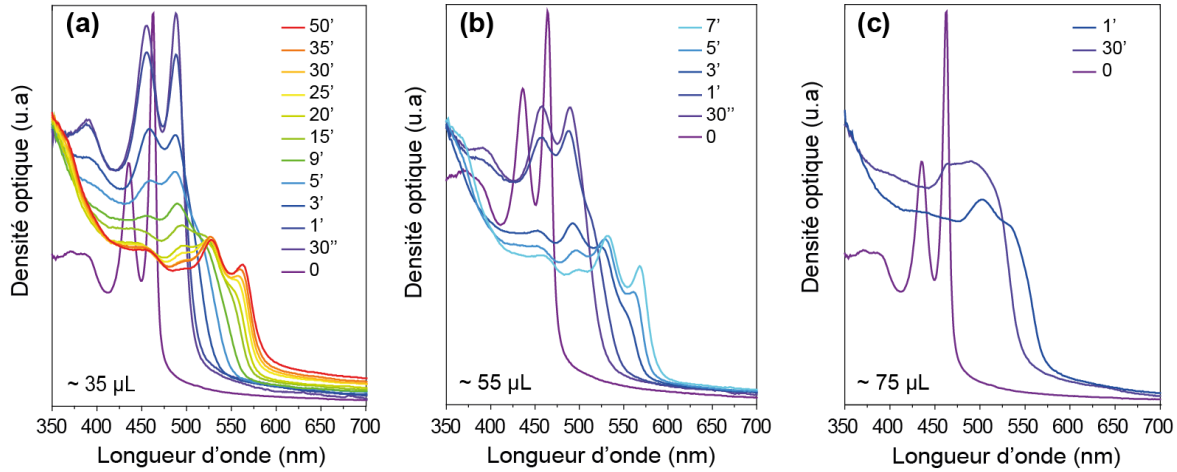


Figure 32 *:* Suivi cinétique en absorption sur plusieurs minutes de la croissance en épaisseur de NPLs de CdSe larges de 3 MCs à 160 °C avec (a) 35 µL, (b) 55 µL et (c) 75 µL d'une solution de TBP:$CdCl_2$ à 0,5 M.

30 secondes après l'injection, dans les cas (a) et (b) de la Figure 32, le premier pic excitonique se trouve à 480 nm, signe d'un échange de ligands avec les chlorures. Dans le cas de la Figure 32b, il y a également un début d'épaulement, plus rouge. Ceci est le signe d'un début de croissance de zones plus épaisses sur les NPLs. Les NPLs de CdSe 5 MCs sont identifiées après 50 minutes dans le cas (a) et 7 minutes dans le cas (b). Dans le dernier cas (Figure 32c), il y a 2 fois plus de solution de précurseur que dans le cas de la Figure 32a. La vitesse de réaction est si rapide qu'après 1 minute, les CdSe 5 MCs à peine formées, présentent des épaulements de populations encore plus épaisses. La vitesse de croissance est donc fortement dépendante de la quantité de précurseur introduite. Plus celle-ci est importante plus la croissance est rapide. Mais dans ce cas, les NPLs peuvent aussi être détériorées et les transitions excitoniques ne sont pas très bien définies. Il est donc nécessaire d'ajuster la quantité de précurseurs à introduire pour que la réaction se déroule en un temps raisonnable (de l'ordre de la dizaine de minutes) avec des pics pour les transitions trou lourd-électron et trou léger-électron, identifiables.

De plus, la différence de réactivité se produit dès les premiers instants de la réaction soit la première étape qui est l'échange de ligands. C'est pourquoi, dans la partie suivante, une attention particulière est portée à l'échange de ligands.

3. Première étape : l'échange de ligands

Afin de mieux comprendre l'influence du précurseur de croissance dès les premiers instants de la réaction, nous avons isolés les NPLs après l'échange de ligands. Le précurseur est ajouté à plus basse température (80°C) afin d'éviter le début de la croissance. La solution de NPLs est refroidie juste après l'ajout de précurseur et les NPLs sont lavées pour retirer tout excès de chlorure de cadmium en solution. Deux ratios entre les Cd de surface et le $CdCl_2$ introduit, ont été utilisés : **1 pour 1** et **1 pour 2** (le code couleur correspond à celui de la Figure 33). Les NPLs de CdSe 3 MCs avec des ligands carboxylates présentent un premier pic excitonique à 462 nm avec un ratio molaire Se:Cd déterminé par EDS (Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie ou *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) de 47:53 (légèrement

différent du théorique 43:57 soit 3 Se pour 4 Cd, voir Figure 33b). La Figure 33b montre les spectres d'absorption des NPLs passivées par des carboxylates et après échange avec les chlorures. Les pics excitoniques se décalent vers le rouge dans les deux cas mais n'atteignent pas la même longueur d'onde.

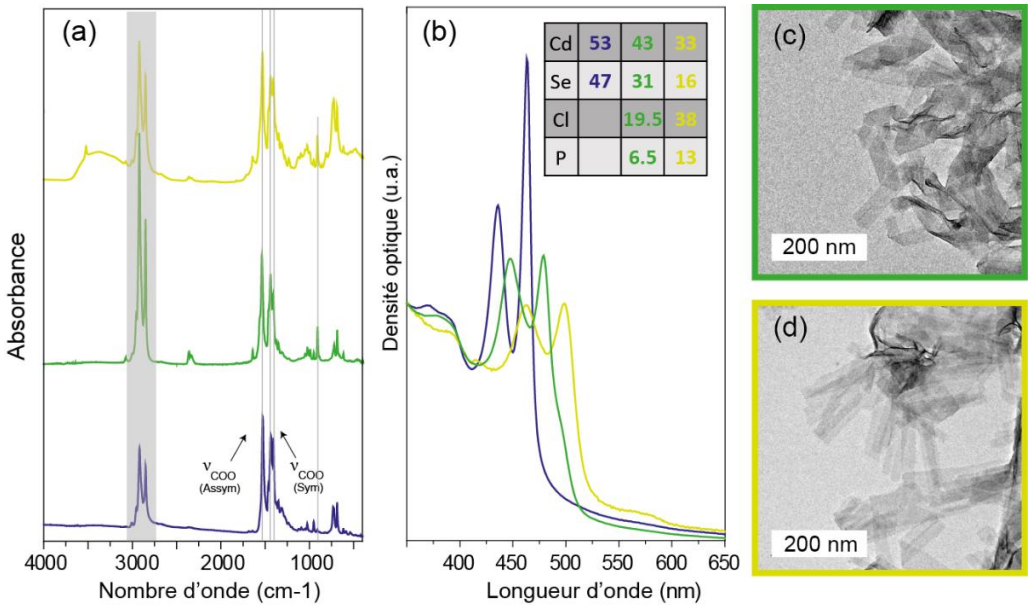


Figure 33 *:* (a) Spectroscopie infrarouge des NPLs de CdSe 3 MCs passivées par des carboxylates en bleu, des chlorures (1:1) en vert et chlorures (2:1) en jaune. (b) Les spectres d'absorption respectifs des échantillons précédents. (c) et (d) images MET des CdSe passivées par les chlorures avec les 2 différents ratios.

Pour le ratio 1:1, le premier pic excitonique atteint 485 nm et les NPLs sont partiellement déroulées (voir Figure 33d). Les ratios en analyse élémentaire (Figure 33b) de Se:Cd:Cl:P sont proches de 3:4:2:0,66. Il y a donc en moyenne 1 chlorure par Cd de surface et la phosphine intervient dans la costabilisation des NPLs. Pour le ratio 1:2, le premier pic excitonique se trouve à 500 nm et les NPLs sont complétement déroulées. Les ratios (déterminés par EDS) sont proches de 3:6:7:2. Les ratios mesurés de chlorure et de cadmium sont plus élevés dans le cas où les pics excitoniques sont les plus décalés. Cette même observation a été faite par Ji *et al.*[107] sur des NPLs de CdSe Wurtzite et a été attribuée à la superposition de deux couches de $CdCl_2$ cristallisées de part et d'autre de la NPL. Le mécanisme n'a pas été discuté. Sachant que le $CdCl_2$ cristallise sous forme lamellaire, ceci nous pousse à penser qu'ici aussi, en plus des chlorures en surface, une couche de $CdCl_2$ cristallise de part et d'autre des NPLs. De ce fait, l'environnement diélectrique de ces NPLs est différent d'une passivation classique par des ligands organiques et peut expliquer le décalage plus important vers le rouge jusqu'à une inhibition de la croissance à cause de ces couches supplémentaires. Nous avons aussi constaté que l'acide carboxylique participait à la stabilisation des NPLs. En effet, la spectroscopie infrarouge des NPLs de CdSe 3 MCs après échange avec les chlorures, montraient des pics à 1527 et 1416 cm^{-1} correspondant aux vibrations des groupements carboxylates (voir Figure 33a). Le rôle de l'acide oléique sera développé plus loin.

Le contrôle de la croissance par la quantité de précurseur (chlorure de cadmium ici) est donc primordial. Premièrement pour une question de temps de réaction, deuxièmement pour permettre une activation appropriée de la surface des NPLs. Par la suite, nous nous intéresserons donc à l'influence de la nature de l'halogénure sur ces réactions de croissance.

4. *Nature de l'halogénure*

Nous nous sommes intéressés jusqu'ici aux chlorures, mais l'étude peut être étendue à d'autres halogénures[61] (bromure et iodure). La taille de l'halogénure et sa capacité à créer des liaisons avec les cadmiums de surface sont d'autres moyens pour contrôler la croissance des NPLs dans l'épaisseur. Le fluorure de cadmium n'a pas été considéré ici, compte tenu de sa faible solubilité dans les phosphines. La Figure 34 présente les spectres d'absorption lors de la croissance de CdSe 5 MCs à partir de 3 MCs, à l'aide de chlorure, bromure et iodure de cadmium et les images de microscopie électroniques associées des NPLs en fin de réaction.

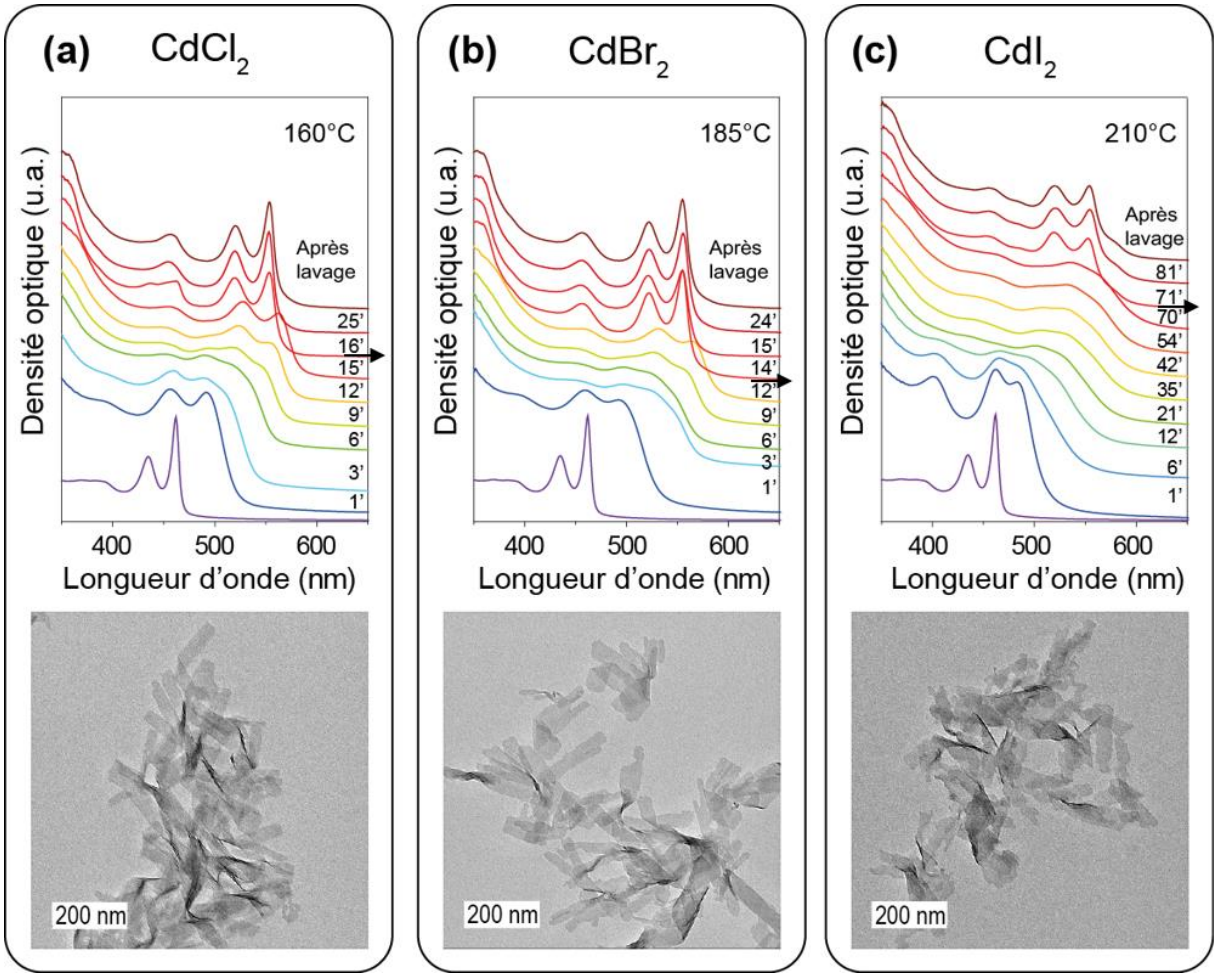


Figure 34 *:* Croissance de NPLs de CdSe 5 MCs à partir de CdSe 3 MCs avec différents halogénures. Suivi en absorption de la cinétique de réaction et image MET des NPLs 5 MCs finales avec respectivement l'utilisation du (a) chlorure de cadmium, (b) bromure de cadmium, (c) iodure de cadmium. Les flèches noires représentent le moment où l'acétate de cadmium en poudre (30 à 40 mg) a été ajouté à la solution.

Nous avons vu lors du suivi cinétique de croissance des NPLs de CdSe de 3 à 9 MCs, que les NPLs de CdSe de 5 MCs passivées par des chlorures présentent un premier pic excitonique (transition trou lourd-électron) à 570 nm. Les CdSe 5 MCs sont donc obtenues en solution à respectivement 15 minutes (Figure 34a), 12 minutes (Figure 34b) et 70 minutes (Figure 34c) de réaction pour le chlorure, le bromure et l'iodure de cadmium. Les NPLs sont isolées en arrêtant la réaction grâce à l'ajout d'un excès d'acétate de cadmium (représenté par la flèche noire). Quelques minutes de recuit, à la température de réaction, permettent d'affiner les pics d'absorption et d'isoler les NPLs de CdSe 5 MCs pures. L'ajout de l'acétate de cadmium est accompagné d'un décalage des propriétés optiques vers le bleu et le premier pic excitonique des NPLs

de CdSe 5 MCs passivées par des carboxylates atteint 555 nm. Nous reviendrons en détail sur ce point dans la partie iii.

Nous obtenons des NPLs de CdSe 5 MCs très similaires dans les trois cas. Particulièrement pour le chlorure et le bromure, où en 25 minutes les NPLs sont identiques en absorption. La croissance avec le bromure nécessite par contre d'augmenter la température de 25 °C. Avec l'iodure, la température de réaction doit être augmentée de 50 °C pour que la croissance fonctionne (identification du spectre d'absorption des CdSe 5 MCs avec le premier pic à 555 nm) avec un temps de réaction de 85 minutes. De plus, des épaulements sont visibles à plus grandes longueurs d'onde, indiquant que les NPLs ne présentent pas toutes la même épaisseur. Il est donc plus difficile d'isoler les NPLs d'une seule épaisseur sur une réaction aussi lente avec l'iodure. Finalement, la cinétique de réaction diminue avec l'augmentation de la taille de l'halogénure, ce qui explique la nécessité d'augmenter la température de croissance, du chlorure au bromure puis à l'iodure. Le groupe de Lesnyak[103] a aussi observé cet effet et l'a attribué à une augmentation de l'énergie surfacique avec la taille de l'halogénure[103]. De plus, la gêne stérique apportée par l'halogénure augmente avec sa taille. Les mêmes tendances de croissance de NPLs de CdSe de 3 MCs à 5 MCs en fonction de l'halogénure, ont été observées par Meerbach *et al.*[103] sur la croissance de NPLs de CdSe 6 MCs à partir de CdSe 4 MCs.

ii. Rôle de l'acide oléique durant la croissance

1. Influence de la quantité d'acide oléique

Ici, nous nous intéressons à l'influence de la quantité de ligands acide oléique introduite lors d'une croissance. Nous avons effectué trois croissances de NPLs de CdSe 3 MCs avec différentes quantités d'acide oléique par rapport au précurseur de $CdCl_2$. Le volume de chlorure de cadmium injecté est le même à chaque fois (40 µL d'une solution à 0,5 M) et à la même température de réaction (160 °C). La quantité d'acide oléique (AO) est ajoutée suivant les ratios Cl:AO de, 1:0 (Figure 35a), 1:0,5 (Figure 35b) et 1:1,5 (Figure 35c). La Figure 35 représente le suivi cinétique en absorption de chacune de ces croissances.

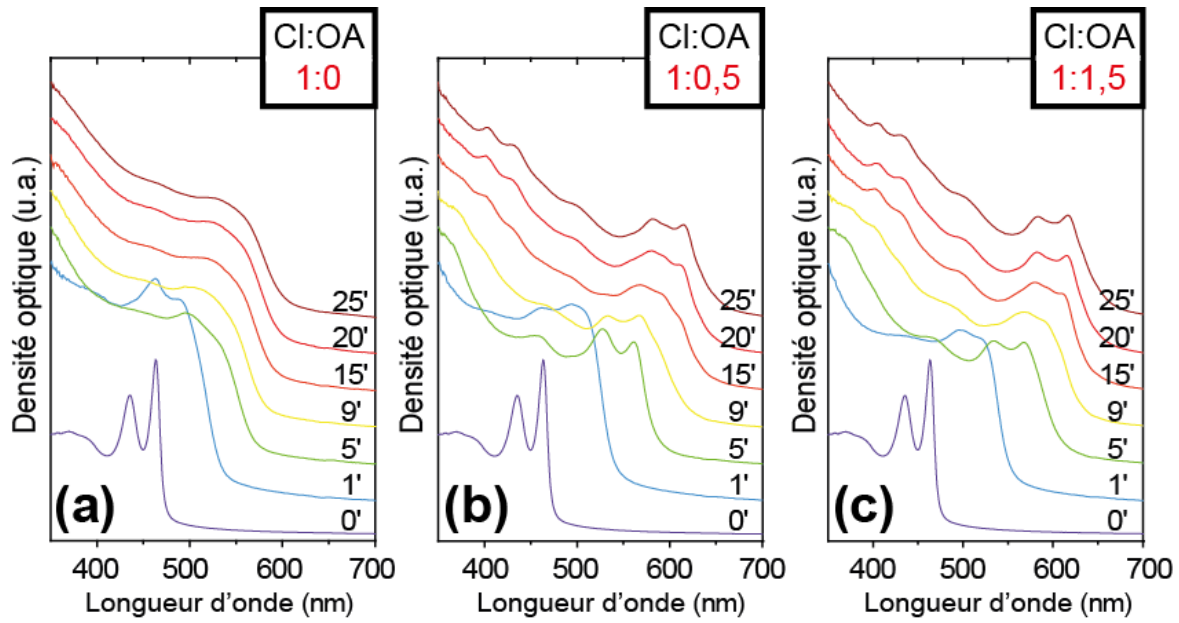


Figure 35 *:* Croissances des NPLs de CdSe 7 MCs à partir de CdSe 3 MCs avec différentes ratios de chlorures/acide oléique. Suivi en absorption de la réaction avec les ratios Cl:OA respectivement de (a) 1:0, (b) 1:0,5, (c) 1:1,5.

Dans le cas où il n'y pas d'acide oléique introduit en solution (Figure 35a), la croissance n'évolue plus de façon significative après 5 minutes. Il n'y a pas de pics excitoniques définis mais une bosse avant 600 nm dont l'énergie change peu entre 9 et 25 minutes. Dans le cas où il y a ajout d'acide oléique en solution, que ce soit en défaut (Figure 35b) ou en excès (Figure 35c) par rapport au chlorure de cadmium, les suivis cinétiques en absorption sont similaires. Après 5 minutes, les transitions trou lourd-électron (570 nm) et trou léger-électron (540 nm) des NPLs de CdSe 5 MCs passivées aux chlorures sont identifiables. Au bout de 25 minutes, ce sont les transitions des NPLs de CdSe 7 MCs passivées aux chlorures qui apparaissent (transition trou lourd-électron à 630 nm et trou léger-électron à 590 nm). Nous pouvons donc affirmer que la présence d'acide oléique en solution est indispensable pour assurer la croissance dans l'épaisseur. Le ratio entre les chlorures et l'acide oléique n'a pas d'effet notable sur la cinétique de réaction. Les NPLs de CdSe 5 et 7 MCs passivées aux chlorures sont obtenues sur les mêmes échelles de temps (5 MCs en 5 minutes et 7 MCs en 25 minutes).

Même s'il ne joue pas le rôle d'activateur de surface comme le chlorure, l'acide oléique intervient dans le mécanisme de croissance. Afin de mieux comprendre son rôle, nous nous sommes arrêtés sur la forme du ligand ajouté. Nous avons cherché à savoir si la forme basique du ligand pouvait avoir une influence autre que sa forme acide, sur la croissance.

2. Influence de la forme du ligand: Acide carboxylique ou Carboxylates

Nous avons mis en évidence que la première étape de la croissance était l'échange de ligands entre les chlorures et les carboxylates, initialement présents à la surface des NPLs. L'ajout d'acide oléique supplémentaire est aussi indispensable pour le bon déroulement de la croissance (voir Figure 35). Dans cette partie, il s'agira de mieux comprendre le rôle de ce ligand. Dufour *et al.*[61] ont mis en évidence le rôle de l'oleylamine lors de l'échange de ligands avec les halogénures à température ambiante. L'amine, ligand de type L, costabilise l'halogénure (type X) en surface, par liaison hydrogène et permet d'assurer la stabilité colloïdale des NPLs après échange. Ici, nous avons émis l'hypothèse que l'acide oléique peut jouer le même rôle que l'oleylamine. L'halogénure en surface peut être stabilisé par liaison hydrogène en provenance de l'acide oléique. Pour vérifier ce point, nous avons effectué la croissance de NPLs de CdSe 3 MCs (avec 40 µL de chlorure de cadmium injecté à 150 °C à chaque fois) avec différentes natures de ligands. Nous avons utilisé un carboxylate de cadmium ($Cd(Myr)_2$ Figure 36a), un carboxylate de sodium (NaMyr Figure 36b) et un acide carboxylique (HMyr Figure 36c). La Figure 36 représente les suivis cinétiques en absorption de chacune de ces expériences, avec le ligand qui se trouve en excès par rapport aux chlorures (ratio Cl:Ligand de 2 pour 3)

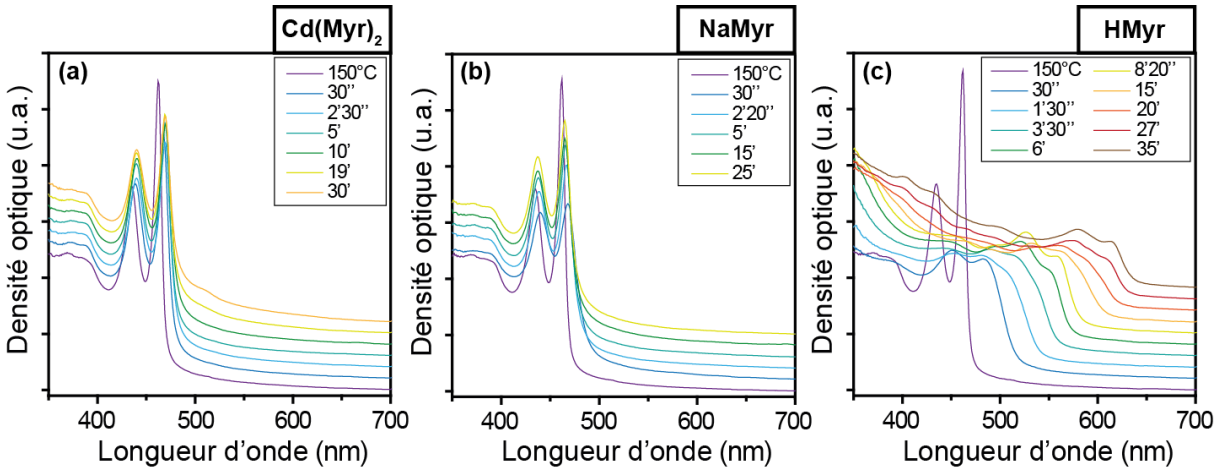


Figure 36 *:* Croissance de CdSe 3 MCs en fonction de la nature du ligand ajouté. (a) Myristate de Cadmium, (b) Myristate de Sodium, (c) Acide Myristique.

Dans le cas du Myristate de Cadmium et du Myristate de Sodium, il n'y a qu'un très faible décalage des spectres d'absorption au cours du temps (Figure 36a et Figure 36b), attribué à un échange de ligands partiel entre carboxylates et halogénures. La réaction est inhibée et aucune croissance dans l'épaisseur n'est observée. Les carboxylates rentrent en compétition avec les chlorures pour la passivation de la face {100} et empêchent l'activation de la surface. En revanche, avec l'utilisation de la forme acide (acide myristique) les spectres d'absorption se décalent vers le rouge au cours du temps (voir Figure 36c), comme lors d'une croissance classique. Le ligand ajouté doit donc absolument être sous sa forme acide afin de costabiliser, par liaison hydrogène, les chlorures en surface après échanges de ligands avec les carboxylates initiaux des NPLs. Sous sa forme basique (ligand de type X), les ligands carboxylates restent liés aux Cd de surface et empêchent l'activation de la surface par les halogénures.

iii. Désactivation de la surface par un excès de carboxylates

D'après le paragraphe précédent, la présence de deux types de ligands X (carboxylate et halogénure) dans le milieu réactionnel, implique une compétition pour la passivation de la surface des NPLs. Déplacer l'équilibre des ligands dans un sens plutôt qu'un autre, peut donc être un moyen de contrôler la cinétique de croissance. Nous avons constaté notamment lors de la croissance de NPLs CdSe de 5 MCs avec différents halogénures (voir Figure 34), qu'il était possible de figer la réaction de croissance par ajout d'un fort excès d'acétate de cadmium. L'équilibre des ligands est déplacé vers les carboxylates, qui passivent à nouveau les NPLs. Ceci permet de retirer les halogénures en surface et de désactiver la surface. Ainsi, il est possible d'isoler une population de NPLs d'une épaisseur donnée.

Si l'on reprend l'exemple du passage des NPLs de CdSe de 3 à 5 MCs (avec le chlorure de cadmium, voir Figure 37), l'acétate de cadmium est ajouté à 15 minutes. A ce stade, le premier pic excitonique se trouve à 570 nm. Ce qui correspond à des NPLs de CdSe 5 MCs passivées par des chlorures et costabilisées par des acides carboxyliques. Les pics sont assez larges, ce qui peut être expliqué par les nombreux défauts en surface présents lors d'une croissance. Ici, le *quenching* (ajout d'acétate de cadmium) se fait après avoir dépassé 555 nm soit l'énergie du premier pic excitonique (transition trou lourd-électron des NPLs de CdSe 5 MCs). Donc, les NPLs présentent toutes à ce stade 5 MCs. Par conséquent l'ajout d'acétate en excès permet de retirer tous les chlorures et de passiver les NPLs par des carboxylates. C'est pourquoi nous observons un décalage vers le bleu du spectre d'absorption à 16 minutes soit 1 minute après le *quenching*. A ce stade nous avons deux types de carboxylates en solution : acétate et oléate. Les deux peuvent stabiliser la surface qui présente sûrement un mélange de ces deux ligands. La stabilité colloïdale après ajout de l'acétate est

améliorée. Ce qui veut dire que la gêne stérique entre les NPLs est suffisamment importante. Ainsi, nous pouvons émettre l'hypothèse que la surface des NPLs, après ajout de l'acétate de cadmium, est principalement passivée par des oléates. Ces ligands proviennent soit des NPLs initiales qui libèrent des oléates en solution après échange avec les halogénures soit de l'acide oléique ajouté conjointement avec le chlorure de cadmium. Une réaction acido-basique entre les acétates et l'acide oléique (pKa de 5,02) permet de former de l'acide acétique (volatil et pKa de 4,80) et des oléates.

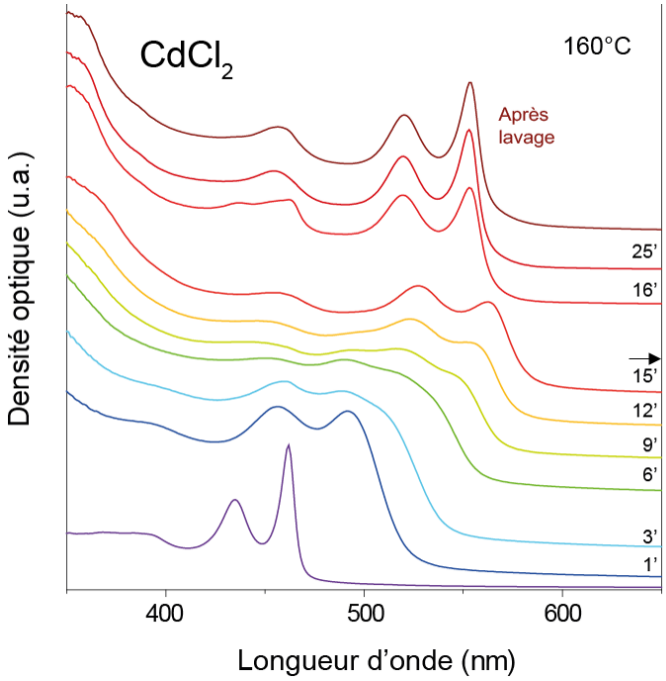


Figure 37 *:* Suivi cinétique en absorption de la croissance de NPLs de CdSe 5 MCs à partir de NPLs de CdSe 3 MCs. La réaction est arrêtée après 15 minutes par ajout d'acétate de cadmium (symbolisé par la flèche noire) et les NPLs de CdSe 5 MCs sont obtenues au bout de 25 minutes.

L'équilibre des ligands en surface est donc très facilement modulable par ajout d'un ligand en excès par rapport à l'autre. Le *quenching* est donc une étape très importante en fin de croissance, afin d'obtenir les NPLs les plus stables possible dans le temps (notamment pour les utiliser dans d'autres expériences comme un échange de ligands à température ambiante ou la croissance de coques…). En effet, sans cela un équilibre entre les carboxylates et les halogénures se crée à la surface des NPLs. En comparant les spectres d'absorption des mêmes prélèvements lors d'une croissance, à T = 0 et T = 2 jours (voir Figure 38), nous observons que les spectres d'absorption durant la croissance (c'est-à-dire de 2 minutes à 9 minutes 30) se décalent vers le bleu. Il y a donc probablement un nouvel échange entre les ligands halogénures et carboxylates, qui s'apparente à une réorganisation de la surface avec le temps. Les seuls spectres d'absorption qui ne présentent aucun décalage sont ceux des NPLs initiales avant ajout du TBP:$CdCl_2$ (spectre violet à 160 °C) et ceux après ajout de l'acétate de cadmium à 13 minutes et 25 minutes.

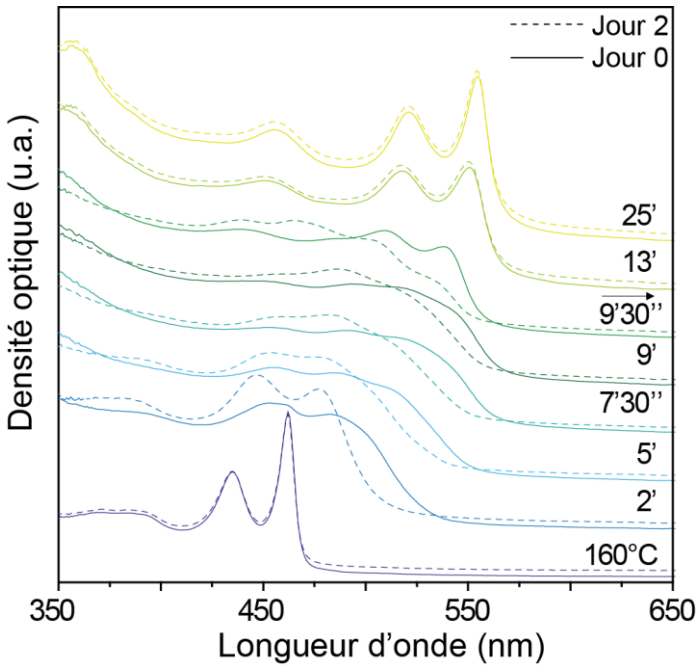


Figure 38 *:* Suivi cinétique par absorption sur plusieurs minutes de la croissance de NPLs de CdSe de 3 à 5 MCs. Spectres d'absorption en trait plein à j0 et en pointillé à j+2. Les mesures en absorption sont faites le jour même et à j+2.

Finalement, après activation de la surface par les halogénures, les NPLs en croissance sont assimilables à des intermédiaires réactionnels, entre le passage de N à N+2 MCs. Les NPLs passivées par halogénures sont donc des états passagers permettant de réduire la barrière cinétique de croissance en épaisseur. Nous reviendrons sur ce point dans la partie suivante et le développement du mécanisme réactionnel.

Nous avons démontré qu'à partir de grandes NPLs de CdSe de 3 MCs, il est possible de successivement obtenir des NPLs de 5 MCs, 7 MCs et 9 MCs. Après la destabilisation de la surface par les halogénures, les NPLs se dissolvent par les bords pour recristalliser sur les faces larges. Cette croissance par saut de 2 MCs a été vérifiée sur des petites NPLs de CdSe 3 MCs ainsi que des NPLs de départ plus épaisses de CdSe 4 MCs (amenant successivement des NPLs de 6 MCs et 8 MCs)

III. Détermination du mécanisme réactionnel

Les résultats observés sur les croissances des CdSe 3 MCs à 9 MCs et CdSe 4 MCs à 8 MCs, nous ont permis de conjecturer une réaction en deux étapes: une dissolution des NPLs principalement par les bords, suivi d'une recristallisation des monomères dissociés sur les faces larges des NPLs. Ceci permet d'expliquer le décalage des spectres d'absorption (voir Figure 27, Figure 28 et Figure 29) vers le rouge. Nous avons prouvé que ce processus pouvait s'appliquer à des NPLs de CdSe 3 MCs de dimensions latérales très différentes et aussi à des NPLs d'épaisseurs variables. Les croissances se font par saut de 2 MCs étant donné que l'étape de recristallisation est équiprobable entre les deux surfaces. Nous avons ensuite étudié le rôle du précurseur d'halogénure de cadmium et la dynamique d'échange de ligands avec les oléates. Dans cette partie, nous allons confirmer qualitativement et quantitativement le modèle de dissolution/recristallisation (D/R) proposé.

a. Hypothèse de Dissolution/Recristallisation

En première approche, nous avons émis 2 hypothèses permettant d'expliquer les croissances observées. La première consiste en une diffusion intraparticulaire des anions Se^{2-} au sein des NPLs, activée par des chlorures en surface. Cependant, ce schéma reste peu probable. Il y a très peu de chances que les anions, très gros par rapport aux cations, puissent diffuser à travers la NPL vers la surface. C'est pourquoi, nous avons opté pour une réaction en deux étapes : une dissolution suivie d'une recristallisation. La Figure 39 représente les différentes étapes que nous avons identifiées lors de la D/R. Après injection du précurseur de chlorure de cadmium à chaud (160 °C), il y a un échange de ligands entre les carboxylates et les chlorures à la surface des NPLs (voir Figure 39a et Figure 39b). Puis, les NPLs se dissolvent principalement par les bords et libèrent en solution des monomères de CdSe (voir Figure 39c). En parallèle de la dissolution, les monomères de CdSe commencent à recristalliser de part et d'autre des surfaces larges des NPLs (voir Figure 39d). Lorsqu'une couche complète est formée sur les NPLs initiales, leur épaisseur augmente de deux unités (ici, 3 + 1 + 1 soit 5 MCs finales). Les nouvelles surfaces sont passivées par les chlorures et prêtes à croître de nouveau (voir Figure 39e). Ici, la réaction est *quenchée* par ajout d'acétate de cadmium. L'équilibre des ligands est déplacé très fortement vers les carboxylates. La surface est désactivée et la croissance est donc terminée (voir Figure 39f). Nous obtenons des NPLs de CdSe 5 MCs passivées par des carboxylates.

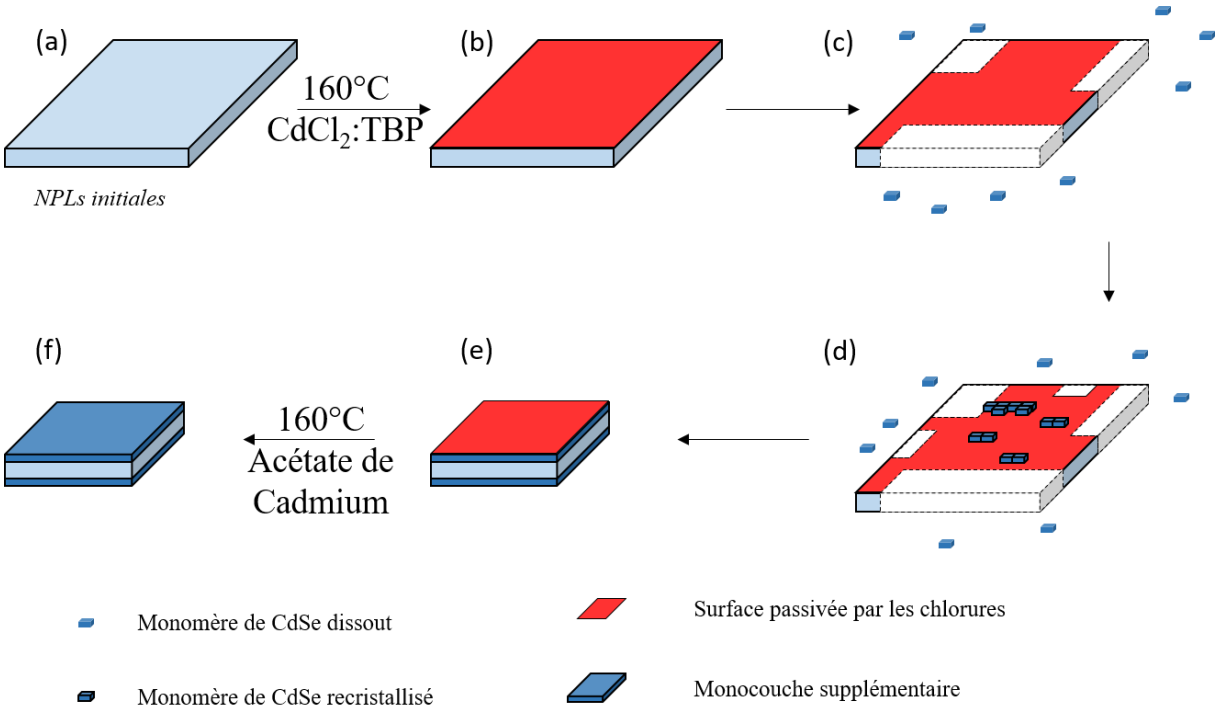


Figure 39 *:* Schéma représentatif du mécanisme de D/R permettant l'obtention de NPLs de N+2 MCs à partir de N MCs. (a) NPLs initiales de N MCs (avec N = 3 par exemple). (b) NPLs initiales de 3 MCs passivées par les chlorures. (c) Début de la dissolution des NPLs, principalement par les bords. (d) Début de recristallisation des monomères libérés en solution, tandis que la dissolution se poursuit. (e) Deux nouvelle surfaces sont reformées et se retrouvent à nouveaux passivées par des chlorures. (f) L'ajout d'un grand excès d'acétate de cadmium permet de figer la réaction, en échangeant tous les chlorures de la surface par des carboxylates.

D'après les travaux de Ott *et al.*[51], la désorption des monomères de CdSe se fait effectivement par les bords et dépend fortement de l'épaisseur de la NPL[51]. En revanche, dans le cas où les monomères recristalliseraient suivant les grandes facettes, elle devrait être indépendante de l'épaisseur des NPLs considérées. Dans ce modèle, la barrière de nucléation des îlots dépend de l'énergie surfacique et de la supersaturation en solution[51]. L'introduction du chlorure de cadmium, en plus de diminuer l'énergie surfacique[103], permet d'augmenter la supersaturation. Ainsi, la barrière cinétique de nucléation d'une nouvelle couche atomique diminue. La nucléation de l'îlot se fait le plus probablement sur les bords ou les coins de la facette, là où l'énergie de liaison des ligands est la plus faible. Par conséquent, l'îlot en coin, s'étend vers le centre afin de compléter la couche. Une extension des dimensions latérales équivalente à une croissance cœur/couronne peut aussi avoir lieu. Cependant, les NPLs plus épaisses ne peuvent être obtenues que si un îlot a déjà nucléé sur une des faces larges. Dans ce cas, les NPLs de N+1 MCs devraient croître plus vite que celles de N+2 MCs et un mélange de NPLs d'épaisseur variable devrait être observé. Or les suivis cinétiques en absorption ont démontré une augmentation de l'épaisseur des NPLs par saut de deux MCs. L'étape de recristallisation se fait donc principalement par les faces larges et ceci peu importe l'épaisseur de la nanoplaquette.

Ces observations différent de celles de Christodoulou *et al.*[24], pour lesquels l'épaisseur des NPLs augmente d'une seule monocouche conjointement avec une augmentation des dimensions latérales. Lors de leur expérience, l'échange partiel entre les ligands carboxylates (en très fort excès par rapport aux chlorures) et chlorures permet une diminution de l'énergie surfacique et donc la formation d'îlots en surface. Cependant, étant donné la forte compétition entre les ligands, ces îlots ne s'étendent pas aisément et du mûrissement d'Ostwald peut intervenir entre les NPLs (comme décrit par Ott. *et al.*[51]). Ceci peut expliquer

l'extension des dimensions latérales, parallèlement à la croissance de l'épaisseur et la croissance par une et non deux monocouches. Des NPLs de N MCs se dissolvent au dépend de NPLs qui présentent des épaisseurs de N+1 MCs, même localement.

Finalement, la D/R implique plusieurs points que nous allons vérifier. Premièrement, si la recristallisation sur les faces larges se fait indépendamment de l'épaisseur, il doit être possible de faire croître deux populations d'épaisseurs différentes dans la même solution. Deuxièmement, nous supposons que tout ce qui est dissout, recristallise sur les surfaces des NPLs. Ainsi, il doit y avoir conservation de la matière tout au long de la croissance et donc une diminution des dimensions latérales. Dans la partie suivante, nous allons vérifier ces différents points afin de nous rapprocher de la validation du modèle de dissolution/recristallisation pour expliquer la croissance dans l'épaisseur.

b. Conséquences de la Dissolution/Recristallisation

i. Croissance sur un mélange d'épaisseur

L'étape de recristallisation des monomères de CdSe en solution ne doit pas dépendre de l'épaisseur de la NPL. A partir du moment où le monomère est dissout, l'étape de recristallisation se déroule uniquement en surface et donc, sans tenir compte de l'épaisseur de la NPL. Pour vérifier ce point, nous avons effectué la croissance d'un mélange de NPLs de CdSe de 3 MCs et 4 MCs et vérifier que nous obtenons un mélange de NPLs de 5 MCs et 6 MCs. Nous avons introduit conjointement des NPLs de CdSe de 3 MCs et 4 MCs de sorte que la quantité de cadmium de surface soit celle habituellement utilisée (soit 40 µmol de cadmium de surface). Sur N mol de cadmium de surface 0,25 N mol proviennent des NPLs de CdSe 3 MCs et 0,75 N mol des NPLs de CdSe 4 MCs. En effet, les NPLs de CdSe 3 MCs sont en moyenne 10 fois plus grande que les 4 MCs. Nous avons délibérément pris des NPLs de dimensions latérales très différentes afin de les séparer facilement par précipitation sélective en fin de synthèse. La croissance est effectuée à 160 °C avec 40 µmol de précurseur de chlorure de cadmium à 0,5 M. La Figure 40 présente les spectres d'absorption avant et après croissance du mélange ainsi que les images de MET, des NPLs de CdSe de 5 MCs et 6 MCs avant et après précipitation sélective.

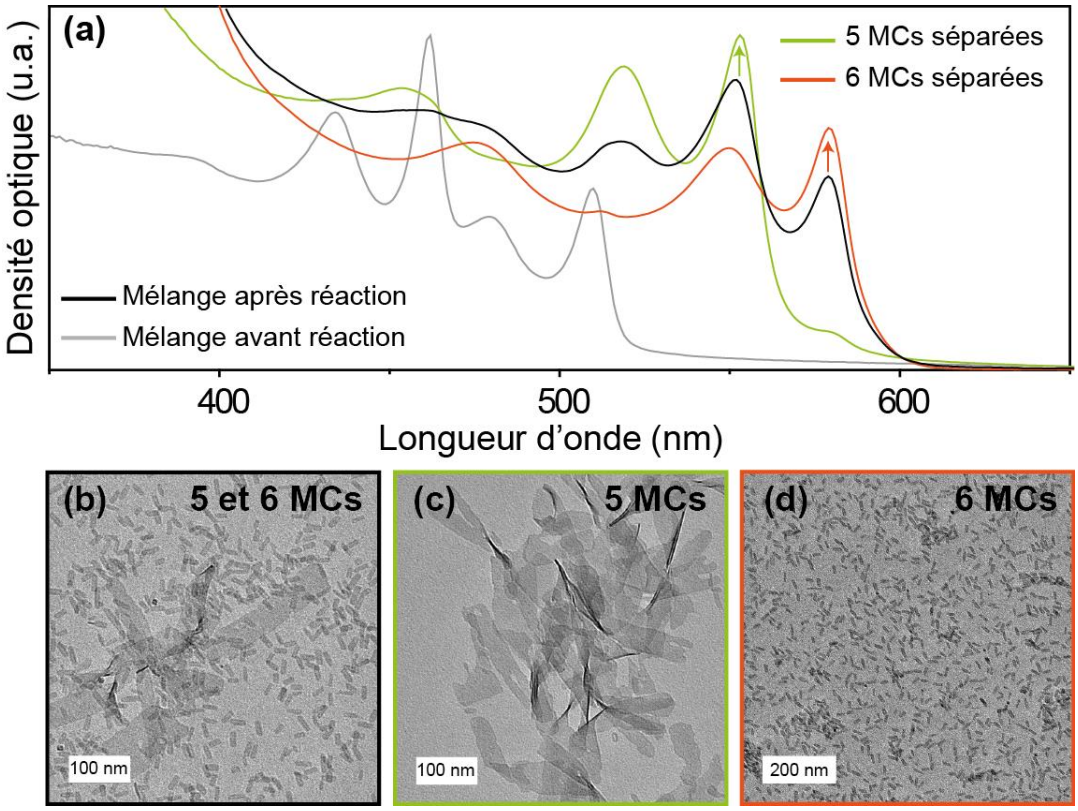


Figure 40 *:* Suivi de la cinétique de réaction en absorption pour un mélange d'épaisseurs 3 MCs et 4 MCs. (a) Spectre d'absorption du mélange avant et après croissance ainsi que les spectres après lavage des NPLs de CdSe de 4 MCs et 6 MCs. Images MET du mélange (b) avant séparation, (c) des 5 MCs après séparation et (d) des 6 MCs après séparation.

Le spectre d'absorption du mélange avant le début de la croissance (spectre gris sur la Figure 40a) montre clairement la présence des deux populations des NPLs de CdSe de 3 MCs et 4 MCs avec leurs transitions trou lourd-électron et trou léger-électron respectives (463 et 430 nm pour les 3 MCs, 510 et 480 nm pour les 4 MCs). Le spectre noir de la Figure 40a représente l'absorption de mélange de NPLs à la fin de la réaction de croissance. Nous y observons 3 pics principaux à 580 nm, 555 nm et 520 nm attribués respectivement aux transitions trou lourd-électron des NPLs de CdSe de 6 MCs, un mélange des transitions trou lourd-électron des NPLs de CdSe 5 MCs et trou léger-électron des NPLs de CdSe 6 MCs et enfin la transition trou léger-électron des NPLs de CdSe 5 MCs. Après précipitation sélective, les deux populations de NPLs de CdSe 5 MCs et 6 MCs ont été séparées et leurs absorptions ont été mesurées. Sur la Figure 40a, le spectre vert correspond à l'absorption des NPLs de CdSe 5 MCs et le spectre orange à l'absorption des NPLs de CdSe 6 MCs. Les spectres d'absorption mesurés après séparation, confirment les attributions faites sur le spectre du mélange après croissance. Donc, nous obtenons des populations pures de NPLs de CdSe de 5 MCs et 6 MCs, issues respectivement des NPLs de 3 MCs et 4 MCs. Les monomères qui se dissocient au bord des NPLs recristallisent donc sur les grandes facettes quelle que soit l'épaisseur des NPLs. Les images de MET (voir Figure 40b, c et d) confirme la conservation de la bidimensionnalité des NPLs et montrent aussi la forte différence des dimensions latérales entre les NPLs de 5 MCs et 6 MCs.

Nous avons montré que l'étape de recristallisation se déroule uniquement en surface des NPLs, pour toute épaisseur. Nous avons ensuite cherché à savoir si toutes les fractions de CdSe dissoutes et libérées en solution, recristallisaient sur les NPLs. Autrement dit, nous avons cherché à vérifier s'il y avait conservation de la matière tout au long de la D/R.

ii. Suivi en absorption *in situ*

Lors des réactions de D/R sur des NPLs de CdSe, aucun précurseur de chalcogène est introduit en solution. La NPL elle-même sert de réservoir de sélénium, par conséquent la quantité de matériaux cristallisé doit être constante tout au long de la D/R. Pour vérifier ce point, nous avons mis en place une expérience de suivi de l'absorption grâce à un spectrophotomètre fibré à l'intérieur du milieu réactionnel. La Figure 41 présente le montage expérimental du suivi de l'absorption *in situ*.

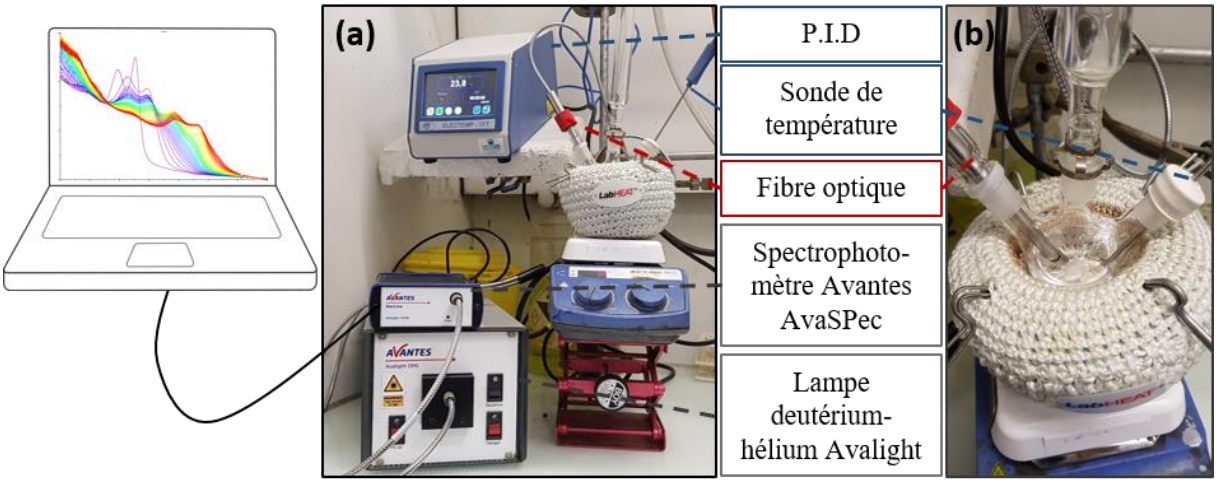


Figure 41 *:* (a) Photo du montage expérimental de sonde d'absorption *in situ*. La sonde est introduite à l'intérieur du milieu réactionnel et permet un suivi en direct de l'absorption en solution lors de la D/R. Le suivi en absorption se fait grâce au logiciel Avasoft (b) Photo du tricol contenant la sonde de température, la fibre optique pour la mesure des spectres d'absorption et la solution de croissance. Le spectrophotomètre est connecté à un ordinateur.

La sonde est introduite dans une solution contenant des NPLs, dans les conditions de D/R vues précédemment, à une différence près. La croissance se fait ici dans 12 mL d'ODE et non pas 3 mL. Ceci permet premièrement, d'éviter une densité optique trop grande et de saturer le détecteur et deuxièmement, la sonde plonge ainsi entièrement dans la solution. Les mesures sont automatisées et la fréquence d'acquisition est d'un spectre toutes les 2 minutes. La Figure 42 représente les spectres d'absorption acquis durant 70 minutes à 160 °C après l'injection du précurseur de chlorure de cadmium. Les NPLs utilisées sont des CdSe de 3 MCs et nous observons la D/R jusqu'à obtenir des NPLs de CdSe 5 MCs. Notons que les spectres d'absorption sont acquis à la température de la réaction (160°C) et présentent donc un élargissement thermique supplémentaire et un décalage vers le rouge de quelques nm par rapport à ceux mesurés à température ambiante.

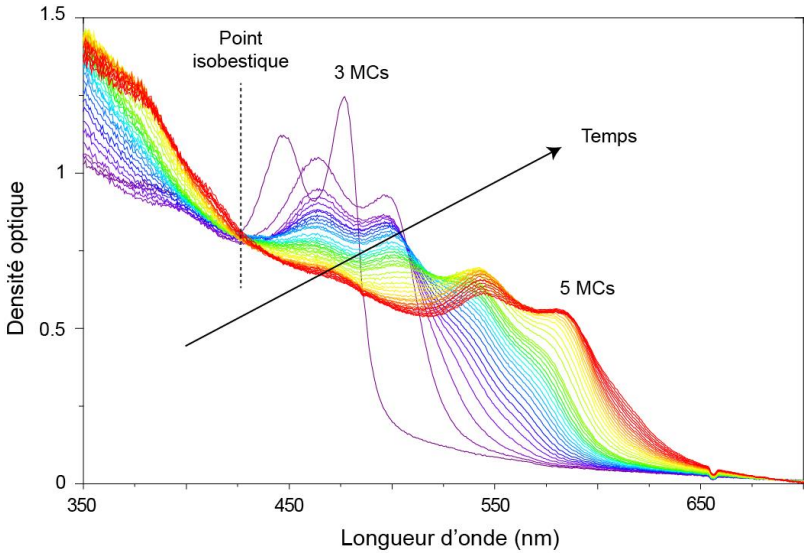


Figure 42 *:* Suivi d'une D/R de NPLs de CdSe 3 MCs en absorption via une sonde *in situ* dans le ballon. Les spectres ne sont pas normalisés et un point isobestique apparaît à 425 nm. Il y a donc conservation de matière.

Outre cet élargissement, nous observons vers 425 nm sur la Figure 42 l'apparition d'un point isobestique qui confirme que le volume total de matériau cristallisé de CdSe reste constant tout au long de la réaction. Il y a donc conservation de la matière lors de la D/R et tout le sélénium initialement présent dans les NPLs de N MCs est présent dans les NPLs de N+2 MCs.

Si l'on résume, pour croître en épaisseur, les NPLs servent elles-mêmes de réservoir de sélénium, en commençant par puiser la matière sur les bords. La quantité de matière est conservée tout du long et tout ce qui est dissout recristallise en surface. Par conséquent, la D/R devrait aussi induire une diminution des dimensions latérales des NPLs initiales. Ainsi, plus les NPLs croissent en épaisseur, plus les bords sont consommés. Dans la partie suivante, nous allons chercher à vérifier ce point et estimer quantitativement son impact.

iii. Diminution des dimensions latérales

Ici, nous avons formalisé l'équation de D/R se produisant sur des NPLs de CdSe de 3 MCs. Prenons une concentration donnée de NPLs de CdSe de N MCs ($[CdSe]_N$), pondérée par la quantité molaire de surface totale (m_s). Après injection du précurseur de TBP:$CdCl_2$, une fraction (x_s) de CdSe est dissoute pour recristalliser en surface. L'épaisseur des NPLs augmente de deux unités (N+2 MCs) mais la quantité molaire de surface est réduite à $m_s(1-x_s)$. De plus, toute la matière dissoute recristallise en surface, il est donc possible de supposer que l'étape de dissolution est l'étape limitante lors de la D/R (voir Figure 43a).

(a)

$$m_S[CdSe]_N + 2Cl^- \xrightarrow{①} m_S(1-x_S)[CdSe]_N + x_S CdCl_2 + x_S Se^{2-}$$ Etape limitante

$$\xrightarrow{②} m_S(1-x_S)[CdSe]_{N+2} + 2Cl^-$$

(b)

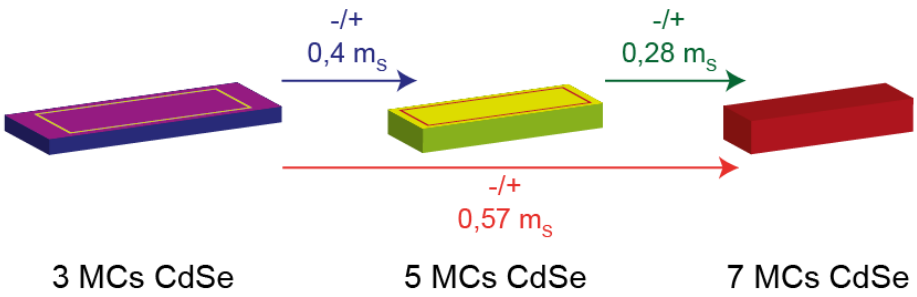


Figure 43: (a) La dissolution/Recristallisation se fait en 2 étapes. Dissolution des NPLs principalement par les bords (1) et recristallisation des monomères libre sur les faces larges (2). N représente le nombre de MCs dans une NPL, m_s la quantité molaire de surface et x_s le ratio de dissolution. L'étape (1) est l'étape limitante. (b) Schéma représentatif de la dissolution et de la réduction des dimensions latérales en faveur de l'épaississement.

Ensuite, nous avons cherché à estimer théoriquement les quantités de matériaux à dissoudre pour croître en épaisseur, dans le cas du passage des NPLs de CdSe de 3 MCs à 7 MCs et des CdSe de 4 MCs à 8 MCs. Nous avons d'abord calculé la quantité de matière à dissoudre, dans le cas des 3 MCs et 4 MCs, afin de former 2 nouvelles monocouches atomiques en surface. Initialement, 3n moles de Sélénium sont présentes dans des CdSe de 3 MCs (4n moles dans des 4 MCs). Dans le cas des NPLs de CdSe de 5 MCs (6 MCs), les 3n moles de Sélénium sont partagées entre 5 (6) plans de Cadmium. Autrement dit, il y a 3n/5 moles/plan pour les CdSe 5 MCs (4n/6 moles/plan pour les 6 MCs). De ce fait, la dissolution des bords revient à réduire la surface de 3n-3n/5 moles soit 40% (4n-4n/6 soit 33%), pour passer de 3 MCs à 5 MCs (4 MCs à 6 MCs). Par la suite, le même raisonnement peut être appliqué pour les épaisseurs suivantes. Le passage de NPLs de 5 MCs à 7 MCs nécessite une dissolution de 28 % des NPLs de CdSe 5 MCs. Cette réduction de surface est de 25 % pour le passage de 6 MCs à 8 MCs. Au total, le passage des NPLs de 3 MCs à 7 MCs nécessiterait une dissolution de 57 % des NPLs initiales (50 % de 4 MCs à 8 MCs) pour fournir suffisamment de matières à recristalliser et former deux couches de part et d'autre des NPLs réduites en taille. Afin de confirmer ces calculs théoriques, nous avons étudié la distribution en taille de NPLs de CdSe 4 MCs au fur et à mesure de la réaction de D/R. Nous nous sommes focalisés sur le passage de 4 MCs à 6 MCs puis 8 MCs. Nous avons isolé ces trois populations, puis, grâce à la microscopie électronique à transmission, nous avons évalué leurs dimensions latérales. La Figure 44 représente les différentes images des NPLs de CdSe de 4 MCs, 6 MCs et 8 MCs, ainsi que les distributions en taille correspondantes.

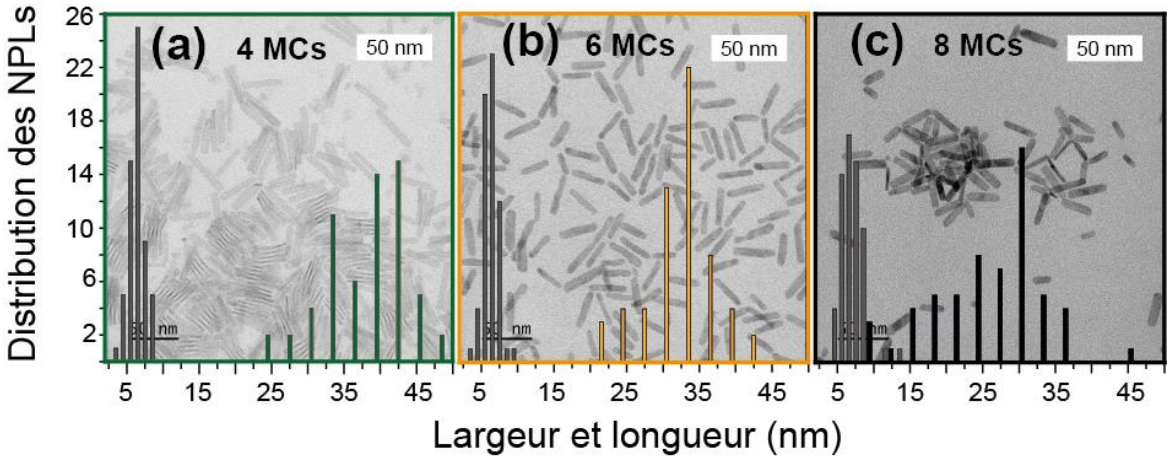


Figure 44 *:* Distribution en taille des NPLs de (a) 4 MCs, (b) 6 MCs et (c) 8 MCs de CdSe durant une dissolution/recristallisation. La dissolution se fait principalement par les petites faces avec une diminution principalement de la longueur. La distribution en taille est en moyenne élargie.

De cette distribution en taille nous avons estimé les moyennes en longueur, largeur et en surface au cours de la réaction pour chaque population de NPLs de CdSe 4 MCs, 6 MCs et 8 MCs. Les résultats sont répertoriés dans le Tableau 4.

Epaisseur	Longueur (nm)	Largeur (nm)	Surface (nm²)
4	38 ± 2	6 ± 0,5	228 ± 31
6	32 ± 2	5,5 ± 0,5	176 ± 27
8	26 ± 5	6,5 ± 1	169 ± 52

Tableau 4 *:* Réduction des dimensions latérales (longueur et largeur) ainsi que la surface des NPLs.

D'un point de vue global, il y a peu de variations en termes de largeur. C'est surtout au niveau de la longueur des NPLs que l'on observe une réduction de taille. Il y a donc bien une diminution des dimensions latérales. D'après nos calculs théoriques vus précédemment, le passage de 4 MCs à 6 MCs doit représenter une consommation de 33 % de la surface des NPLs initiales. Si nous nous réfèrons aux valeurs du Tableau 4, la réduction de la surface entre 4 MCs et 6 MCs est estimée à 23 % (de 228 à 176 nm²). Malgré 10 % d'écart, il y a une cohérence entre les résultats théoriques et expérimentaux. De la même manière, le passage de 6 MCs à 8 MCs, engendre la dissolution théorique de 25 % de la surface des NPLs de CdSe 6 MCs. Ici, cette dissolution est estimée à 4 % (176 à 169 nm²). Cette fois-ci la différence est très importante. Donc, il y a bien une réduction des dimensions latérales mais la polydispersité augmente aussi. La réduction de la taille des NPLs se fait surtout par les côtés larges. Les NPLs de plus faibles dimensions latérales sont probablement dissoutes plus rapidement ce qui amène une défocalisation des dimensions latérales, au cours de la croissance de l'épaisseur. Notons tout de même que l'erreur estimée sur les mesures expérimentales de la surface des NPLs est très grande (voir Tableau 4) et peut expliquer certaines différences importantes entre les valeurs théoriques et expérimentales. Donc, même si ces résultats nous amènent à rester critiques vis-à-vis de l'évaluation de la réduction des dimensions latérales, nous pouvons considérer que les tendances théoriques que nous décrivons sont valables et vont dans la même direction que les résultats expérimentaux.

Dans la partie suivante, nous allons formaliser notre modèle en nous intéressant à un des facteurs les plus importants : la température de réaction. Jusqu'ici, la température a été fixée entre 150 et 160 °C.

Nous allons voir qu'en effectuant des croissances sur des NPLs de CdSe de 3 MCs et 4 MCs sur une plus large gamme de température, il a été possible de valider la réaction de D/R.

c. Loi d'Eyring : Modèle du complexe activé

Dans cette partie, nous allons étudier la cinétique de la réaction de D/R en fonction de la température. Pour cela, nous allons nous reposer sur l'équation d' Eyring[108] qui fait le lien entre la cinétique d'une réaction et la température. Elle fait intervenir un état de transition appelé complexe activé.

Classiquement, une réaction chimique est plus encline à se produire lorsque la température augmente. C'est ce qu'a démontré la loi d'Arrhenius, où les collisions efficaces entre deux entités sont plus favorables lorsque T augmente. La barrière d'énergie (énergie d'activation ou enthalpie d'activation) est franchie et le système se retrouve dans un état stable. La loi d'Eyring est sensiblement identique à celle d'Arrhenius. La principale différence est qu'elle repose sur la théorie de l'état de transition[109], qui est séparée de l'état initial non plus par l'enthalpie d'activation mais l'enthalpie libre. L'équation d'Eyring s'écrit de la façon suivante :

$$k = \frac{\kappa k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta^{\neq} G}{RT}} = \frac{\kappa k_B T}{h} e^{\frac{\Delta^{\neq} S}{R}} e^{-\frac{\Delta^{\neq} H}{RT}}$$

Avec,

- k_b la constante Boltzmann
- h la constante de Planck
- $\Delta^{\neq} H$ l'enthalpie d'activation
- $\Delta^{\neq} S$ l'entropie d'activation
- T la température de la réaction
- R la constante des gaz parfaits
- κ un coefficient de transmission

Équation 4 *:* Equation d'Eyring et expression de la constante de temps k de la réaction.

Cette expression permet de déterminer la constante de réaction en fonction de la température et de remonter aux enthalpies et entropies de réaction du complexe activé. Dans le cas de la D/R, le complexe activé est assimilé à la surface des NPLs activée par les halogénures. Dans ce cas, l'entropie d'activation est constante mais l'enthalpie d'activation peut varier au cours de la réaction.

Afin d'étudier la cinétique de la D/R en fonction de la température, la stratégie a été de faire croître des NPLs de CdSe de 3 MCs à 7 MCs et de 4 MCs à 8 MCs. Dans chaque cas, nous avons mesuré le temps nécessaire pour passer de NPLs de N MCs à N+2 MCs. Nous avons adapté l'équation d'Eyring afin d'évaluer pour chaque croissance, l'inverse du temps nécessaire pour chaque augmentation d'épaisseur (de 3 MCs à 5 MCs, de 5 MCs à 7 MCs d'une part et de 4 MCs à 6 MCs, de 6 MCs à 8 MCs d'autre part) multiplié par l'inverse de la température, en fonction de l'inverse de la température (voir Équation 5).

$$\ln\left(\frac{1}{tT}\right) = \left[A * \left(-\frac{\Delta^{\neq}G}{RT}\right)\right]$$

Équation 5 *:* Equation d'Eyring adaptée pour notre étude de la cinétique de réaction en fonction de la température.

Ensuite, en fonction du temps mesuré pour chaque passage, nous avons tracé les courbes correspondantes, représentées sur la Figure 45. Les points ont été normalisés par le ratio x_s, de NPLs qui ont subi la D/R. Les expériences ont été faites entre 120 et 170 °C par pas de 10 °C.

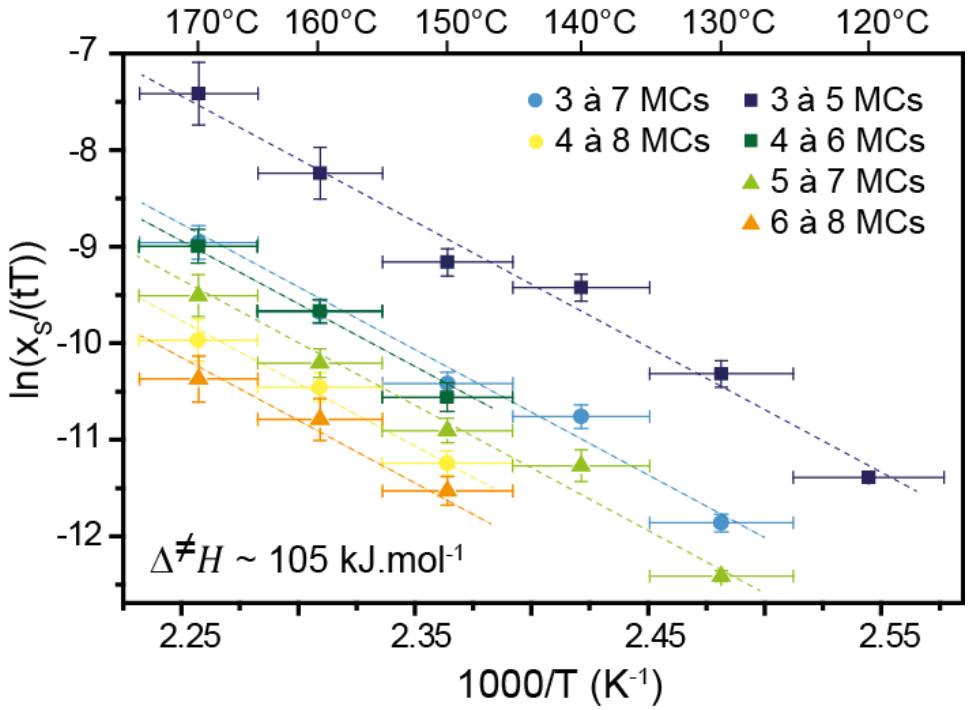


Figure 45 *:* Inverse du temps de passage de N à N+2 MCs en fonction de l'inverse de la température de croissance selon la loi d'Eyring.

Pour chaque suivi présenté sur la Figure 45, les tendances sont linéaires. Ce qui nous a permis de remonter, via la pente des droites, à l'enthalpie d'activation. Cette valeur a été estimée à 105 kJ/mol pour les passages de NPLs de 3 MCs à 5 MCs et de 5 MCs à 7 MCs. La même énergie a été mesurée pour le passage des NPLs 4 MCs à 6 MCs et de 6 MCs à 8 MCs. Ainsi, l'enthalpie d'activation de la réaction est constante quelle que soit l'épaisseur des NPLs étudiées. Au contraire, l'ordonnée à l'origine dépend fortement de l'épaisseur des NPLs. Plus l'épaisseur des NPLs de départ est grande, plus la durée de croissance nécessaire à l'augmentation de 2 MCs est importante. Autrement dit, le taux de réaction diminue lorsque l'épaisseur augmente. Ce qui est en accord avec les travaux de Norris[51]. Nous estimons avec ces résultats que, la dissolution des NPLs de CdSe 3 MCs est 6 fois plus rapide que la dissolution des NPLs de CdSe 5 MCs. Parallèlement, la dissolution des NPLs de CdSe 4 MCs est 4 fois plus rapide que celle des NPLs de CdSe 6 MCs. La recristallisation des monomères sur les grandes facettes étant indépendante de

l'épaisseur des NPLs de cœur, l'étape de dissolution est effectivement l'étape limitante. Toutefois, lorsque le monomère se désolidarise des bords de la NPL, il peut aussi bien recristalliser sur les faces larges que sur les contours. Les grandes faces représentent la plus grande surface atteignable, il est donc plus probable d'observer une recristallisation par ces faces (cohérent avec tous nos résultats expérimentaux). Si nous considèrons la situation la moins probable, il y aurait compétition entre dissolution et recristallisation.

Le premier objectif de ce travail était de synthétiser des NPLs plus épaisses et d'obtenir une seule population de NPLs avec une bonne pureté spectrale. Ceci ne sera possible que si la réaction est sous contrôle cinétique. Avec suffisamment de chlorure de cadmium dans le mélange, le système est bien sous contrôle cinétique et la réaction n'est donc pas limitée par la déposition des monomères sur les surfaces. Ainsi, si le taux de dissolution est suffisamment important, une couche sur le dessus et le dessous peuvent équitablement croître. Inversement, si le taux de dissolution est trop faible (température de réaction trop faible ou quantité de précurseur trop faible), des NPLs présentant des couches partielles sont obtenues. Finalement, la croissance en épaisseur par saut de 2 monocouches est contrôlée par la dissolution.

Nous avons pu mettre en lien nos observations expérimentales avec le modèle du complexe activé d'Eyring afin de confirmer un mécanisme de Dissolution/Recristallisation dont l'étape de dissolution a été identifiée comme limitante.

IV. Synthèse sélective de NPLs plus épaisses

Le mécanisme de D/R a donc démontré tout son potentiel pour faire croître des NPLs dans l'épaisseur. Dans cette partie, nous allons observer que grâce à la D/R, il est possible de synthétiser sélectivement des NPLs d'épaisseur définie et pure. Nous allons d'abord rester sur le cas des NPLs de CdSe et étudier la synthèse de NPLs de CdSe de 5 MCs, 6 MCs et 7 MCs. Ensuite, nous verrons qu'il a été possible d'appliquer la D/R pour la synthèse de NPLs de CdS 6 MCs à partir de CdS de 4 MCs et la synthèse de CdTe de 5 MCs et 7 MCs en partant de NPLs de CdTe de 3 MCs. La versatilité de la méthode de D/R est une innovation majeure en comparaison aux autres techniques de croissance[23,24,103], qui n'ont montré des résultats satisfaisants que sur les NPLs de CdSe.

a. NPLs de CdSe 5 MCs et 7 MCs

Nous avons d'abord synthétisé des populations pures de CdSe de 5 MCs et 7 MCs. A chaque fois, nous avons utilisé des NPLs de CdSe de 3 MCs. Dans les 2 cas, 40 µL d'une solution de croissance de TBP:$CdCl_2$ a été utilisée. La température d'injection du précurseur a été ajustée pour chaque croissance (160 °C pour obtenir des NPLs de CdSe 5 MCs et 170 °C pour les NPLs de 7 MCs). Dans le cas des NPLs de CdSe de 7 MCs (voir Figure 46d), le fait d'augmenter la température, nous permet de passer plus rapidement l'étape d'obtention des NPLs de 5 MCs (9 minutes sur la Figure 46d contre 15 minutes sur la Figure 46a). Comme nous l'avons présenté sur la Figure 27, les NPLs de CdSe 5 MCs et 7 MCs passivées par des chlorures présentent une transition hh-e à respectivement 570 nm et 630 nm. C'est-à-ce moment précis que l'acétate de cadmium est ajouté (respectivement à 15 et 31 minutes, représenté par une flèche noire). La surface est à nouveau passivée par des carboxylates et la croissance est terminée.

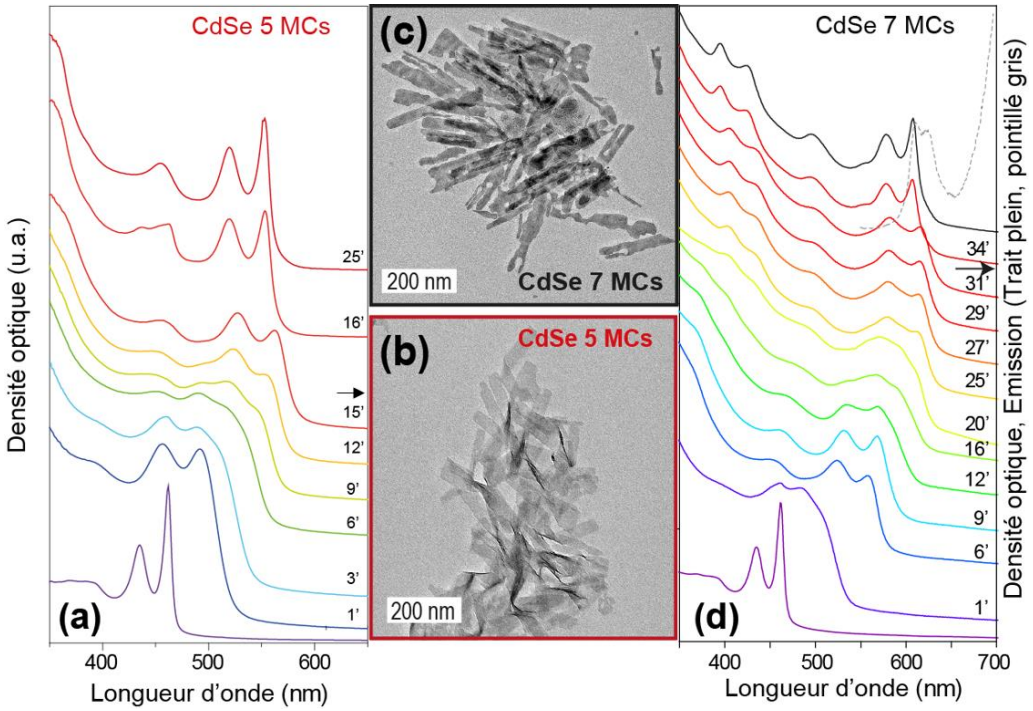


Figure 46 : (a) Suivi cinétique en absorption du passage des NPLs de CdSe 3 MCs à 5 MCs. L'ajout de l'acétate de cadmium à 15 minutes est représenté par une flèche noire (b) Image de microscopie électronique à transmission des NPLs finales de 5 MCs. (c) Image de microscopie électronique à transmission des NPLs finales de 7 MCs. (d) Suivi cinétique en absorption du passage de 3 MCs à 7 MCs. L'ajout de l'acétate de cadmium à 31 minutes est représenté par une flèche noire. Emission en poitillé.

Ainsi, nous obtenons des NPLs de CdSe de 5 MCs après 25 minutes (Figure 46a) et 7 MCs (Figure 46d) après 34 minutes. Les images de MET confirment la conservation de la bidimensionnalité des NPLs (voir Figure 46b et Figure 46c). Dans le cas des NPLs de CdSe 7 MCs, elles présentent des contours moins bien définis. Ce qui est cohérent avec nos observations lors des suivis cinétiques en absorption (voir Figure 27). Il faut tenir compte du fait que plus l'épaisseur désirée est importante, plus la température de réaction sera forte, tout en risquant d'endommager les NPLs. De plus, plus l'épaisseur finale désirée est importante, plus la sélectivité en épaisseur est sensible. C'est pourquoi l'obtention des 9 MCs est encore plus délicate (mais possible quand on regarde la Figure 27) et n'est pas traitée ici.

b. NPLs de CdSe 6 MCs et amélioration du rendement quantique

Nous avons effectué la même opération sur des NPLs de CdSe 4 MCs, dans le but de synthétiser des NPLs de CdSe 6 MCs pures. A 160 °C, nous avons injecté un précurseur de chlorure de cadmium dans une solution contenant les NPLs de CdSe 4 MCs. Après 4 minutes de réaction (voir Figure 47a), l'acétate de cadmium a été ajouté. Ici, la réaction est « *quenchée* » légèrement plus tôt. Les deux nouvelles MCs ne sont pas complétement formées. Mais après 20 minutes, nous retrouvons des NPLs de CdSe 6 MCs avec une transition hh-e à 580 nm. L'acétate de cadmium joue ici un rôle supplémentaire. Il permet de compléter une couche si celle-ci n'est pas complétement terminée. Cela nécessite de laisser la réaction plus longtemps à chaud (ici 15 minutes) après ajout de l'acétate de cadmium. Ceci laisse le temps à la surface de se réorganiser et de terminer la formation de la couche. La Figure 47 représente le suivi en absorption de la D/R de CdSe de 4 MCs à 6 MCs. Les NPLs finales de 6 MCs sont pures avec une émission fine de largeur à mi-hauteur de 13 nm. Les images en microscopie électroniques à transmission montrent la conservation de la dimension 2D des NPLs.

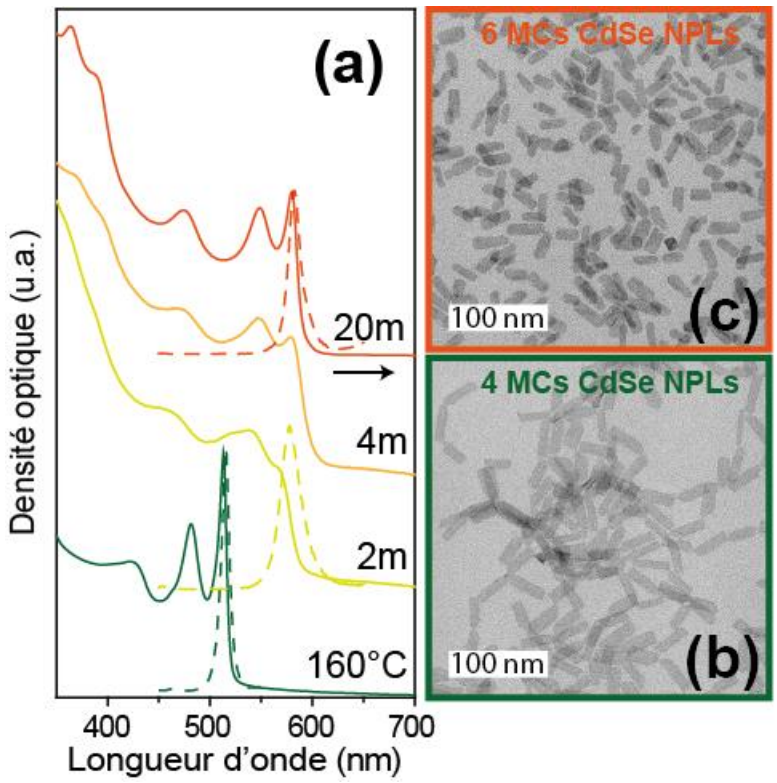


Figure 47 *:* (a) Suivi cinétique en absorption du passage de CdSe 4 MCs à 6 MCs. (b) Image de microscopie électronique à transmission des NPLs initiales de 4 MCs et (c) NPLs finales de 6 MCs.

Contrairement aux NPLs de 3 MCs, 5 MCs et 7 MCs de grandes dimensions latérales, le rendement quantique des NPLs de 6 MCs passivées par des carboxylates peut atteindre 15 %. Il était donc intéressant d'essayer d'améliorer le rendement quantique comme proposé par Dufour *et al.*[61], en utilisant des ligands bromures copassivés par de l'oleylamine. Après échange, le spectre d'absorption est décalé vers le rouge. En absorption et en émission, la transition hh-e de 580 nm avec des carboxylates (voir Figure 48a) passe à 595 nm avec le bromure (voir Figure 48b). Notons que le changement de ligands apporte aussi un léger élargissement des pics en émission. La largeur à mi-hauteur passe de 13 à 17 nm.

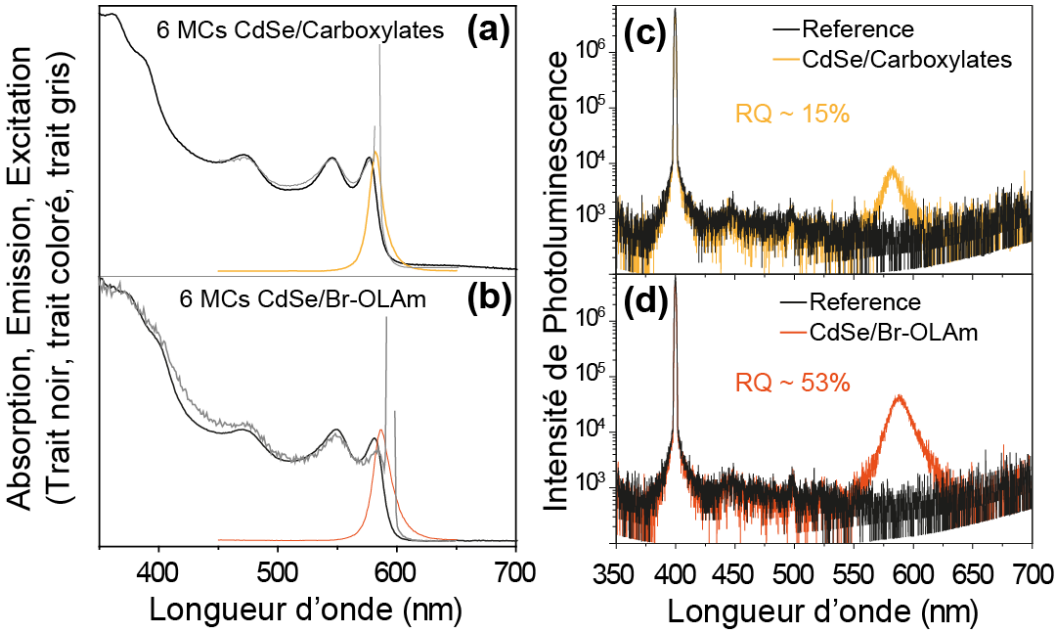


Figure 48 *:* Absorption, émission et excitation des NPLs de 6 MCs avec (a) des carboxylates en surface et (b) Bromure/Oleylamine en surface. (c) et (d) spectres de référence de la mesure du rendement quantique pour respectivement les NPLs de CdSe 6 MCs avec les carboxylates et Bromure/Oleylamine en surface.

Les mesures de rendement quantique (voir Figure 48c et Figure 48d) nous montrent qu'en changeant les ligands carboxylates par du Bromure costabilisé par de l'OLAm[61], il est possible de passer de 15 % à 53 %.

c. Autres chalcogénures de Cadmium : Versatilité de la D/R

Nous avons ensuite voulu appliquer la D/R aux autres chalcogènures de cadmium: CdS[110] et CdTe[46]. La nature du chalcogène affecte le taux de dissolution/recristallisation. En effet, l'énergie volumique (négative) est plus faible pour CdS que CdSe, lui-même plus faible que CdTe. C'est pourquoi les conditions de croissance ont été adaptées par rapport aux conditions mises au point pour CdSe (chlorure comme précurseur d'halogènure et à 150-160 °C). En effet, la dissolution du CdS étant la moins favorable (par rapport à CdSe et CdTe), nous avons gardé le chlorure comme activateur de surface. Le précurseur est ajouté à 130 °C (voir Figure 49) et la température est ensuite augmentée à 150 °C. Durant les 7 premières minutes, seul le changement de ligands est observé (transition électron-trou lourd de 405 nm à 425 nm). C'est lorsque la température est augmentée à 180 °C, après 7 minutes, que des bosses plus rouges apparaissent, signe du début de la D/R. Dans ces conditions, les NPLs de CdS 6 MCs sont obtenues après 40 minutes de réaction, en conservant la bidimensionnalité des matériaux (voir Figure 49).

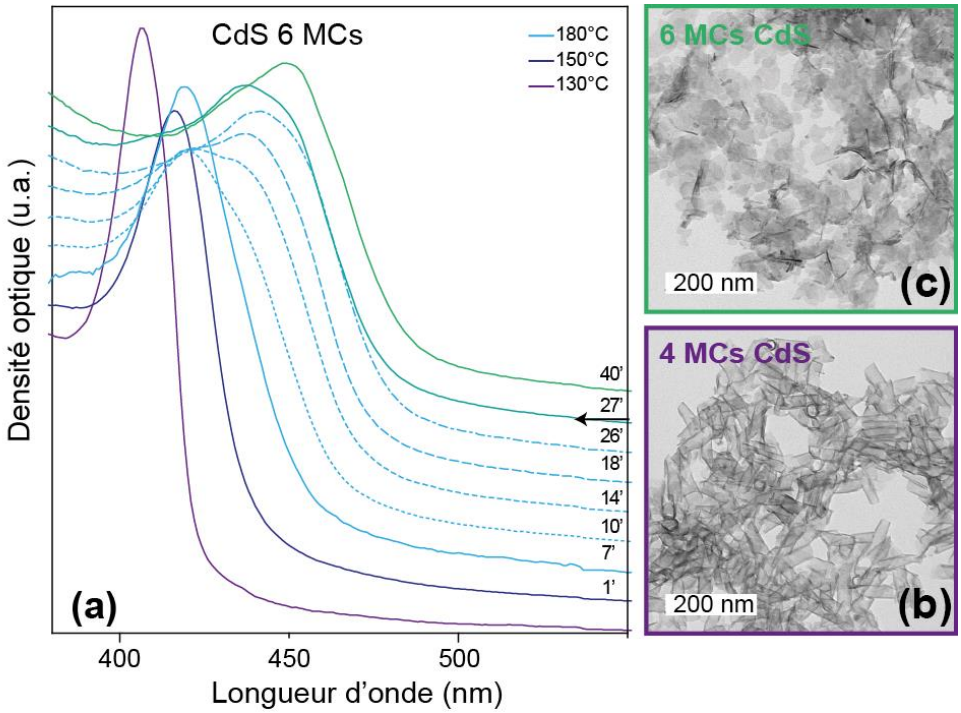


Figure 49 *:* D/R sur les NPLs de CdS de 4 MCs. (a) Suivi cinétique en absorption de la croissance de 4 MCs à 6 MCs des NPLs de CdS. (b) Image de microscopie électronique à transmission des NPLs de CdS initiales de 4 MCs et (c) des NPLs finales de 6 MCs.

Le Te est très facilement oxydable, c'est pourquoi les NPLs de CdTe sont très fragiles et d'autant plus au contact de l'air (elles sont stockées en boîte à gant). En chauffant, la dissolution des NPLs de CdTe est donc très favorable. C'est pourquoi, le précurseur de croissance est ajouté à TA. La phosphine permet de fixer le tellurium dissout des NPLs lors de la montée en température et d'éviter son oxydation. De plus, le chlorure a été remplacé par le bromure afin de freiner la dissolution par l'halogénure. La Figure 50 représente le suivi en absorption de la croissance de NPLs de CdTe de 5 MCs et 7 MCs à partir de NPLs de CdTe de 3 MCs.

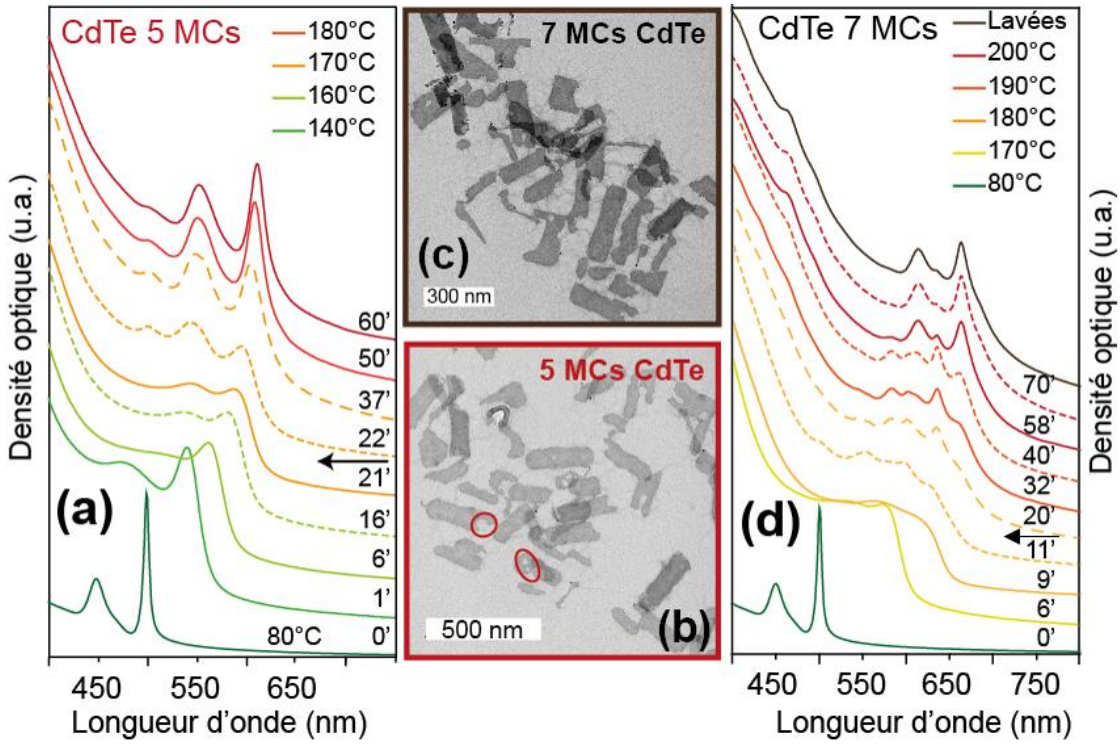


Figure 50 *:* D/R sur les NPLs de CdTe de 3 MCs. (a) Suivi cinétique en absorption de la croissance de 3 à 5 MCs des NPLs de CdTe. (b) image de microscopie électronique à transmission des NPLs de CdTe finales de 5 MCs. (d) Suivi cinétique en absorption de 3 à 7 MCs des NPLs de CdTe. (c) image de microscopie électronique à transmission des NPLs de CdTe finales de 7 MCs.

L'introduction de l'halogénure induit un premier décalage des pics d'absorption (voir Figure 50a et Figure 50d). Puis, l'épaississement des NPLs, suivant la direction du confinement, poursuit le décalage de l'absorption vers le rouge. Les conditions pour obtenir des NPLs de CdTe plus épaisses sont plus complexes que pour CdS ou CdSe. En effet, la température est modulée tout au long de la croissance (de 140 °C à 180 °C pour CdTe 5 MCs et de 170 °C à 200 °C pour CdTe 7 MCs). De plus, si nous prenons l'exemple des NPLs de CdTe 5 MCs, l'acétate de cadmium est ajouté à 21 minutes et la phase de recuit qui suit, se prolonge pendant 40 minutes. La réorganisation surfacique des NPLs demande donc plus de temps. Finalement, les NPLs de CdTe 5 MCs obtenues sont pures (transition électron trou-lourd à 603 nm) mais la sélectivité est plus difficile dans le cas des NPLs de CdTe 7 MCs (voir Figure 50d). L'acétate de cadmium est ajouté après 11 minutes, puis la réaction de croissance continue sur 50 minutes. La population principale obtenue est celle des NPLs de CdTe 7 MCs (transition électron-trou lourd à 660 nm) mais de faibles pics à 630 nm et 700 nm sont visibles. Ceux-ci sont attribués aux transitions électron-trou lourd des NPLs de CdTe 6 MCs et 8 MCs. Les NPLs présentent donc de légères inhomogénéités en épaisseur.

Conclusion

La passivation des NPLs (de CdSe 3 et 4 MCs pour commencer) par des halogénures a été étudié, dans le but de les faire croître dans l'épaisseur mais à température modérée (150 °C environ). Des NPLs fines de 3 MCs ou 4 MCs sont d'abord synthétisées puis sont resuspendues dans un nouveau milieu réactionnel. Une faible quantité d'acide carboxylique est ajoutée afin de conserver la stabilité colloïdale des NPLs tout au long de la réaction. Le précurseur de croissance utilisé est un halogénure de cadmium dissout dans la tributhylphosphine. La déstabilisation de la surface par les halogénures, aboutit à une croissance dans l'épaisseur des NPLs via un phénomène de dissolution/recristallisation. Après un échange complet des ligands carboxylates par les halogénures, les NPLs se dissolvent par les côtés et ceci d'autant plus vite qu'elles sont fines. Des monomères sont libérés en solution et recristallisent sur les grandes facettes des NPLs. Une monocouche est ajoutée de part et d'autre des NPLs, qui croissent donc par saut de 2 MCs. En contrôlant l'équilibre des ligands de surface, des NPLs de CdSe de 5 MCs, 6 MCs, 7 MCs et 8 MCs ont pu être synthétisées. La réaction de D/R est aussi versatile et nous a permis de synthétiser des NPLs de CdS de 6 MCs et CdTe de 5 MCs et 7 MCs.

Chapitre 3 Croissance directe et contrôlée d'homostructures et hétérostructures

Article en lien avec le chapitre

Surface Modification of CdE (E: S, Se, and Te) Nanoplatelets to Reach Thicker Nanoplatelets and Homostructures with Confinement-Induced Intraparticle Type I Energy Level Alignment

Nicolas Moghaddam, Corentin Dabard, Marion Dufour, Hong Po, Xiangzhen Xu, Thomas Pons, Emmanuel Lhuillier, and Sandrine Ithurria.

Journal of the American Chemical Society ***2021*** *143, 1863–1872*

Introduction **101**

I. Croissance directe avec ajout de chalcogénures **103**
- **a. Cadre de la croissance directe** 103
- **b. Croissance contrôlée de coque par ajout de chalcogénures** 103
- **c. Suivi spectroscopique d'une croissance directe** 108

II. Homostructure et alignement de bande de type 1 induit par le confinement **111**
- **a. Synthèse de NPLs de CdSe à marches** 111
- **b. Identification d'un alignement de bande de type I induit par le confinement** 112

III. Versatilité de la croissance directe **115**
- **a. Homostructure de CdTe/CdTe** 115
- **b. Hétérostructures CdSe/CdTe et CdSe/ZnSe** 116

Conclusion **118**

Introduction

Dans le chapitre II, nous avons vu que lors d'une réaction de dissolution/recristallisation, induite par une modification de la chimie de surface, les monomères qui recristallisent sur les grandes faces proviennent des NPLs elles-mêmes. En effet, il n'y a aucun ajout de chalcogénures en solution, donc les NPLs servent de réservoirs de Se, Te ou S. Nous avons identifié la dissolution comme étant l'étape limitante de ce mécanisme. Dans ce chapitre, nous avons cherché à nous affranchir de cette étape. Pour cela, nous avons conjointement ajouté avec l'halogénure de cadmium, un précurseur de chalcogénure. Ainsi, dans une première partie la croissance directe de NPLs de N+2 MCs à partir de NPLs de N MCs sera présentée. En partant de NPLs de CdSe de 3 MCs, nous avons synthétisé des NPLS de 9 MCs. Nous nous intéresserons à l'évolution des propriétés optiques (absorption/émission) au cours d'une croissance directe. Nous verrons qu'en contrôlant la croissance des NPLs dans l'épaisseur, il a été possible de synthétiser des NPLs avec des marches, c'est-à-dire avec des zones plus épaisses. Avec l'effet du confinement, cela induit un alignement de bande de type I intraparticulaire. Pour cela, nous étudierons la spectroscopie de NPLs présentant des marches. Enfin, nous aborderons les différentes homostructures et hétérostructures que nous avons synthétisées par cette méthode, tout aussi versatile que la dissolution/recristallisation.

I. Croissance directe avec ajout de chalcogénures

Nous avons vu dans le chapitre précédent l'intérêt de la D/R pour synthétiser des NPLs épaisses de 9 MCs (respectivement 8 MCs) en partant de NPLs de CdSe 3 MCs (respectivement 4 MCs). Cependant, nous avons observé un endommagement des NPLs, en particulier pour les NPLs les plus étendues. La forme 2D est conservée mais les bords sont mal définis et des défauts de surface apparaissent. C'est pourquoi, nous avons cherché à améliorer ce point. Autrement dit, nous avons cherché à limiter la dissolution tout en permettant la cristallisation. Dans cette partie, nous allons discuter les grandes différences entre la D/R et la croissance directe avant de présenter les différents résultats obtenus.

a. Cadre de la croissance directe

D'après le chapitre précédent, nous avons montré que la réactivité de la surface des NPLs est modifiée par les halogénures. Notre but, ici, sera d'activer la surface des NPLs sans induire de dissolution. Il est donc nécessaire de réduire la quantité de précurseur d'halogénure introduite par rapport aux réactions de D/R. Le ratio entre le cadmium de surface et l'halogénure de cadmium était fixé à 1:1, soit 2 halogénures par $Cd_{(s)}$. Ici, nous injectons 20 µmol de CdX_2 (toujours à 0,5 M), soit deux fois moins de précurseurs que lors de la D/R. Il y a donc un chlorure par cadmium de surface. En plus de diminuer la quantité de CdX_2, nous ajoutons conjointement un précurseur de chalcogénure. Celui-ci se trouve sous la forme d'un complexe de Sélénure de Trioctylphosphine (TOPSe) et 20 µmol à 0,5 M sont ajoutés soit un ratio de CdX_2:TOPSe de 1:1 (théoriquement Cd(s):TOPSe de 1:0,5). Le Tableau 5 récapitule les quantités de précurseurs (dans le cas du chlorure de cadmium) ajoutés par rapport aux cadmiums de surface dans le cas d'une D/R et d'une croissance directe.

	D/R	**Croissance directe**
$Cd_{(s)}$ (µmol)	20	20
$CdCl_2$:TBP (µmol)	20	10
TOPSe (µmol)	0	10

Tableau 5 *:* Comparaison des quantités de précurseurs (en µmol) ajoutées dans le cas d'une D/R et d'une croissance directe.

En théorie, nous introduisons deux fois moins de chalcogénures et de cadmiums (provenant du $CdCl_2$) que de cadmiums de surface. Mais, nous avons supposé jusqu'ici que les synthèses initiales de NPLs de CdSe 3 MCs étaient totales, ce qui est peu probable. De plus, il se peut qu'une très faible D/R ait lieu au cours de la réaction, permettant ainsi la croissance d'une couche complète de part et d'autre des NPLs. Quoi qu'il en soit, il est impératif d'injecter une quantité modérée de précurseurs pour éviter trop de D/R, voir même de nucléation secondaire.

b. Croissance contrôlée de coque par ajout de chalcogénures

i. Croissance directe sur des NPLs de CdSe 3 MCs

Nous avons d'abord appliqué la croissance directe sur les NPLs de CdSe de 3 MCs. Nous cherchons à ajouter de part et d'autre de la NPL, une couche de CdSe de manière contrôlée en introduisant conjointement le précurseur d'halogénure de cadmium et la TOPSe (20 µL de chaque à 0,5 M). A 165 °C, les précurseurs sont ajoutés dans la solution contenant les NPLs de CdSe, avec 10 µL d'acide oléique. La

cinétique de réaction est suivie par absorption. Les premières mesures en absorption après l'injection sont sembables à la D/R. Un premier décalage des pics d'absorption (voir Figure 51a) est observé, synonyme du changement des ligands carboxylates par les chlorures. Puis, au cours du temps l'intensité de ces pics diminue et de nouveaux pics larges plus rouges apparaissent. Contrairement à la D/R, l'étape de « *quenching* » par l'actétate de cadmium se fait plus tôt. Dès 9 minutes, alors même qu'aucun pic excitonique n'est clairement observé en absorption à 570 nm (transition hh-e des NPLs de CdSe 5 MCs passivées par des chlorures), 30 mg d'acétate de cadmium sont ajoutés. La croissance se poursuit entre 9 minutes et 25 minutes, jusqu'à obtenir des NPLs de CdSe 5 MCs passivées par des carboxylates (transition hh-e à 555 nm). Ces NPLs présentent un premier pic excitonique légèrement élargi avec une largeur à mi-hauteur de 15 nm. Le rendement quantique est de l'ordre de 1 à 2 %, équivalent aux CdSe 3 MCs. Les images en MET (voir Figure 51d) montrent des NPLs avec des bords très bien définis et une surface peu contrastée.

Le sel d'acétate a été introduit en large excès par rapport au $CdCl_2$ (ratio $Cd(Ac)_2$:$CdCl_2$ de 10:1), ainsi l'équilibre des ligands est très largement déplacé vers les carboxylates. Il sera donc très difficile de refaire croître les NPLs sans avoir au préalable extrait l'excès de ligands. Par conséquent, il est nécesaire en fin de synthèse de laver, précipiter et resuspendre les NPLs en solution. Il n'y a cependant, aucune limitation à réutiliser ce protocole pour faire croître une nouvelle fois les NPLs dans l'épaisseur.

Ainsi, nous avons repris ces NPLs de CdSe 5 MCs dans les mêmes conditions expérimentales de croissance. De la même manière que précédemment, 2 nouvelles MCs de CdSe sont synthétisées de part et d'autre des NPLs et nous obtenons des NPLs de CdSe 7 MCs, passivées par des carboxylates (transition hh-e à 615 nm, voir Figure 51b). Un autre cycle de croissance a permis d'obtenir des NPLs de CdSe de 9 MCs passivées par des carboxylates (transition hh-e à 630 nm voir Figure 51c). Les images au MET des NPLs de 7 MCs et 9 MCs confirment à nouveau une morphologie 2D conservée avec des bords beaucoup mieux définis (voir Figure 51e et Figure 51f). Les NPLs ne sont plus endommagées étant donné que la dissolution est très limitée. Il a donc été possible de synthétiser des NPLs de 5 MCs, 7 MCs et 9 MCs à partir de CdSe 3 MCs. Ensuite, nous avons cherché à vérifier la conservation de la structure ZB tout au long de la croissance.

Les Figure 51g, Figure 51h et Figure 51i montrent les diffractogrammes des NPLs de 5 MCs, 7 MCs et 9 MCs synthétisées par croissance directe. La présence de pics de diffraction à 26°, 29°, 42° et 50°, attribués aux plans de diffraction (111), (200), (220) et (311) permettent de confirmer la conservation de la structure zinc-blende. L'augmentation de l'épaisseur des NPLs ainsi que leur orientation sur le substrat peuvent induire des variations d'intensité des différents pics de diffraction. En effet, les NPLs sont d'autant moins flexibles qu'elles sont épaisses et lorsqu'elles sont déposées sur le substrat, elles s'orientent de manière spécifique. Nous observons en partculier une forte augmentation de l'intensité du pic (220).

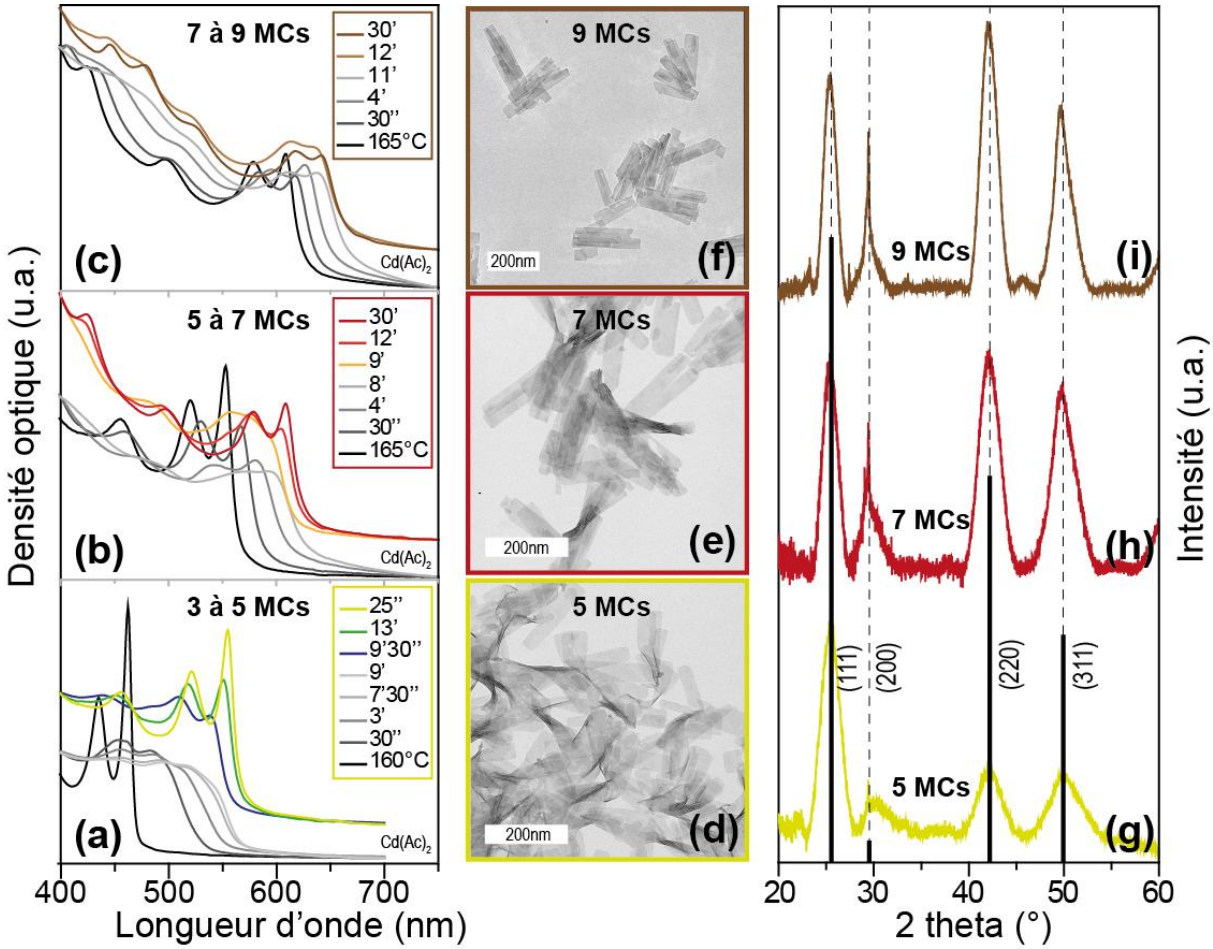


Figure 51 *:* Croissance directe des NPLs de CdSe de 3 MCs à 7 MCs. Suivi en absorption du passage de (a) 3 à 5 MCs, (b) 5 à 7 MCs et (c) 7 à 9 MCs. Les images MET des NPLs finales de (d) 5 MCs, (e) 7 MCs, (f) 9 MCs. Les NPLs montrent des bords bien définies et pas de trous en surface. Les diffractogrammes confirment aussi la conservation de la phase zinc-blende pour toutes épaisseurs (g) 5 MCs, (h) 7 MCs, (i) 9 MCs. L'intensité peut varier avec la modification de l'orientation des NPLs en fonction de l'épaisseur.

ii. Discussion et différences entre croissance directe et D/R

La croissance directe se distingue de la D/R sur plusieurs points. Premièrement, la croissance de 2 MCs se fait dans chaque cas (des NPLs de 3 MCs à 5 MCs puis de 5 MCs à 7 MCs et enfin de 7 MCs à 9 MCs) en 25-30 minutes. En effet, la barrière de nucléation à passer pour l'ajout d'une MC sur une large facette est indépendante de l'épaisseur des NPLs considérées. Ainsi, quelle que soit l'épaisseur des NPLs initiale, si la quantité de précurseurs est correctement ajustée, le temps nécessaire à la croissance d'une MC de part et d'autre des NPLs sera le même. La dissolution n'étant plus l'étape limitante, la vitesse de réaction est surtout contrôlée par la température. Deuxièmement, nous avons fait le choix d'ajouter l'acétate de cadmium avant la formation complète des nouvelles MCs. Nous avons observé qu'il était nécessaire d'attendre entre 15 et 20 minutes (voir Figure 51a, Figure 51b, Figure 51c) après l'ajout de $Cd(Ac)_2$, afin d'avoir une bonne reconstruction surfacique et de terminer la croissance des 2 nouvelles MCs.

Si nous prenons l'exemple des NPLs de CdSe 5 MCs, lors d'une D/R l'acétate est ajouté lorsque le premier pic excitonique atteint 570 nm, soit la position de NPLs de CdSe 5 MCs passivées par des chlorures. Dans ce cas, la croissance des couches est terminée et l'ajout de $Cd(Ac)_2$ permet de passiver les NPLs de carboxylates et d'inhiber la croissance. Lors d'une croissance directe, l'acétate de cadmium est à chaque fois

ajouté au cours de la croissance (voir Figure 51) sur les NPLs présentant des couches partiellement complètes. Dans le cas des NPLs de CdSe 5 MCs, nous retrouvons la transition hh-e à 555 nm, correspondant à une passivation de la surface par des carboxylates (voir Figure 51a, entre 9 minutes 30 et 25 minutes). Ce réarrangement des NPLs, afin de compléter les MCs partielles, peut s'expliquer d'un point de vue énergétique. Il est très défavorable pour une NPL de présenter en surface des creux et des arrêtes[49]. La surface cherche donc à se réorganiser. Pour cela, en maintenant la solution à la température de réaction, après l'ajout de l'acétate de cadmium, cela permet aux NPLs de combler ces zones par les monomères de CdSe. Si la quantité de chalcogénures en solution est insuffisante, une D/R peut éventuellement intervenir, sans endommager la définition des bords des NPLs (Voir Figure 51d, e et f). Sur la Figure 52 un mécanisme de la croissance directe est proposé. Par soucis de clarté, les NPLs ont été représentées sur la tranche.

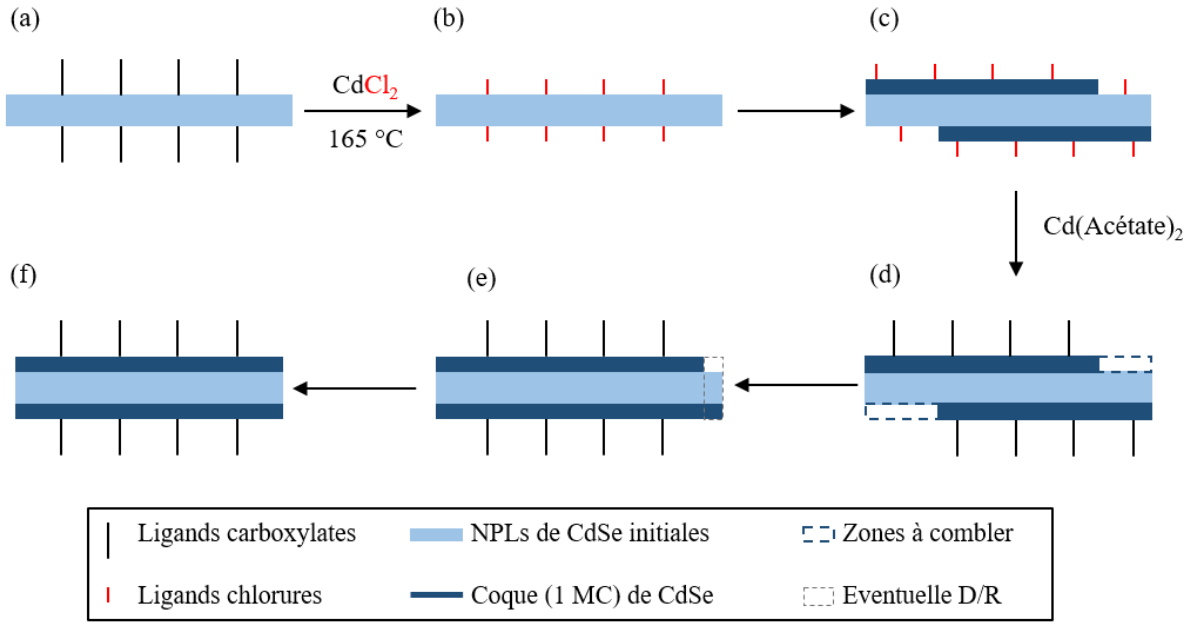


Figure 52 *:* Proposition de mécanisme pour la croissance directe sur des NPLs de CdSe 3 MCs. (a) NPLs initiales passivées par des carboxylates. (b) Injection du chlorure de cadmium à 165 °C, rapidement suivi par un échange de ligands entre carboxylates et chlorures. La surface est dite activée. L'acide oléique n'est pas représenté ici mais il costabilise l'halogénure. (c) 1 MC de CdSe cristallise de part et d'autre du cœur de CdSe. La coque recouvre ici plus de 50 % des surfaces larges. (d) *Quenching* de la réaction par l'acétate de cadmium. Les halogénures sont remplacés par les carboxylates. La croissance des coques n'est pas complète mais la présence de monomères de CdSe en solution permet d'achever les coques. Les NPLs présentent ici des marches (e) Il peut encore subsister des zones partiellement complétées. C'est à ce stade qu'il peut se produire de la D/R. Cela ne reste qu'une hypothèse. (f) NPLs finales de CdSe 5 MCs.

Afin de confirmer la non-dissolution des NPLs au cours de la croissance, nous avons étudié la croissance des NPLs de 3 MCs dans l'épaisseur par les deux synthèses proposées : D/R et Croissance Directe.

iii. Augmentation de la quantité de matériau cristallisé

Nous avons vu dans le chapitre précédent que lors d'une D/R, il y avait conservation de la matière au cours de la croissance. Dans le cas de la croissance directe, nous synthétisons des coques sans dissolution de la NPL de cœur. Nous avons donc cherché à confirmer l'augmentation de la quantité de matière cristallisée en comparant la synthèse de NPLs de CdSe 5 MCs par D/R et croissance directe. Dans chaque cas, la même quantité de NPLs de CdSe 3 MCs initiale a été utilisée.

Après avoir obtenu les NPLs de CdSe 5 MCs par D/R, celles-ci sont lavées et redispersées dans de l'ODE, avec un mélange de 25 mg de $Cd(Ac)_2$, 40 µL de TBP et 35 µL d'acide oléique. La solution est dégazée pendant 10 minutes à 70 °C. Puis les NPLs sont recuites à 225 °C pendant 30 minutes. La Figure 53a, présente le suivi en absorption de la croissance. La première étape correspond à la phase de D/R permettant d'obtenir les NPLs de CdSe 5 MCs (en niveau de gris). La seconde étape correspond au recuit (en niveau de vert). Nous observons un affinement important des pics en absorption, grâce au réarrangement des atomes de surfaces et des ligands des NPLs.

Dans le second cas, des NPLs de CdSe 5 MCs sont synthétisées par croissance directe en utilisant exactement la même quantité de NPLs de CdSe 3 MCs que dans la réaction précédente. La Figure 53b présente le suivi en absorption de cette croissance en une étape. Les NPLs finales présentent les mêmes spectres d'absorption.

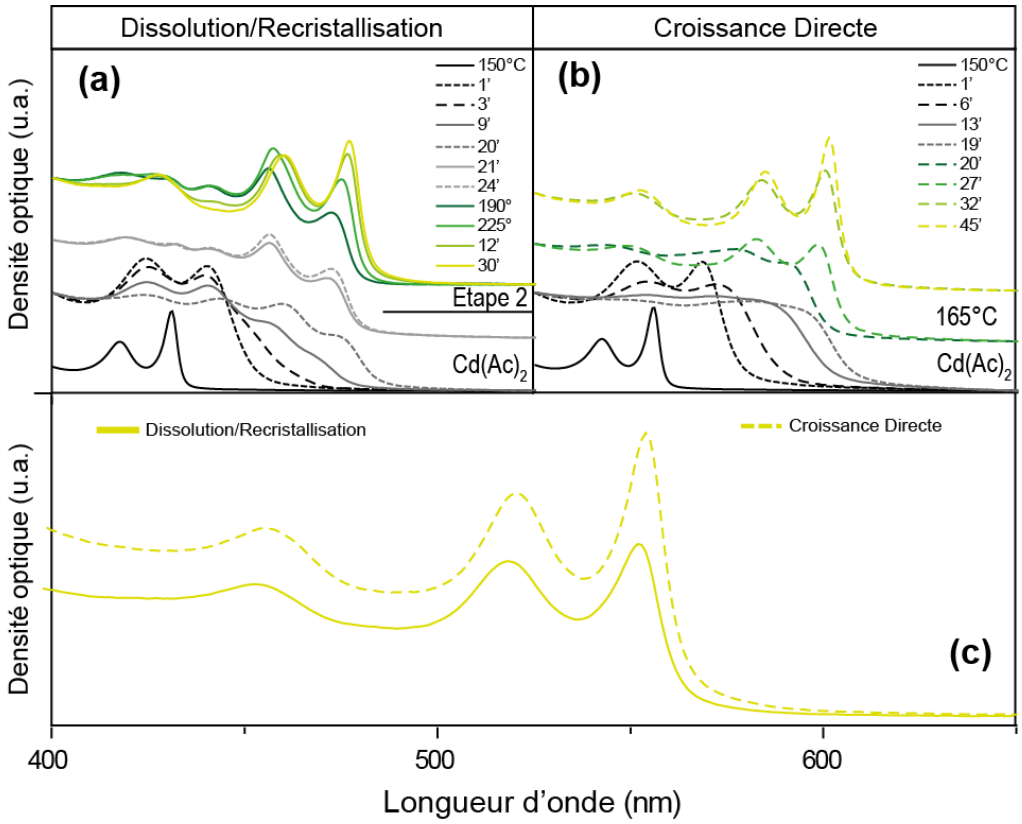


Figure 53 : (a) Obtention en 2 étapes de CdSe 5 MCs. La dissolution/recristallisation permet de synthétiser des CdSe 5 MCs. La seconde étape est un recuit sur les NPLs synthétisées et lavées. Ceci permet d'obtenir des NPLs de 5 MCs d'une meilleure cristallinité. (b) Obtention de CdSe 5 MCs à partir de 3 MCs, via une croissance directe. (c) Comparaison des 2 spectres d'absorption des CdSe 5 MCs obtenus en fin de réaction via les 2 méthodes. En trait plein méthode de D/R et pointillé méthode de croissance directe.

La quantité de matériau cristallisé est directement liée à la densité optique mesurée et nous considérons que tout le CdSe présent en suspension absorbe entre 350 et 400 nm. C'est pourquoi nous pouvons comparer les densités optiques à 400 nm. Les NPLs de CdSe 3 MCs sont composées de 7 plans atomiques et les NPLs de 5 MCs possèdent 11 plans atomiques. Dans le cas de la D/R (2 étapes), le volume total de CdSe 3 MCs réparti suivant 7 plans atomiques est redistribué sur 11 plans atomiques. En revanche, lors de la croissance directe (1 étape), 4 nouveaux plans atomiques sont cristallisés sur les 7 initiaux. Par conséquent, pour des spectres d'absorption effectués dans les mêmes conditions de dilution, le ratio en absorption devrait être en théorie de 7/11 (rapport entre les NPLs issues de la D/R sur les NPLs issues de la croissance directe). Autrement dit, il y a 36 % de CdSe en plus dans les NPLs de 5 MCs issues de la croissance directe que dans celles issues de la D/R. Sur la Figure 53c, nous avons superposé les spectres d'absorption finaux des deux synthèses, sans les normaliser et avec la même concentration en NPLs. Nous observons que pour la croissance directe, la densité optique à 400 nm est plus importante dans le cas de la croissance directe. La quantité de matériau cristallisé supplémentaire lors de la croissance directe est estimée à 33%, ce qui est cohérent avec la valeur théorique. Nous pouvons donc confirmer le fait qu'il y ait une augmentation de la quantité de matériau cristallisé lors d'une croissance directe.

Ces résultats nous permettent de valider les premières et dernières étapes d'une croissance directe. En effet, la morphologie des NPLs montre bien que la D/R est fortement inhibée par l'ajout de chalcogénures en solution et la diminution du ratio $Cd_{(s)}$:$CdCl_2$. La croissance des coques est contrôlée à la monocouche atomique près sur chaque face {001}. Dans la partie suivante, nous allons pousser l'étude spectroscopique des NPLs au cours d'une croissance directe. Pour cela, nous nous focaliserons sur les étapes intermédiaires au cours d'une croissance directe.

c. Suivi spectroscopique d'une croissance directe

Ici, nous nous intéressons aux NPLs intermédiaires, d'une épaisseur entre 3 MCs et 5 MCs. Ces NPLs sont caractérisées par spectroscopie d'absorption, d'émission et d'excitation. Les conditions expérimentales sont identiques à ce qui a été présenté dans la partie 1. Le suivi en absorption n'est pas discuté ici car les tendances observées sont les mêmes que précédemment (voir Figure 51). Une attention particulière sera portée sur le suivi en émission et en excitation des différents prélèvements pendant la croissance.

En émission, avant l'injection du TBP:$CdCl_2$ avec la TOPSe, quand les NPLs sont passivées par des carboxylates, le pic d'émission à 467 nm est fin et ne présente pas de décalage de Stokes avec les premiers pics excitoniques (voir Figure 54a). 2 minutes après avoir injecté les précurseurs, nous observons un décalage d'environ 40 nm du pic d'émission (515 nm) par rapport à l'absorption (475 nm). Ce pic est aussi fortement élargi, ce qui est attendu lorsque des inhomogénéités apparaissent suivant l'épaisseur des NPLs, même à l'échelle du plan atomique. Une émission venant de pièges profonds est exclue car la largeur du pic reste raisonnable. Après 2 minutes de réaction, le seul pic d'émission continue à se décaler, mais beaucoup plus modérément, jusqu'à se stabiliser autour de 555 nm après l'ajout de l'acétate de cadmium à 9 minutes 30. Au moment du « *quenching* » (*i.e* à 9 minutes 30), le spectre d'absorption présente 4 pics excitoniques: à 430, 470, 510 et 540 nm. Ces pics correspondent respectivement, à la transition trou léger-électron des NPLs de CdSe 3 MCs, un mélange des transitions trou lourd-électron des 3 MCs et trou léger-électron des 4 MCs, un mélange des transitions trou lourd-électron des 4 MCs et trou léger-électron des 5 MCs et finalement la transition trou lourd-électron des NPLs de CdSe 5 MCs. Ici, la question que l'on peut se poser est : Est-ce que ces différents pics proviennent de NPLs d'épaisseurs différentes ou si la même NPL présente différentes épaisseurs ? C'est ce que nous avons cherché à vérifier avec la spectroscopie d'excitation (voir Figure 54a spectre en trait plein et noir). Les spectres d'excitation, centrés au maximum de l'absorption, se superposent avec les spectres d'absorption. Par conséquent, le pic d'émission observé viendrait de NPLs en solution présentant des marches. Ce pic d'émission est en résonnance avec la transition de plus faible énergie des

NPLs. Ceci nous pousse à croire que l'exciton, avant de se recombiner, se localise dans les zones les moins confinées, soit les plus épaisses (voir Figure 54b et Figure 54c).

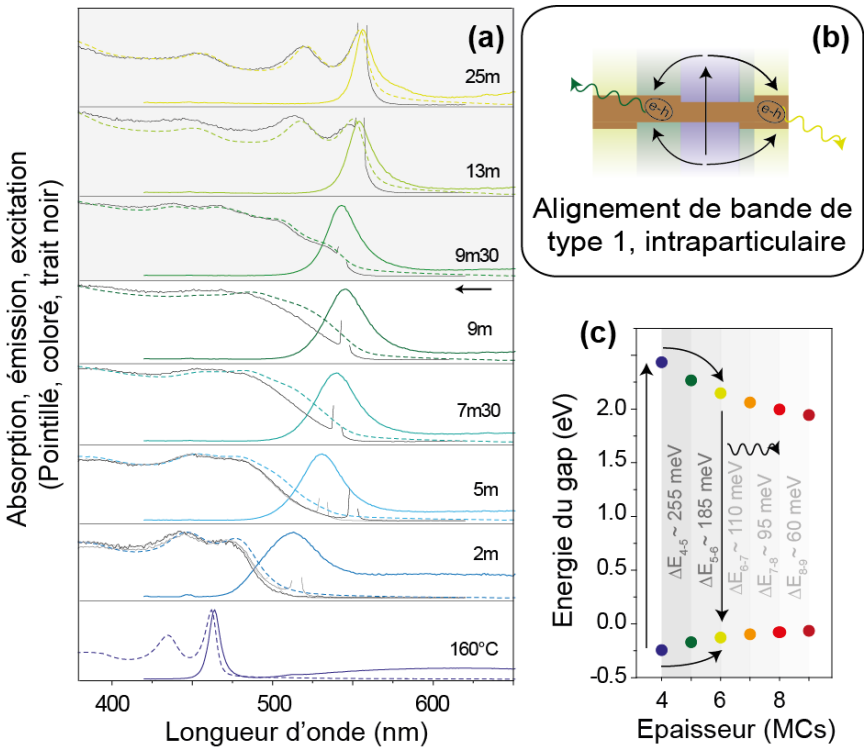


Figure 54 *:* (a) Absorption, émission et excitation d'échantillons de NPLs de CdSe 3 MCs durant une croissance à 5 MCs. (b) Représentation d'une NPL à marches, avec un alignement de type induit par le confinement. L'exciton se recombine favorablement dans les zones les plus épaisses. (c) Energie de gap des NPLs de CdSe d'épaisseurs variables. Valeurs issues de Dufour *et al.*[61].

Nous avons donc réussi à mettre en évidence la présence de NPLs à marches durant la croissance. Ces homostructures présentent au sein de la même NPL des zones d'épaisseurs variables. L'exciton se recombine préférentiellement dans les zones les plus épaisses. Finalement, à l'instar des hétérostructures de type cœur/coque ou cœur/couronne; où la juxtaposition de deux semiconducteurs différents permet de moduler l'alignement de bande et le comportement de l'exciton; la variation de l'épaisseur sur une même NPL permet de configurer l'alignement de bande par le confinement. Ce résultat original est le cœur de la prochaine partie.

En ajoutant conjointement un chalcogénure avec l'halogénure de cadmium, nous nous sommes affranchis de l'étape de dissolution. Ceci nous a permis de développer la croissance directe. Les propriétés optiques sont équivalentes aux NPLs obtenues par D/R mais ont l'avantage de présenter une meilleure définition sur les bords.

II. Homostructure et alignement de bande de type 1 induit par le confinement

Cette partie se focalise sur ces homostructures originales présentant un alignement de bande de type 1 induit par le confinement. Une brève partie est consacrée à la synthèse de NPLs avec des marches et une deuxième à l'étude spectroscopique détaillée.

a. Synthèse de NPLs de CdSe à marches

Cette étude nécessite de synthétiser intentionnellement des NPLs à marches. Deux échantillons de NPLs ont été utilisés : des CdSe 3 MCs avec marches et des CdSe 6 MCs avec marches. A chaque fois, nous avons repris un protocole de croissance (respectivement de 3 MCs à 5 MCs et de 6 MCs à 8 MCs) que nous avons adapté. Nous ajoutons, à 160 °C, deux fois moins de TBP:$CdCl_2$ et TOPSe ce qui permet d'avoir un meilleur contrôle de la nucléation. L'acétate de cadmium est ajouté plus tôt et la solution est rapidement refroidie afin d'éviter un réarrangement intraparticulaire. En absorption (voir Figure 55a les traits en pointillés), les NPLs de CdSe 3 MCs à marches présentent les signatures spectrales supplémentaires de NPLs de CdSe de 4 MCs et 5 MCs à 510 nm et 555 nm (transition hh-e). De la même manière (voir Figure 55b), les NPLs de CdSe 6 MCs à marches présentent des transitions supplémentaires à 605 nm et 630 nm, attribuées à la présence de zone de 7 MCs et 8 MCs. Les images de MET permettent de confirmer la conservation de la bidimensionnalité des NPLs.

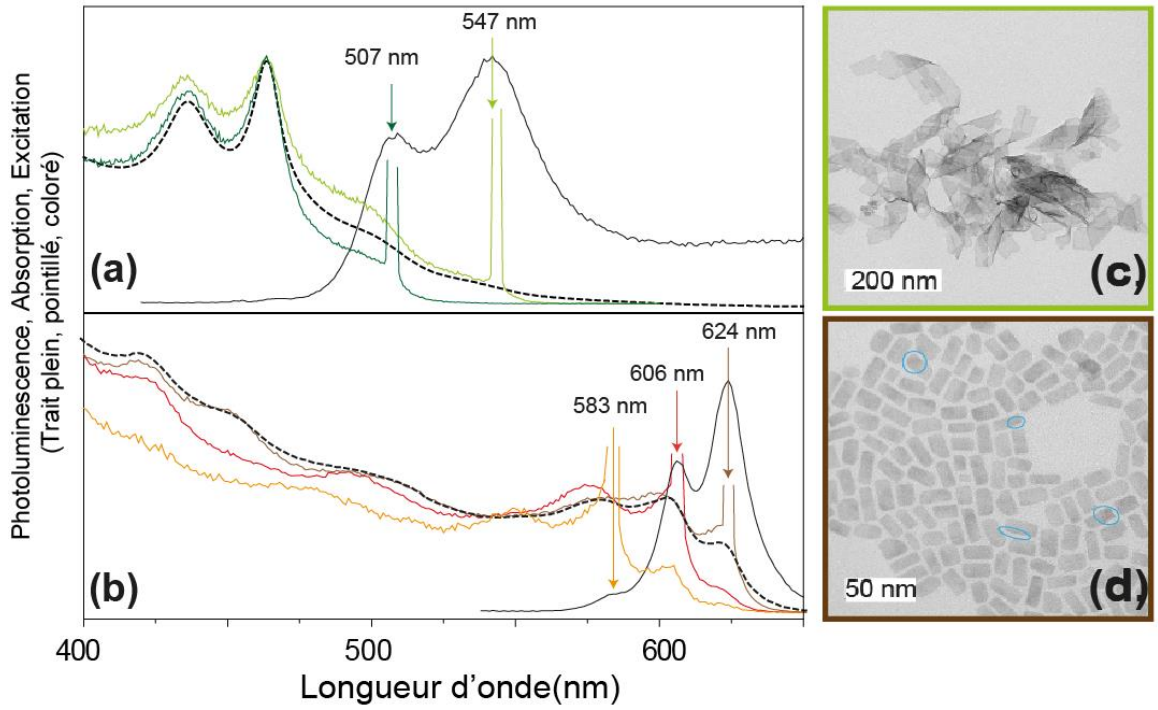


Figure 55 *:* Absorption, émission et excitation des NPLs de CdSe (a) 3 MCs avec marches de 4 MCs et 5 MCs et (b) 6 MCs avec marches de 7 MCs et 8 MCs. (c) et (d) images TEM respectives, après ajout de l'acétate de Cadmium et lavage.

L'étude spectroscopique s'est focalisées sur ces deux matériaux en exploitant les spectres d'émission, d'excitation et d'absorption. Les mesures de temps de vie de fluorescence nous ont aussi apporté des pistes de réflexion supplémentaires. Ces points font partis de la discussion dans la partie suivante.

b. Identification d'un alignement de bande de type I induit par le confinement

En émission (Traits pleins sur les Figure 55a et Figure 55b), nous observons plusieurs pics de photoluminescence. Dans le cas des NPLs de CdSe 3 MCs à marches, les pics en émission centrés à 507 nm et 547 nm sont décalés par rapport à l'absorption des NPLs de CdSe 3 MCs. Ces pics proviennent de la recombinaison de l'exciton dans des zones de 4 MCs et 5 MCs d'épaisseur. En termes d'intensité de PL, le pic le plus intense émerge de la recombinaison de l'exciton dans la zone la plus épaisse de la NPL (soit vers 555 nm, transition hh-e des NPLs de 5 MCs). Tandis que le second pic de PL, légèrement moins intense, peut être attribué à des zones de 4 MCs, vers 510 nm. La présence de deux pics en émission permet aussi de mettre en avant un autre point. L'intensité du pic d'émission des zones de 5 MCs est la plus importante, alors qu'en absorption elle est la moins intense. Ceci confirme que dès qu'une zone peu étendue et épaisse apparaît sur la NPL, la probabilité que l'exciton se localise dans cette zone est la plus grande. Ces îlots étant très petits, des effets de confinement 2D ou 3D peuvent intervenir et expliquer de légers décalages par rapport à nos références. Par exemple, le pic d'émission des NPLs de CdSe 5 MCs se trouve à 560 nm alors qu'ici il est observé à 547 nm (voir Figure 55a). Les différents spectres d'excitation centrés sur les deux pics d'émission, se superposent à chaque fois au spectre d'absorption. Encore une fois, ces phénomènes se produisent donc bien au sein d'une même NPL.

Dans le cas des NPLs de CdSe 6 MCs à marches, les mêmes résultats sont obtenus. Trois pics d'émission d'intensités variables sont observés. Les zones de 8 MCs présentent le pic d'émission le plus intense. A nouveau, la mesure en excitation confirme la présence d'épaisseurs différentes au sein de la même NPL. Les images de microscopie électronique à transmission confirment la conservation de la morphologie 2D des NPLs (voir Figure 55c et Figure 55d), où des zones plus contrastées sur les bords se distinguent (voir Figure 55d et les cercles en bleu). Nous les attribuons à des surépaisseurs. Il est difficile cependant d'affirmer que toutes les NPLs présentent des marches.

Nous avons montré que le confinement induit, dans ces homostructures de CdSe, un alignement de bande de type I, où l'exciton se recombine principalement dans les zones de largeur de bande interdite la plus faible (*i.e* zones plus épaisses donc confinement plus faible). Par la suite, nous avons mesuré le temps de vie de fluorescence dans les NPLs à marches.

En théorie, plus les NPLs sont fines, plus le temps de vie de fluorescence est court[34]. En effet, plus le confinement est important, plus l'exciton se recombine rapidement[34]. Ici, nous avons mesuré les temps de vie de fluorescence des émissions dans les NPLs de CdSe de 3 MCs à marches et NPLs de 6 MCs à marches. Dans chaque cas, un laser pulsé à 375 nm avec un pulse toutes les 500 ns a été utilisé, puis le declin de fluorescence est analysé. Dans le cas des NPLs de CdSe 3 MCs à marches (respectivement 6 MCs), les transitions à 463 nm soit CdSe 3 MCs, 507 nm soit CdSe 4 MCs et 547 nm soit CdSe 5 MCs (respectivement, à 583 nm soit CdSe 6 MCs, 606 nm soit CdSe 7 MCs et 624 nm soit CdSe 8 MCs) sont étudiées. Tous les déclins de fluorescence obtenus présentent plusieurs temps de vie (voir Figure 56a et Figure 56b).

L'interprétation physique de l'ensemble n'est pas triviale. Il en ressort que dans tous les cas il y a un déclin de fluorescence long et que plus l'émission est rouge (*i.e* confinement faible) plus le temps de vie est long.

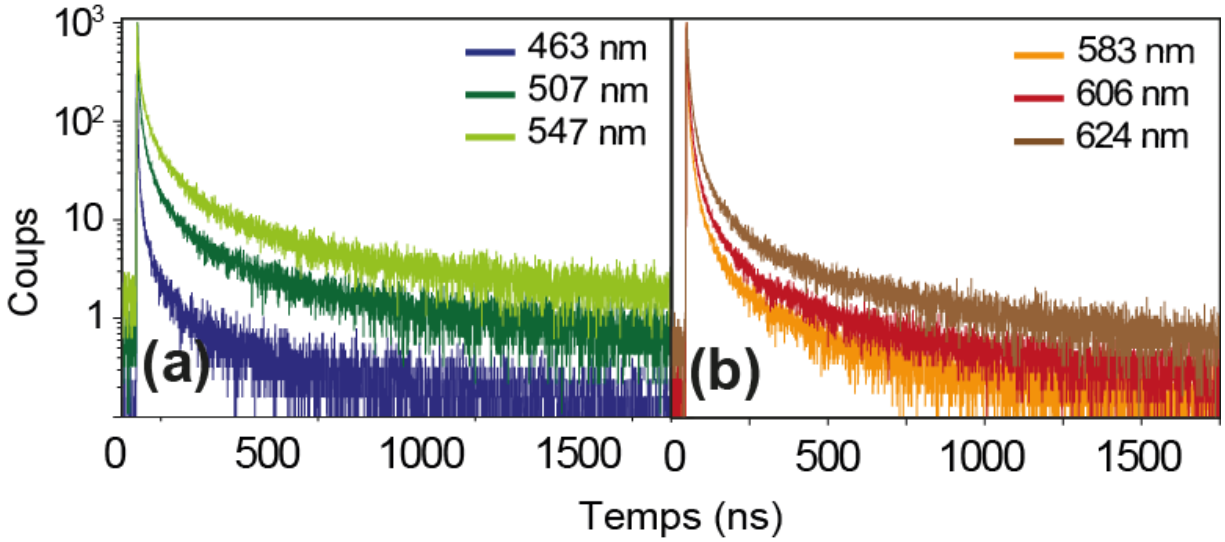


Figure 56 *:* Mesure de temps de vie de fluorescence à différentes longueurs sur les NPLs de CdSe (a) 3 MCs avec marches et (b) 6 MCs avec marches. Pour (a) les longueurs d'onde d'intérêt sont celles du premier pic excitonique des 3 MCs, 4 MCs et 5 MCs. Pour (b) des 6 MCs, 7 MCs et 8 MCs.

Cette observation peut avoir de nombreuses explications. L'intensité d'émission des pics les plus bleus est aussi plus faible donc le taux de désexcitation non radiatif peut être plus grand dans les NPLs les plus fines. Lors de la diffusion de l'exciton vers les zones les plus épaisses, les défauts peuvent piéger les porteurs de charge et diminuer le taux d'émission radiatif. Une autre explication peut être apportée par les dimensions latérales des marches en surface. Lorsque les îlots présentent de faibles dimensions latérales, localement ces zones peuvent être assimilées à des petites particules dans les NPLs. Dans ces zones, l'exciton sera partiellement confiné par les autres dimensions et le temps de vie de fluorescence sera donc plus long[22].

Finalement, nous avons synthétisé des homostructures originales présentant des zones d'épaisseurs différentes et donc de confinement différent. Ces disparités en niveau de confinement au sein de la même NPL, sont comparables à celles obtenues avec des hétérostructures de semiconducteurs de type I.

Nous avons démontré la croissance directe de coque de CdSe sur des NPLs de CdSe. Les NPLs obtenues sont monodisperses en épaisseur et présentent des facettes définies même sur les côtés. En interrompant la synthèse avant la croissance complète d'une couche de CdSe, nous synthétisons des homostructures avec marches, dans lesquelles l'exciton se recombine préférentiellement.

III. Versatilité de la croissance directe

Ici, nous allons voir que la croissance directe ouvre de nouvelles voies de synthèses d'Homo- et Hétérostructure de type cœur/coque en contrôlant parfaitement l'épaisseur de la coque. Cette technique semble aussi plus robuste par rapport à d'autres méthodes reportées. Par exemple, en comparaison avec la technique de c-ALD, les précurseurs utilisés durant la croissance directe, sont plus stables, moins sensibles à l'air et ne nécessitent pas une utilisation en boîte à gant.

Dans cette partie, nous allons montrer la croissance directe de coques de CdTe sur des NPLs de CdTe 3 MCs. A ce jour, aucun article n'a reporté la croissance de coque de CdTe, que ce soit à haute température ou par c-ALD. Les précurseurs de Te étant très facilement oxydables même en boîte à gants, sous peu que le niveau d'oxygène soit un peu élevé. Puis, nous verrons les synthèses d'hétérostructures par croissance directe avec la formation de coques de ZnSe et CdTe, sur CdSe.

a. Homostructure de CdTe/CdTe

Faire croître des NPLs de CdTe épaisses permettrait de décaler les propriétés optiques vers l'infrarouge. Ainsi, nous avons appliqué la croissance directe à des homostructures CdTe/CdTe. Ici, la croissance directe se fait aux alentours de 175 °C. A cette température, 40 µL d'une solution de $CdBr_2$/TBP à 0,5 M est ajoutée ainsi que 40 µL d'une solution de TOPTe à 0,5 M. En comparaison avec CdSe, nous ajoutons deux fois plus d'halogénure de cadmium et de chalcogénes par rapport à la quantité de cadmium de surface. Les NPLs de CdTe sont beaucoup plus sensibles à la chaleur, ainsi en augmentant les quantités de précurseurs et en les injectant à TA, ceci permet un meilleur contrôle de la croissance, en ajustant la température au cours de la réaction. De plus, le chlorure de cadmium est remplacé par le bromure de cadmium qui diminue la réactivité de la surface. En effet, les NPLs de CdTe sont trop endommagés avec le $CdCl_2$. La cinétique de croissance est suivie par spectroscopie d'absorption comme présenté sur la Figure 57a.

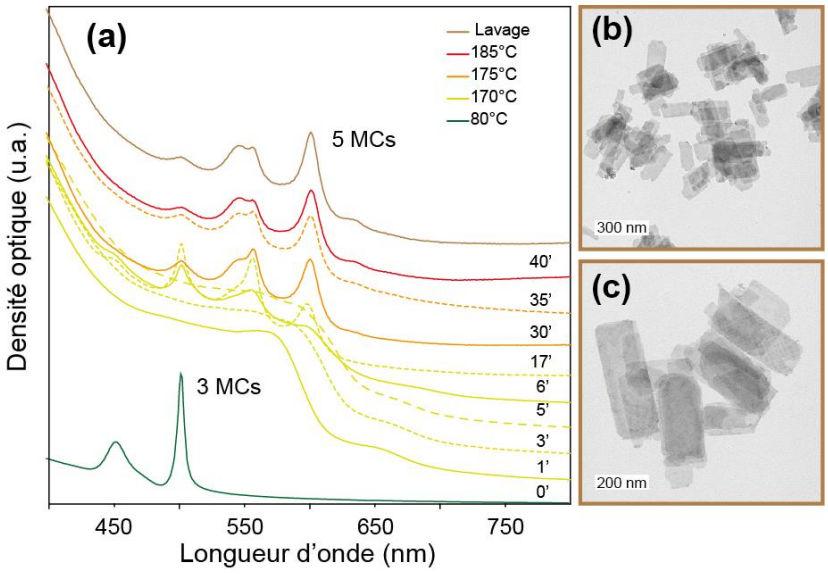


Figure 57 *:* (a) Suivi cinétique par absorption de la croissance directe d'une monocouche de CdTe de part et d'autre de NPLs de CdTe 3 MCs. Après 40 minutes, la population principale est celle des 5 MCs mais son isolation n'est pas parfaite. (b) et (c) images MET des NPLs finales. Elles sont très peu dégradées avec des bords bien définis. La dissolution est inhibée.

Lorsque le premier pic excitonique atteint 585 nm, l'acétate de cadmium est ajouté afin d'induire un échange de ligands et de compléter la croissance des couches entamées. Après 30 minutes, le pic principal en absorption correspond à la transition trou lourd-électron des NPLs de CdTe 5 MCs à 601 nm. La transition trou léger-électron est centrée à 545 nm. Cependant, des NPLs de 4 MCs sont aussi présentes avec un premier pic excitonique à 555 nm et un second à 502 nm. L'intensité de ces 2 pics diminue au cours du temps (de 30 à 40 minutes), au dépend de populations plus épaisses mais il est difficile d'isoler complétement les NPLs de CdTe 5 MCs. En revanche, il est clair que la croissance fonctionne sur les CdTe qui conservent des bords bien définis (voir Figure 57a et Figure 57b).

b. Hétérostructures CdSe/CdTe et CdSe/ZnSe

En changeant la nature du chalcogénure ou du métal introduit, nous allons voir qu'il est possible de synthétiser des hétérostructures cœur/coque par croissance directe, comme CdSe/CdTe et CdSe/ZnSe. Concernant la croissance de CdSe/CdTe, les NPLs de cœur de CdSe 3 MCs ainsi que l'acide oléique, les précurseurs de $CdCl_2$/TBP et de TOPTe sont mis dans un ballon à dégazer pendant 10 minutes, à température ambiante. Puis, la température est fixée à 165 °C. Dès 130 °C, nous observons un décalage des pics excitoniques vers le rouge, dû au changement de ligands. La réaction se poursuit et de l'acétate de cadmium est ajouté après 11 minutes (voir Figure 58a). Après 5 minutes de réorganisation surfacique, les NPLs sont isolées par précipitation sélective. Nous pouvons mettre en parallèle nos travaux avec ceux de Silvia Pedetti qui lors de sa thèse au LPEM, a synthétisé des NPLs cœur/coque inverses de CdTe/nCdSe (n de 1 à 4) par c-ALD, présentant un alignement de bande de type II[111]. Le trou est localisé dans CdTe et l'électron dans CdSe. La croissance d'une couche de CdSe de part et d'autre des NPLs de cœur de CdTe 3 MCs montre un décalage vers le rouge (première transition excitonique vers 620 nm) du spectre d'absorption avec un élargissement important des pics excitoniques. Dans notre cas, la croissance d'une coque de CdTe sur un cœur de CdSe décale aussi les pics d'absorption vers le rouge (voir Figure 58a). Ici, le trou est localisé dans la coque (CdTe) tandis que l'électron est localisé dans le cœur (CdSe) et nous observons en absorption une transition indirecte à l'interface des deux semiconducteurs. Ce qui explique l'obtention de pics aussi larges.

Les images MET confirment la conservation de la bidimensionnalité des hétérostructures (voir Figure 58b). Nous avons aussi cherché à analyser la composition de ces NPLs par EDX. En théorie, sur un total de 11 plans atomiques, 6 plans correspondent à des plans de cadmium (55 %), 3 plans à des plans de sélénium (27 %) et 2 plans à du tellurium (18 %). Les ratios mesurés (voir Figure 58c) sont assez proches des valeurs théoriques et nous permettent de confirmer la synthèse d'une coque de CdTe de part et d'autre des NPLs de cœur de CdSe 3 MCs.

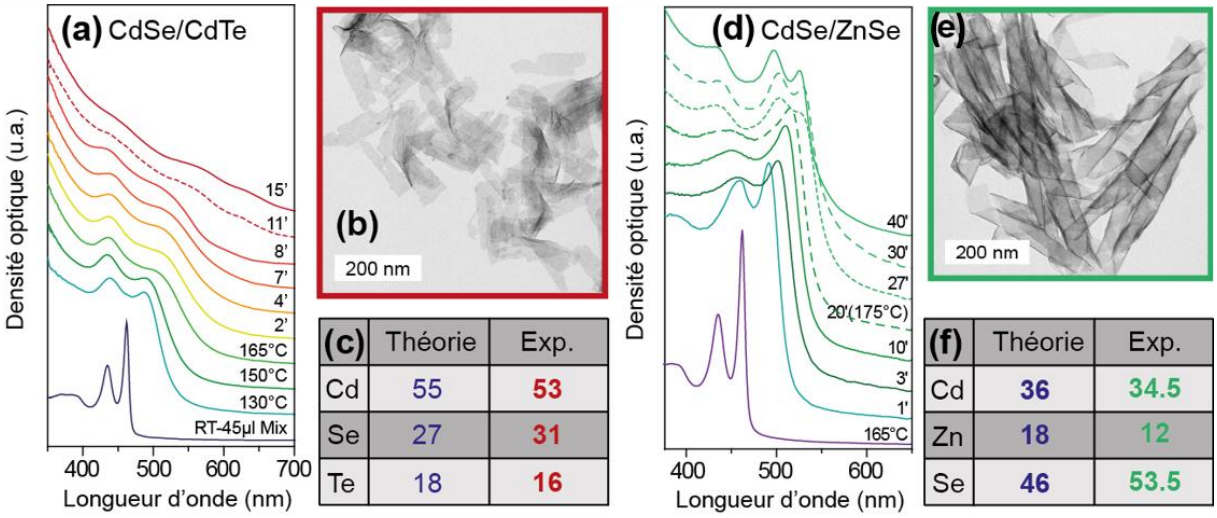


Figure 58 *:* Suivi cinétique de la réaction par absorption de la croissance de (a) CdTe et (d) ZnSe, sur des NPLs de cœur de CdSe. (b) et (d) représentent les images MET des hétérostructures obtenues. La dimension 2D est conservée dans les 2 cas. Les contraintes apportées par les ligands carboxylates sur la couche de Zinc tendent à enrouler les NPLs de CdSe/ZnSe. (c) et (f) récapitulent les ratios atomiques théoriques et mesurés des cœurs de CdSe 3 MCs, avec une couche de part et d'autre de CdTe et ZnSe respectivement.

Concernant les autres semiconducteurs, Rossinelli *et al.*[112] ont reporté en 2019, la croissance non contrôlée de coque de ZnSe sur CdSe, à haute température (260-300 °C). Ici, grâce à la croissance directe, nous avons pu synthétiser de manière contrôlée et à température plus modérée, une couche de ZnSe de part et d'autre d'un cœur de NPLs de Cde 3 MCs. Celle-ci se fait à 175 °C et avec un précurseur de TBP:$ZnCl_2$ et TOPSe. La réaction de croissance est à nouveau stoppée par l'ajout d'un précurseur d'acétate de zinc ($ZnAc_2$). Cette fois-ci l'alignement de bande entre les deux semiconducteurs et de type I. Les porteurs de charge sont confinés dans le matériau de cœur. Les pics excitoniques sont plus fins (voir Figure 58d) avec des transitions hh-e et lh-e à 530 nm et 500 nm. Les images au MET montrent des NPLs enroulées (voir Figure 58e) tout en conservant la dimension 2D. Ceci est causé par les contraintes apportées par les ligands carboxylates sur les couches de ZnSe. Cependant, en analyse élémentaire, nous observons un déficit en Zinc (Figure 58f). En théorie, sur 11 plans atomiques, 5 correspondent au sélénium (46 %), 4 plans correspondent au cadmium (36 %) avec 2 plans extérieurs de zinc (18 %). Lorsque ces ratios sont comparés aux valeurs mesurées en EDX (voir Figure 58f), en plus du déficit en zinc, il y a un excès en sélénium. Les couches de zinc sont donc potentiellement incomplètes. Les atomes de zinc ne sont pas remplacés par le cadmium étant donné que les ratios de cadmium sont même légèrement inférieurs à la valeur théorique. Ainsi, il se peut que les défauts en surface soient assez nombreux.

La croissance directe permet non seulement de synthétiser des homostructures comme CdSe ou plus sensibles comme CdTe mais aussi des hétérostructures, non atteignable par D/R. Ainsi, il a été possible de synthétiser des hétérostructures cœur/coque comme CdSe/CdTe ou CdSe/ZnSe.

Conclusion

Au cours de la croissance directe, nous nous sommes affranchis de l'étape limitante de dissolution par l'ajout d'un chalcogénure en parallèle à l'halogénure. Nous avons obtenu des NPLs plus épaisses de CdSe jusqu'à 9 MCs. Sans dissolution, les NPLs sont bien mieux définies en termes de morphologie. Les facettes sont aussi mieux définies et les pièges de surfaces sont réduits.

Nous avons aussi observé que lors des croissances d'homostructures, la recombinaison de l'exciton se fait surtout dans les zones les plus épaisses de la NPL. Les spectres d'absorption présentent les signatures de NPLs d'épaisseurs variables alors que l'émission provient des populations les plus épaisses. Ceci a mis une évidence la possibilité d'homostructure avec un alignement de bande de type I induit par le confinement. C'est le premier exemple de ce type de matériau, libre de toutes contraintes structurales.

La croissance directe ouvre aussi des alternatives intéressantes de croissance d'hétérostructures cœur/coque. La première synthèse d'une coque de CdTe sur des NPLs de CdSe et CdTe a été démontrée. Elle est élargie à d'autres chalcogénures de zinc, dont la croissance ne semble pas complète, pour le moment. Il serait intéressant de consentir un effort sur ce point.

Chapitre 4 Influence de la pression et de la température sur le confinement des Nanocristaux de HgTe

Article en lien avec le chapitre

The Strong Confinement Regime in HgTe Two-Dimensional Nanoplatelets

Nicolas Moghaddam, Charlie Gréboval, Junling Qu, Audrey Chu, Prachi Rastogi, Clément Livache, Adrien Khalili, Xiang Zhen Xu, Benoit Baptiste, Stefan Klotz, Guy Fishman, Francesco Capitani, Sandrine Ithurria, Sébastien Sauvage, and Emmanuel Lhuillier.

The Journal of Physical Chemistry C **2020** *124* (42), 23460-23468

Impact of dimensionality and confinement on the electronic properties of mercury chalcogenide nanocrystals

Charlie Gréboval, Eva Izquierdo, Clément Livache, Bertille Martinez, Marion Dufour, Nicolas Goubet, Nicolas Moghaddam, Junling Qu, Audrey Chu, Julien Ramade, Hervé Aubin, Hervé Cruguel, Mathieu Silly, Emmanuel Lhuillier and Sandrine Ithurria.

Nanoscale **2019** 11, 3905–3915

Introduction **123**

I. Motivations et mise en contexte **125**

II. QDs et NPLs de HgTe à température et pression standards **127**
- **a. Progression de la chimie des NCs à base de mercure** 127
- **b. Synthèse et propriétés optiques des NCs d'intérêt** 129
- **c. HgTe NPLs et QDs : De fort à faible confinement** 130

III. Influence de la pression et de la température sur les QDs et NPLs de HgTe **131**
- **a. Influence de la température** 131
- **b. Influence de la pression à différentes températures** 133

IV. Propriétés de HgTe et modélisation de la structure de bande **137**
- **a. HgTe un matériau particulier et prometteur** 137
- **b. Utilisation du modèle k.p** 139
- **c. Modèle à 3+1 bandes** 139

Conclusion **146**

Introduction

Les NPLs à base de mercure permettent de pousser les propriétés optiques des NPLs vers l'infrarouge[113]. Ces matériaux sont obtenus à partir des NPLs de CdSe ou CdTe 3 MCs par échange cationique entre le cadmium et le mercure. Il est également possible de contrôler la chimie de surface des NPLs de HgE (E = Se, Te), afin de modifier le confinement quantique et donc les propriétés optiques. Dans le cas de HgTe, les NPLs permettent d'étudier un régime de confinement fort, avec une largeur de bande interdite allant jusqu'à 1,5 eV ; en complément des QDs de HgTe, dont la gamme de confinement s'étend de 0,2 à 1,2 eV en largeur de bande interdite. Les NPLs représentent donc la forme la plus confinée de HgTe et apportent un effet de dimensionnalité.

Dans ce chapitre, nous allons voir que cette continuité de largeur de bande interdite des NPLs aux QDs de HgTe, nous a permis d'étudier l'influence de la température et de la pression sur les transitions énergétiques de différents échantillons de confinement quantique variable. Nous verrons, tout particulièrement, l'influence du régime de confinement fort des NPLs sur ces transitions. Dans un premier temps, les motivations de cette étude en pression et température sur les NPLs de HgTe seront explicitées. Puis, les synthèses utilisées pour les NCs (QDs et NPLs) seront présentées ainsi que leurs propriétés optiques. Une dernière partie sera consacrée aux différentes mesures dans le cadre de plusieurs collaborations :

- Les mesures de la variation de largeur de bande interdite des NPLs et QDs de HgTe en fonction de la température ont été effectuées à l'INSP dans le groupe OCN d'Emmanuel Lhuillier en collaboration avec le LPEM. Les synthèses des QDs de HgTe ont été effectuées par Charlie Gréboval de l'INSP (OCN).
- Les mesures de diffraction aux rayons X en pression et à température ambiante des NPLs de HgTe, ont été effectuées à l'IMPMC avec Benoit Baptiste et Stefan Klotz en collaboration avec l'INSP.
- Les mesures de la variation de largeur de bande interdite des NPLs et QDs de HgTe en fonction de la pression et de la température ont été effectuées au Synchrotron SOLEIL sur la ligne SMIS, par l'INSP et le LPEM en collaboration avec Francesco Capitani.
- Les résultats expérimentaux ont été comparés aux simulations, issues du modèle k.p multi bandes, développées par Sébastien Sauvage (C2N) et Guy Fishman (C2N – Kadope).

Ce dernier point a permis la simulation du diagramme E(k) des NCs de HgTe. Celle-ci s'est faite sur une large gamme de vecteurs d'ondes ce qui permet de modéliser différents régimes de confinement de HgTe. La complexité de ces modèles est fonction du nombre de bande simulé. Nous nous focaliserons sur un modèle dit à « 3+1 » bandes, en portant un intérêt particulier sur les 2 premières bandes de conduction. Le comportement de ces bandes en fonction de la température et de la pression sera étudié et nous verrons que les résultats expérimentaux et les simulations convergent vers les mêmes tendances. Finalement, les interactions entre les bandes selon la pression et la température appliquées, nous ont permis d'expliciter l'influence du régime de confinement fort sur les propriétés optiques de ces matériaux.

I. Motivations et mise en contexte

Les dispositifs de détection requièrent des matériaux de haute sensibilité spectrale. Dans le domaine infrarouge, les chalcogénures de mercure[71] et de plomb[114] 2D sont les semiconducteurs les plus prometteurs, de par leur finesse spectrale. C'est particulièrement le cas pour HgTe, où l'absence de gap et le grand rayon de Bohr de 40 nm (en comparaison avec les 7,5 nm de CdTe) font qu'il est possible d'explorer une large gamme spectrale, du visible[115,116] (fort confinement) au térahertz[116] (faible confinement). Ces matériaux étant soumis au régime de confinement, la largeur de bande interdite est modulable en modifiant uniquement la taille des particules. Ceci implique de travailler sur une grande variété de tailles: des plus fines (environ 1 nm d'épaisseur) pour les NPLs de HgTe, jusqu'à des QDs de l'ordre du micromètre.

Les propriétés électroniques des NCs de HgTe 0D ont été étudiées par spectroscopie infrarouge pour déterminer la section efficace d'absorption[117] ou la structure fine de l'exciton[118,119]. De plus, la méthode des liaisons fortes[120,121] et le formalisme k.p[118] ont permis de modéliser la structure électronique des QDs de faible confinement (*i.e* QDs larges). Il reste cependant, davantage d'efforts à mener sur la forme la plus confinée de HgTe : les NPLs.

Les hétérostructures colloïdales à base de HgTe (comme les cœurs/coque de HgTe/nCdS[70] n = 1, 2 ou 3) permettent de décaler les propriétés optiques des NPLs vers les grandes longueurs d'onde (premier pic excitonique à 1575 nm avec 3 couches de CdS). La croissance d'une telle hétérostructure n'est pas sans soulever de multiples questions quant à l'origine des propriétés optiques. La croissance par c-ALD d'une coque de CdS sur un cœur de HgTe induit une très forte pression sur le cœur à cause de la différence de paramètre de maille entre les deux matériaux (> 10 %)[70]. Le spectre optique obtenu combine donc des effets de délocalisation de charge vers la coque ainsi que des décalages induits par la pression. Une étude fondamentale sur l'influence de la pression permettrait donc de découpler ces deux effets. De plus, les dispositifs infrarouges fonctionnent le plus souvent à basse température pour réduire l'activation thermique des porteurs de charges. En plus de la pression, il serait donc pertinent d'explorer tout le diagramme de phase électronique de ce matériau en fonction du confinement, de la température et de la pression. Cette étude est l'objet de ce chapitre.

II. QDs et NPLs de HgTe à température et pression standards

a. Progression de la chimie des NCs à base de mercure

i. Quantum dots de HgTe

Les premières synthèses de NCs de HgTe[113] ont été réalisées par Mullenborn *et al.* en 1993[122]. En mélangeant des halogénures de mercure et un précurseur de tellurium (Tellurure de sodium dans le méthanol), ils ont synthétisé des NCs sphériques de HgTe entre 1 et 100 nm de diamètre. Par la suite, d'autres synthèses, toujours dans des solvants polaires, ont été développées : Dans l'eau[123,124], le DMSO[125] et le DMF[126]. Inspiré des travaux de Murray *et al.* sur les premières synthèses en milieux organiques de QDs de CdSe, (injection à chaud des précurseurs et usage de phosphine comme ligands), Green *et al.*[127] ont développé des synthèses de HgTe à 70 °C. Ils ont utilisé un mélange de sels de mercure et de tellurium complexés par des phosphines à chaines longues (TOP) afin de synthétiser des QDs de HgTe jusqu'à 17 nm de diamètre. La polydispersité de ces synthèses ne permettait pas d'observer des transitions excitoniques définies mais l'utilisation de la phosphine et de l'amine lors des synthèses, ont été retenue. En modifiant le précurseur de mercure par de l'acétate de mercure, Piepenborck *et al.*[44] ont pu obtenir une distribution plus fine en taille des QDs (entre 3 et 4 nm), avec l'apparition d'un épaulement en absorption entre 1200 et 1600 nm. En 2006, Kovalenko *et al.*[128] ont réussi à synthétiser des QDs de HgTe de 3 µm, mais c'est en 2011 que Keuleyan *et al.*[129] ont mis en place la première synthèse de QDs de HgTe, dans l'oleylamine, optiquement actif jusqu'à 5 µm. Ces QDs présentent des excitons définis en énergie, dans une gamme spectrale très intéressante pour des applications de type imagerie thermique.

ii. NPLs de HgTe

La perspective de combiner la longueur d'onde de coupure des NPLs avec la gamme spectrale du mercure est d'un intérêt majeur. En 2016, au LPEM, Izquierdo *et al.*[71] ont synthétisés les premières NPLs de chalcogénures de mercure, HgSe 3 MCs et HgTe 3 MCs. Ici, nous nous focaliserons sur les NPLs de HgTe 3 MCs. Elles ont été obtenues par échange cationique en solution entre des NPLs de chalcogénures de cadmium et un précurseur de mercure. Les NPLs de CdTe 3 MCs sont dispersées dans un solvant apolaire (hexane, toluène) et un précurseur de mercure est ajouté, préalablement dissout dans une amine comme l'oleylamine (OLAm). Dans ce cas, l'oleylamine permet également de passiver la surface des NPLs de HgTe et d'assurer la stabilité colloïdale de la dispersion. De manière générale, deux atomes de mercure sont ajoutés par atome de cadmium et la réaction se fait à température ambiante en quelques minutes. Cependant, la vitesse de l'échange est un paramètre fondamental à maîtriser. En effet, un échange trop rapide risque d'endommager très fortement les NPLs ou même d'induire une réorganisation de forme. Plusieurs stratégies permettent de palier à cela. Par exemple, l'utilisation de précurseurs de mercure encombrés ralentit l'échange, ce qui permet une meilleure conservation de la structure. C'est notamment le cas lorsque le mercure est dissout dans la trioctylamine (TOA). Cependant, la TOA est trop grosse pour passiver correctement la surface. Par conséquent, un ligand comme l'OLAm ou l'acide oléique est ajouté à la fin de l'échange (le détail de ces échanges est donné en annexe). Les NPLs de HgTe présentent deux premiers pics excitoniques distincts, avec une transition hh-e à 825 nm avec de l'acide oléique en surface (voir Figure 59).

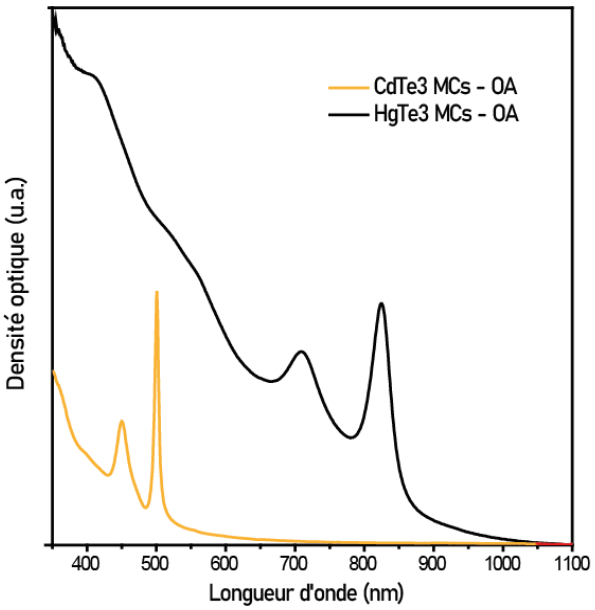


Figure 59 *:* Spectres d'absorption des NPLs de CdTe 3 MCs (orange) et de HgTe 3 MCs (noir) après échange cationique entre le cadmium et le mercure. Les NPLs sont ici passivées par de l'acide oléique.

Les NPLs de HgTe présentent des propriétés optiques marquées et un rendement quantique d'environ 10 %. Il est aussi possible de combiner l'échange de ligands[61] à l'échange cationique. Pour cela, les NPLs de HgTe sont exposées en solution à des précurseurs d'halogénures de mercure ($HgBr_2$ ou HgI_2), dissouts dans de l'oleylamine. Le ratio entre les mercures de surface et les halogénures est de 1 pour 10[61] et l'échange est effectué en quelques minutes à température ambiante. Les pics en absorption sont décalés vers les faibles énergies et ce décalage est plus important dans le cas de l'iodure que du bromure (voir Figure 60). Avec le bromure la transition hh-e se trouve à 905 nm et avec l'iodure à 915 nm. En émission, nous observons aussi le même décalage. Comme avec les chalcogénures de cadmium, la couche de ligands halogénures permet une délocalisation plus importante des porteurs de charges. La largeur à mi-hauteur, d'environ 40 nm pour HgTe, est tout aussi faible après échange de ligands. Les NPLs sont cependant, plus endommagés avec le bromure qu'avec l'iodure, d'après les images de microscope électronique à transmission sur la Figure 60.

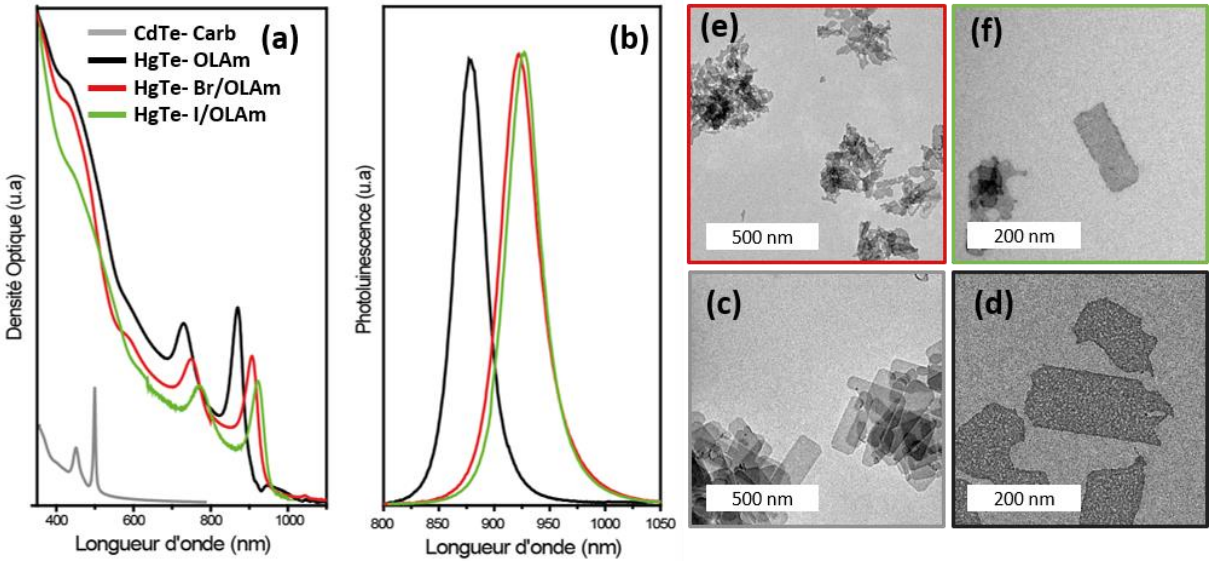


Figure 60 *:* (a) : Spectres d'absorption des NPLs de CdTe 3 MCs (gris) passivées par des carboxylates, de HgTe 3 MCs après échange cationique (noir) passivées par de l'oleylamine, de HgTe 3 MCs après échange de ligands par Br/OLAm (rouge) et de HgTe 3 MCs après échange de ligands par I/OLAm. (b) Spectres d'émission des NPLs de HgTe-OLAm (noir), HgTe-Br/OLAm (rouge) et HgTe-I/OLAm (vert). Images au MET des NPLs de (c) CdTe 3 MCs, (d) HgTe 3 MCs (e) HgTe 3 MCs après échange de ligands au bromure et (f) HgTe 3 MCs après échange de ligands à l'iodure.

Désormais, il est question de pousser encore plus loin spéctralement les propriétés optiques des NPLs à base de mercure. Cependant, l'échange cationique est pour le moment limité à 4 plans de cadmium. Aucun échange complet sur des NPLs de CdE (E = Se, Te) de plus de 3 MCs n'a été reporté. Sachant qu'aucune synthèse directe de NPLs de HgE (E = Se, Te) n'a été démontrée, l'échange cationique reste le seul moyen d'obtenir des NPLs à base de mercure.

b. Synthèse et propriétés optiques des NCs d'intérêt

Pour cette étude, la synthèse des QDs de HgTe s'est basée sur les travaux de Keuleyan *et al.*[129] pour les QDs les plus larges (*i.e* confinement faible) et Geiregat *et al.*[130] pour les QDs les plus petites (*i.e* confinement fort). Ces synthèses se font dans de l'oleylamine où l'on ajoute un précurseur de chlorure de mercure. La solution est dégazée pendant 1 h à 100 °C, puis placée sous argon et la température est abaissée à 60 °C. Un précurseur de TOPTe est ajouté et la solution devient rapidement noire, signe de nucléation des NCs de HgTe. Afin d'obtenir des petits QDs, un ligand thiol est ajouté dès le début de la synthèse avec $HgCl_2$, ce qui permet de limiter la phase de croissance en stabilisant rapidement les germes après nucléation. Ce même ligand, ajouté en excès, permet de stopper la synthèse des QDs plus larges. De plus, le temps et la température de synthèse sont les deux principaux paramètres permettant d'ajuster la taille des particules. Augmenter la température ou la durée de réaction conduit à l'obtention de particules plus grosses. Le détail de ces synthèses est donné en annexe avec des NCs de HgTe présentant une première transition excitonique à 9000, 8000, 6000, 4000 et 2000 cm^{-1}. La Figure 61 récapitule les spectres d"absorption infrarouge et les images de microscope électronique à transmission des NPLs et QDs utilisés durant cette étude.

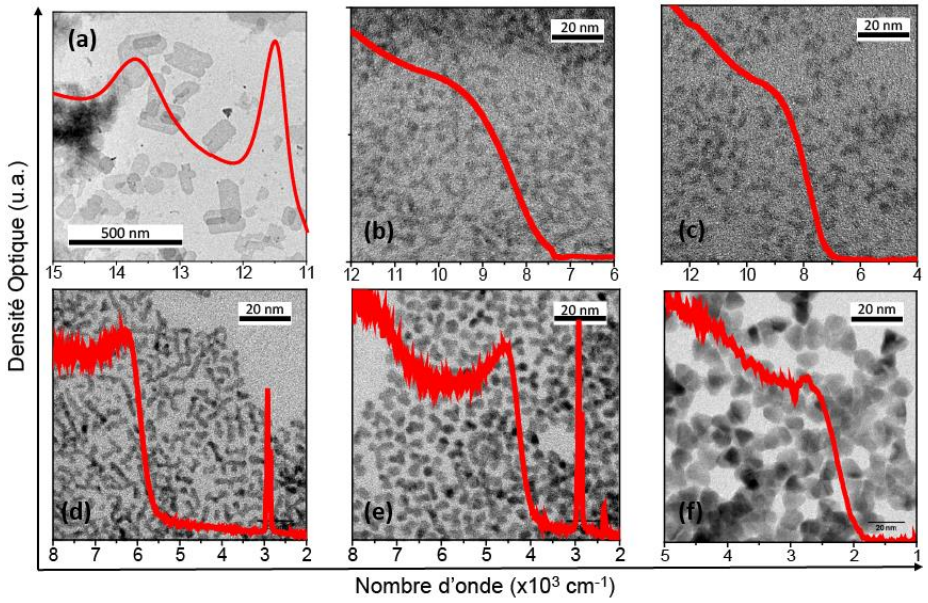


Figure 61: Spectroscopie infrarouge en absorption des QDs et NPLs de HgTe et images de MET. (a) NPLs de HgTe 3 MCs. (b) QDs de HgTe 9k. (c) QDs de HgTe 8k. (d) QDs de HgTe 6k. (e) QDs de HgTe 4k. (f) QDs de HgTe 2k.

c. HgTe NPLs et QDs : De fort à faible confinement

La large gamme de taille des NCs de HgTe permet d'ajuster le confinement. Les NPLs de HgTe 3 MCs (4 couches de Hg et 3 couches de Te) de 1,1 nm d'épaisseur, avec un confinement dans la direction <001> de la NPL, représente la forme la plus confinée des NCs de HgTe. La transition électron – trou lourd se fait à 880 nm (11 000 cm^{-1} ou 1,4 eV à température ambiante) dans le cas des NPLs avec l'oleylamine comme ligand de surface. En ajoutant à ces NPLs les QDs présentés précédemment, il est possible d'ajuster l'énergie du premier exciton entre 0,26 eV et 1,4 eV à température ambiante et pression nulle, comme présenté sur la Figure 62.

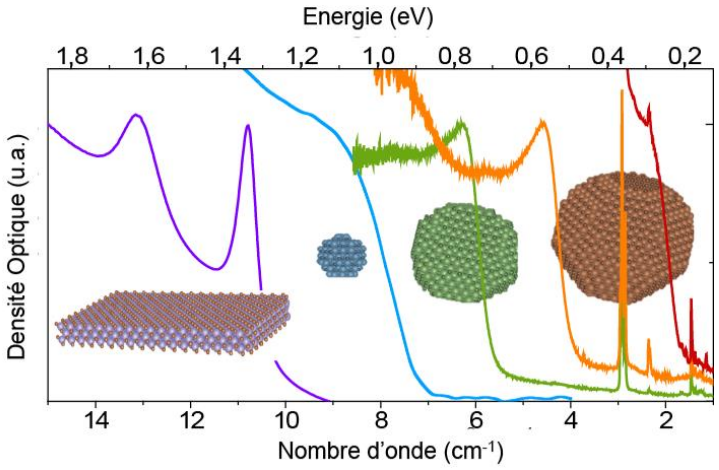


Figure 62: Spectres d'absorption des NPLs aux QDs de HgTe les plus gros en fonction du nombre d'onde et de l'énergie de confinement

III. Influence de la pression et de la température sur les QDs et NPLs de HgTe

a. Influence de la température

i. Présentation du montage expérimental

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier a été utilisée avec un cryostat afin d'observer en fonction de la température le comportement du pic excitonique des différents NCs de HgTe synthétisés. Une mesure de l'absorption a été effectuée pour chaque température, de 300 K à 10 K par pas de 20 K. L'évolution du premier pic excitonique (transition électron trou lourd), soit le gap énergétique E_g en fonction de la température, $\frac{dE_g}{dT}$, a été étudiée. Le montage expérimental est présenté par la Figure 63 :

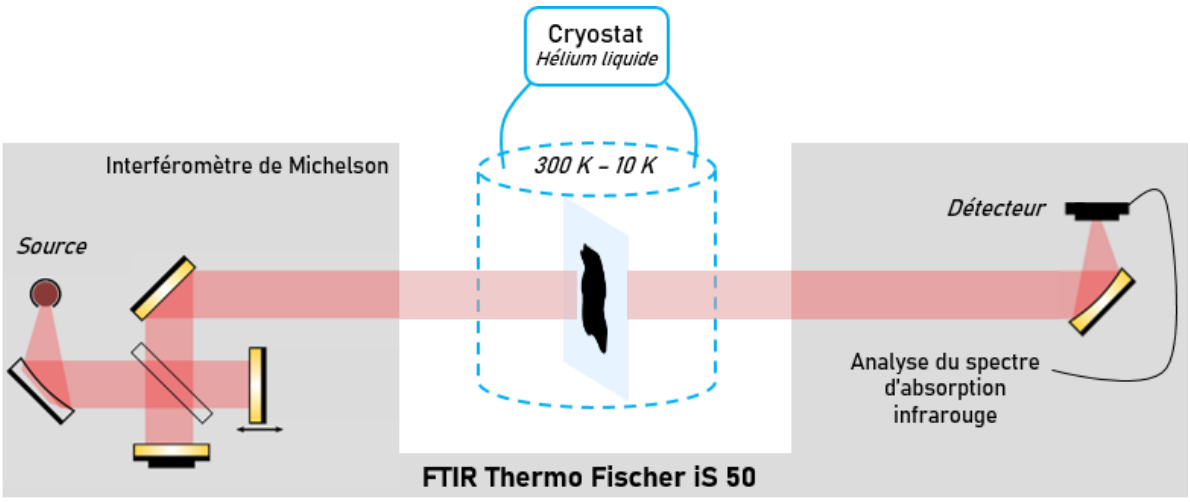


Figure 63: Schéma du montage de la mesure du gap en fonction de la température de 300 K à 10 K. Les mesures se font grâce à un FTIR couplé à un cryostat.

Deux sources différentes de lumière ont été utilisées : une lumière blanche pour le proche infrarouge et un globar (équivalent à un corps noir) pour le moyen infrarouge. Deux détecteurs ont également été utilisés : InGaAs et DTGS (Deuterated TriGlycine Sulfate). L'échantillon est déposé sur un substrat de silicium non dopé pour les mesures dans l'infrarouge moyen et un substrat de CaF_2 pour les mesures dans l'infrarouge proche. Le film est ensuite monté sur le doigt froid d'un cryostat à circuit fermé et la température est ajustée entre 300 K et 10 K via une régulation de type PID (Lakeshore 330). L'échantillon est placé sur le chemin du faisceau optique du FTIR dans une configuration en transmission et la mesure est faite lorsque la température est stabilisée.

ii. Evolution du gap énergétique de 300K à 10K

La Figure 64 représente l'évolution du premier pic excitonique de chacun des NCs en fonction de la température. Les NPLs présentent la dimension de confinement la plus petite (de l'ordre du nanomètre), puis suivent les QDs de HgTe, classés dans l'ordre croissant de diamètre (de quelques nm à environ une dizaine de nm pour les plus gros).

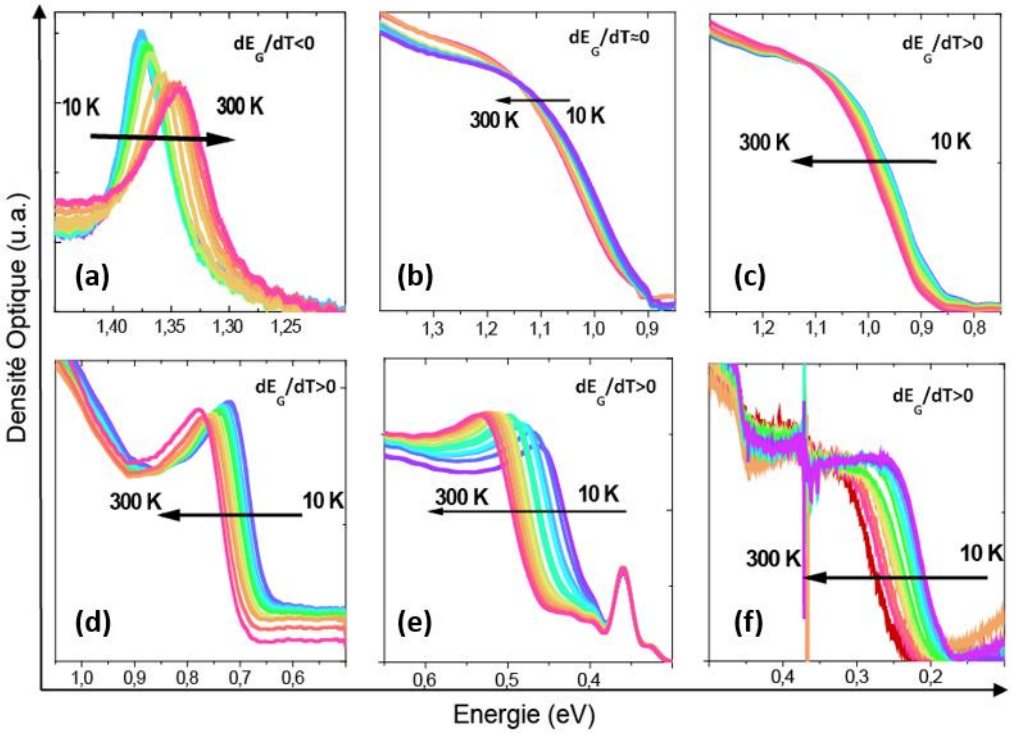


Figure 64: Influence de la température sur le premier pic excitonique de 300 K à 10 k. (a) NPLs de HgTe 3 MCs. (b) QDs de HgTe 9k. (c) QDs de HgTe 8k. (d) QDs de HgTe 6k. (e) QDs de HgTe 4k. (f) QDs de HgTe 2k.

Dans le cas de HgTe sous forme massif, le gap diminue en réduisant la température[131,132]. C'est une dépendance inverse par rapport à la majorité des semiconducteurs massifs, tels que, CdSe[22,133] ou CdTe[134]. Concernant les NCs, un comportement similaire à HgTe a été observé pour des perovskites[135] d'halogénures de plomb ou des gros NCs de PbS[136]. Sur la Figure 64, la même tendance que le massif de HgTe est observée (soit $\frac{dE_g}{dT} > 0$) pour les QDs les moins confinés (*i.e* gros QDs).

Par contre, plus le confinement augmente (*i.e* NCs de plus en plus petits), plus cette valeur se rapproche de 0, jusqu'à changer de signe pour les NPLs. La première explication spontanée pour comprendre ce changement du gap avec la température est la contraction du réseau cristallin quand la température est abaissée. Alors que le paramètre de maille est réduit, la taille de la particule est réduite dans les mêmes proportions, ce qui tend à augmenter l'énergie de confinement. Or, le changement de signe de $\frac{dE_g}{dT}$, permet d'exclure cette explication. De plus, la contribution de la température sur le gap se trouve être trop faible[137,138] (quelques µeV/K) alors qu'expérimentalement ce décalage peut atteindre 200 µeV/K. Le changement de confinement induit par la température a donc une contribution trop faible pour expliquer les dépendances observées.

De plus, en 1998 Wise *et al.*[136] ont travaillé sur les NCs de PbS et ont observé une diminution de $\frac{dE_g}{dT}$ en diminuant la taille des NCs, jusqu'à inversion de ce rapport pour les NCs les plus petits. Des résultats comparables donc à HgTe. Ce changement de signe du paramètre $\frac{dE_g}{dT}$ avait alors été attribué à un couplage électron-phonon. Il convient donc à présent de déterminer si cette explication s'avère aussi pertinente dans le cas de HgTe. Si ce n'est pas le cas, il sera nécessaire de comprendre quel autre processus peut rendre compte de la tendance expérimentale observée.

b. Influence de la pression à différentes températures

i. Influence de la pression à température ambiante

Avant de discuter de l'influence de la pression sur la largeur de bande interdite de HgTe, il est nécessaire de s'intéresser à son influence sur la structure de HgTe. Werner *et al.*[139] ont observé en 1983, les différentes transitions de phases du massif de HgTe sous pression entre 0 et 20 GPa. La phase stable à pression nulle est la phase zinc-blende. En appliquant une pression hydrostatique, HgTe subit trois changements de phase à 1,4 GPa, 8 GPa et 12 GPa, respectivement en Cinnabar, Rocksalt et β-Sn. Plus récemment, Livache *et al.*[140] ont effectué des mesures similaires sur des NCs de HgTe. Ils ont observé une conservation de la structure zinc-blende jusqu'à 3 GPa et un changement de phase vers Cinnabar à partir de 5 GPa (Figure 65). Les NCs ont donc tendance à stabiliser la phase basse pression sur une plus large gamme de pression que celle du massif.

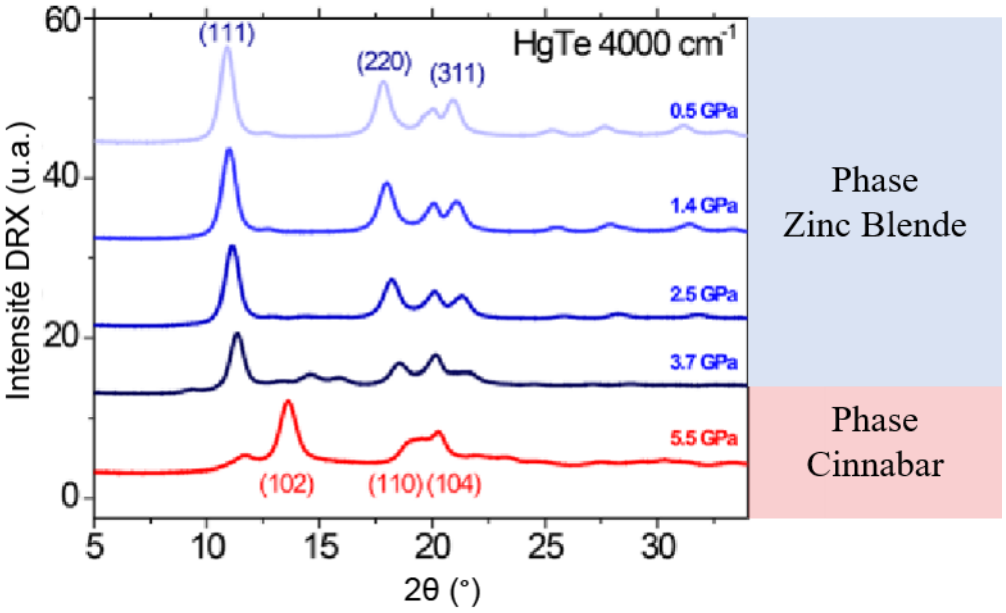


Figure 65: Diffractogrammes de NCs de HgTe sous pression de 0 GPa à 5,5 GPa. Issue de Livache *et al.*[140]

Concernant les NPLs, la pression est aussi à même d'induire des décalages dans les transitions optiques des nanocristaux (voir Figure 68) mais elle peut aussi induire des changements de phase cristalline. Afin d'interpréter nos observations, il est donc primordial de connaitre les domaines d'existence de chaque phase. En conséquence, avant de débuter notre étude sur l'effet de la pression sur les propriétés optiques, nous avons étudié l'effet de la pression sur le diagramme de diffraction, utilisé comme sonde de la structure cristalline. Tout comme les QDs de HgTe, les NPLs de HgTe se trouvent sous forme zinc-blende à pression standard et température ambiante. En collaboration avec Benoit Baptiste et Stefan Klotz de l'Institut de Minéralogie de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, ainsi que Charlie Gréboval de l'Institut des NanoSciences de Paris, nous avons étudié les transitions de phase présentes au sein des NPLs de HgTe, sous pression, ainsi que l'évolution du paramètre de maille. Les NPLs avec des ligands acide oléique, présentant un premier pic excitonique à 825 nm sont déposées sur un diamant, avec un mélange méthanol:éthanol, 4:1. Ce mélange a pour rôle de transférer de manière homogène la pression du diamant sur l'échantillon. Enfin, un ruby est également introduit avec les NCs entre les deux diamants. Il va servir

de jauge de pression grâce à la position du pic de photoluminescence du ruby, qui est fortement dépendante de la pression appliquée. Les mesures ont été effectuées dans une gamme de pression entre 0 et 5,5 GPa.

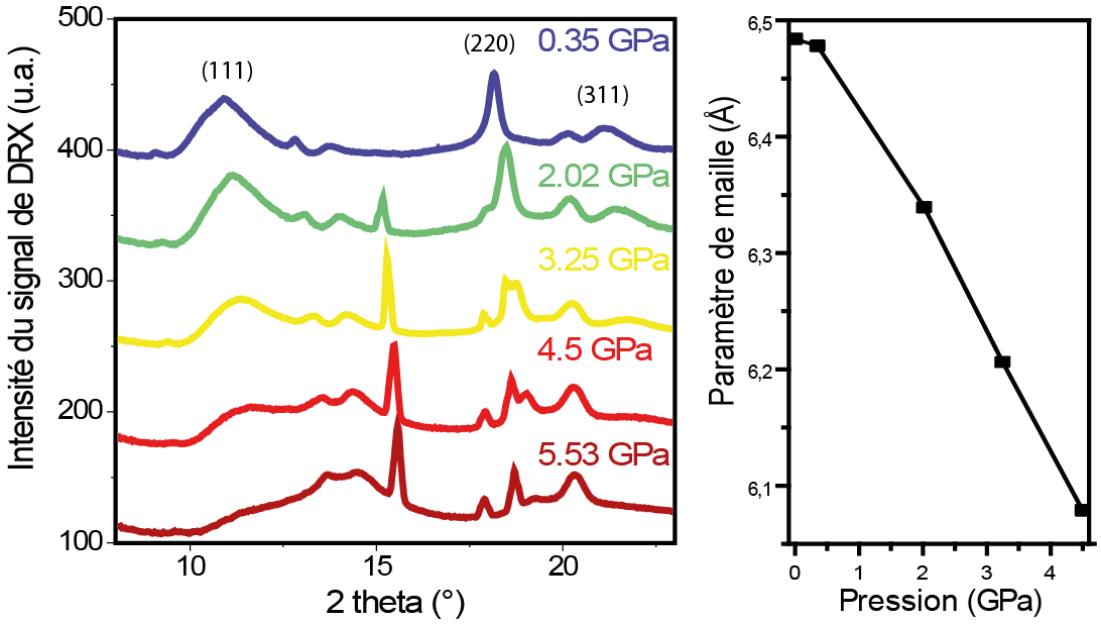


Figure 66: (a) Diffractogrammes des NPLs de HgTe sous pression de 0 GPa à 5,53 GPa. (b) Paramètre de maille des NPLs en fonction de la pression.

La structure zinc-blende est présente à une pression supérieure à 1,4 GPa, pression de référence pour la transition de phase vers cinnabar dans le massif de HgTe. Ceci est en accord avec ce qui avait déjà été observé pour les NCs de HgTe par Livache *et al.*[140]. Entre 3 et 5 GPa, les phases zinc-blende et cinnabar coexistent mais il est difficile d'affirmer si les signaux proviennent de NPLs différentes ou si les 2 phases sont présentes au sein de la même particule. Nous observons un décalage des pics de diffraction vers les grands angles avec la pression, ce qui correspond bien à une réduction du paramètre de maille. En se focalisant sur le domaine d'existence de la phase zinc-blende, il y a une variation de 7 pm par GPa. Ceci correspond à un module d'élasticité isostatique de 30 GPa pour les NPLs de HgTe, une valeur équivalente à celle des NCs de HgTe (33 GPa)[141] et du massif de HgTe (34 GPa)[142]. Après avoir identifié le domaine d'existence de la phase zinc-blende, nous avons étudié l'influence de la pression à différentes températures sur la gamme 0 – 4 GPa.

ii. Présentation du montage expérimental : ligne SMIS au synchrotron SOLEIL

Les mesures d'absorption infrarouge sous pression ont été faites au synchrotron SOLEIL sur la ligne SMIS. Le montage permet d'évaluer les propriétés d'absorption infrarouge de matériaux sous pression et à différentes températures. La partie « pression » du montage est semblable à celle des mesures de diffraction des rayons-X à température ambiante: l'échantillon est déposé dans une cuvette entre deux diamants. Plus précisément, sur la face d'un des deux diamants, un film homogène de chlorure de sodium est d'abord déposé. NaCl est transparent dans l'infrarouge et permet de propager la pression à l'échantillon (à la façon du mélange méthanol/éthanol utilisée dans les mesures de pression). Dans ce film, se trouve également un cristal de Ruby comme sonde de pression *in situ*, illuminé par un laser vert (532 nm). Le dispositif est introduit dans un cryostat, refroidit par de l'hélium liquide, qui se trouve sur le chemin de deux

microscopes Cassegrain. Ils focalisent la lumière incidente dans l'enclume de diamant. Un globar (équivalent d'un corps noir autour de 700 °C) est utilisé comme source et un détecteur à base de silicium est utilisé pour collecter la lumière transmise. Le montage expérimental dans son ensemble est présenté par la Figure 67 :

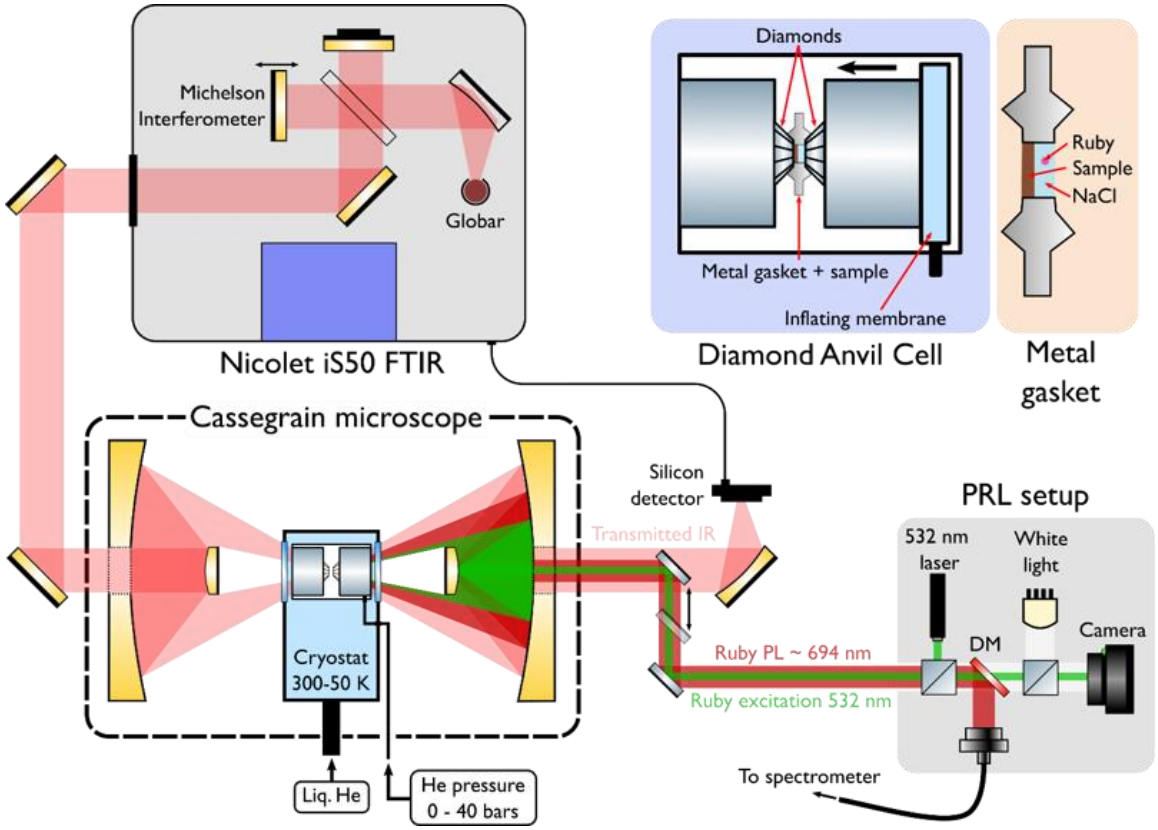


***Figure 67**: Schéma représentatif du montage expérimental au synchrotron SOLEIL pour la mesure des spectres d'absorption en pression à différentes températures.*

iii. Evolution du gap énergétique des NPLs de 0 GPa à 4 GPa

Livache *et al.*[140] ont mis en évidence l'influence de la pression sur les NCs de HgTe à température ambiante. Ils ont observé une augmentation de l'énergie de transition interbande (de 60 meV/GPa, Figure 68b). C'est pourquoi, seule l'influence de la pression sur le gap des NPLs de HgTe sera discutée ici.

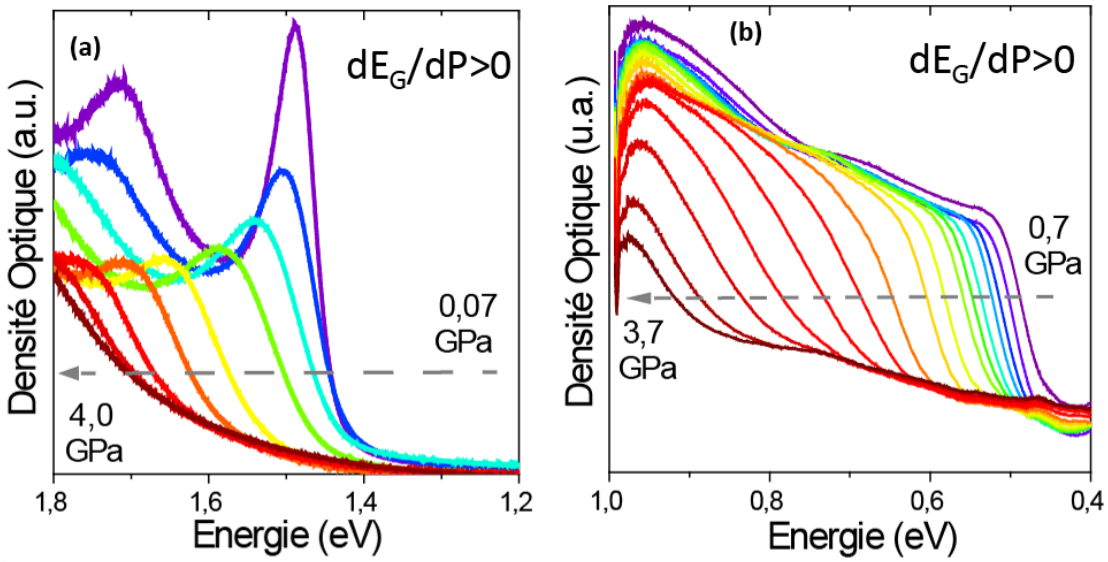


Figure 68: Evolution du premier pic excitonique des (a.) NPLs de HgTe à 200 K et (b.) NCs de HgTe à 300 K en énergie, en fonction de la pression de 0 à 4 GPa. Issue de Livache et al.[140].

L'absorption infrarouge est mesurée entre 0 et 4 GPa, par pas de 0,5 GPa. Au-delà de 4 GPa, l'intensité de l'exciton devient très faible car très proche du changement de phase cristalline vers la phase cinnabar, qui n'est pas une phase semi-métallique. La pression est ensuite libérée afin de changer la température, entre 300 K et 50 K, par pas de 50 K. Sur la Figure 68a, la pression influence fortement le gap des NPLs (seul le cas à 200 K est représenté mais les observations sont identiques peu importe la température fixée) et des NCs. Ceci se traduit par une augmentation de l'énergie de confinement avec la pression soit $dE_g/dP > 0$. Cette effet de la pression a aussi été observée pour les NCs de HgTe[140], des QDs de CdSe[143] ou des cœurs/coques comme CdSe/ZnS[144,145]. Appliquer une pression de quelques GPa (jusqu'à 4 GPa) peut amener une variation du confinement jusqu'à 300 meV. Un effet donc bien plus important que la diminution induite par la réduction de la température de 300 K à 10 K (~ 35 meV). Sur la Figure 66b, la variation du paramètre de maille de 0 à 4 GPa (fenêtre d'existence de la phase ZB) est estimée à 6 %, à température constante. En revanche à pression standard, l'influence de la température, de 300 K à 0 K, a été estimée à seulement 0,08%[146].

La variation du gap énergétique dans HgTe en fonction de la température (de 300 à 10 K) est d'autant plus faible que la taille du nanocristal diminue, jusqu'à s'inverser pour les NPLs. En fonction de la pression, le gap augmente et ceci pour les QDs et NPLs de HgTe. Ces deux paramètres n'ont donc pas la même influence sur HgTe en fonction du confinement. Ces observations expérimentales ont été confrontées à des modèles k.p, simulant la structure de bande de HgTe, développés par S.Sauvage au C2N, afin de comprendre l'origine du comportement du gap énergétique de HgTe en fonction de la température et de la pression.

IV. Propriétés de HgTe et modélisation de la structure de bande

a. HgTe un matériau particulier et prometteur

L'échange cationique entre Cd et Hg pour passer des NPLs de CdTe à HgTe, est une preuve de la proximité structurale de ces matériaux. Pour autant, leurs propriétés électroniques sont très différentes. Dans le cas de HgTe, la bande de valence (de symétrie Γ_8) provient principalement des électrons de la couche p du chalcogénure et est fortement dégénérée. Au point Γ, centre de la zone de Brillouin (k = 0), la bande est divisée en 2 sous bandes, du fait du couplage spin orbite. D'autres bandes plus profondes, telle que la bande de spin orbit, sont également présentes en dessous du niveau de Fermi. La bande de trou lourd présente une faible dispersion. La bande de conduction (de symétrie Γ_6) quant à elle, provient principalement des électrons de la couche s du métal. Cette bande est bien plus dispersive que celle de valence et présente par conséquent, une masse effective plus faible. En changeant le métal par le mercure, l'alignement de bande entre CdTe et HgTe est modifié[147], comme présenté sur la Figure 69. La bande de symétrie Γ_6 passe sous celle de symétrie Γ_8.

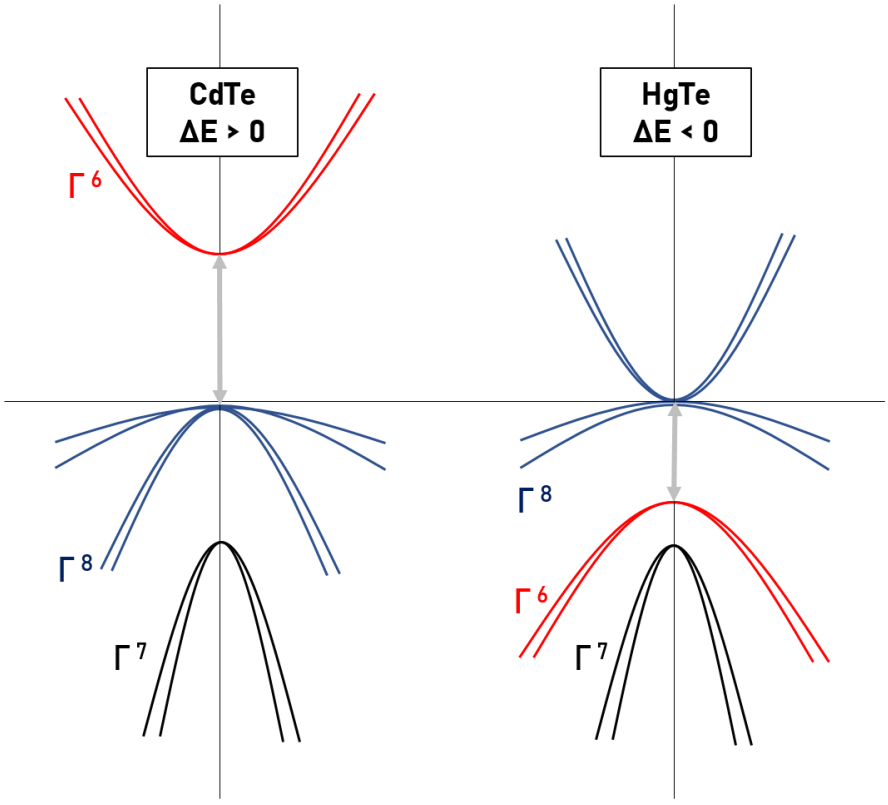


Figure 69: Structure de bande de CdTe (a) et HgTe (b).

Cette inversion est caractérisée par une valeur négative pour $E_{\Gamma 6-\Gamma 8}$. La bande de trou léger de CdTe, devient la bande de conduction chez HgTe. Cette bande a une très faible masse effective et est donc associée à une grande mobilité électronique : > 1000 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ à température ambiante[113] et > 10^5 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ à froid[113] dans le massif. De plus, au point Γ la bande de valence et la bande de conduction ont la même énergie, ainsi le gap du matériau est nul. HgTe est donc considéré comme un semiconducteur sans bande interdite. N'étant pas limité par le gap du matériau massif, le gap des NCs de HgTe peut être modifié jusqu'à des valeurs arbitrairement faibles (< 20 meV)[116]. Il faut ensuite considérer l'influence de la taille des NCs

sur ce semimetal. Le confinement réduit la plage de vecteur d'onde accessible du matériau, en particulier lorsque k est proche de 0. Les NPLs (épaisseur d'environ 1 nm), présentent le confinement le plus fort et donc l'absorption la plus bleue (11 000 cm^{-1}). De plus, la masse effective du trou étant 25 fois plus importante que celle de l'électron, le confinement se retrouve surtout dans la bande de conduction. C'est donc la courbure de la bande de conduction qui doit être décrite avec une grande précision pour rendre compte des données expérimentales.

HgTe étant un semi-conducteur à gap nul, ces propriétés optiques sont fortement contrôlées par la taille du matériau. C'est pourquoi la compréhension du comportement de la relation de dispersion dans le régime de confinement fort est indispensable.

b. Utilisation du modèle k.p

L'influence de la pression et de la température sur des matériaux très confinés comme les NPLs de HgTe, nécessite une description plus poussée de la structure de bande sur une large gamme de vecteur d'onde, dans un régime où les bandes ne sont plus paraboliques. La précision du modèle dépend du nombre de bandes utilisées et de la précision des valeurs en entrée. En première approche, un simple modèle à 2 bandes (approximation des masses effectives) permet de déterminer le gap énergétique. Cette approximation n'est valable que sur environ 1 % de la zone de Brillouin. La transition optique dans HgTe se fait, y compris pour les formes les plus confinées, entre les bandes intitulées LH et HH dans les diagrammes proposés sur la Figure 70. Néanmoins, pour décrire correctement la courbure de ces bandes, il est nécessaire d'inclure d'autres bandes qui, à travers leur couplage aux bandes LH, et dans une moindre mesure HH, vont impacter la valeur du gap optique. Le Tableau 6 récapitule les valeurs numériques de l'ensemble des paramètres injectés dans le modèle k.p à 3+1 bandes.

Paramètre	Valeur injecté dans le modèle 3+1	Référence
$E_{gC}(k=0)$ simulé	0,31 eV	0,303 eV [148]
$E_{gC}(k=0)$ simulé	4 eV	4,11 eV (QSGW) et 3,07 (LDA) [149]
E_p	25 eV	Evaluée à 24,8 eV [148]
E_{pC}	15 eV	Evaluée
E_{pV}	2,5 eV	Evaluée
$\partial E_g/\partial T$	-0,61 eV.K^{-1}	Evaluée
$\partial E_{gC}/\partial T$	-2,4 eV.K^{-1}	Evaluée
$\partial E_g/\partial P$	-85 eV.GPa^{-1}	Evaluée
$\partial E_{gC}/\partial P$	220 meV.GPa^{-1}	Evaluée
a paramètre de maille de maille du massif de HgTe	0.6465 nm	A 300K [146]
a_0^{NP} paramètre de maille de la NP de HgTe	0.6500 nm	Evaluée à partir des NPLs à 300K
B_0 module élastique de la NP de HgTe	30 GPa	Evaluée à partir des NPLs à 300K
$\partial B_0/\partial P$	-1.5	Evaluée à partir des NPLs à 300K
m_{LH}^*	$0.013\ m_0$	Evaluée à partir des NPLs à 300K
m_{HH}^*	$0.33\ m_0$	Evaluée à partir des NPLs à 300K

Tableau 6: Paramètres mesurés ou issus de la littérature, utilisés dans le modèle k.p à 3+1 bandes.

c. Modèle à 3+1 bandes

Dans les semiconducteurs III-V et II-VI, il est commun de généralement augmenter le nombre de bandes dans la bande de valence pour développer un modèle k.p à 8 bandes[150]. Dans le cas de HgTe, un modèle à 8 bandes[150,151] comprenant la description de Γ_6, Γ_7, Γ_8, et leurs dégénérescences respectives, a permis une description plus détaillée de la bande de valence. Ceci correspond à une investigation d'environ 8% de la zone de Brillouin, ce qui est bien en dessous du vecteur d'onde correspondant au confinement des NPLs (1,1 – 1,5 eV). Dans HgTe, le confinement a principalement lieu dans la bande de conduction, c'est

donc cette bande qui doit être précisément décrite. Il faut donc aller au-delà du modèle à 8 bandes et inclure des bandes supplémentaires dans la bande de conduction, ce qui conduit à un modèle à 14 bandes. Des modèles k.p avec un nombre encore plus important de bandes (30) peuvent être envisagés, mais dans ce cas le nombre de paramètres à introduire devient aussi plus élevé et ils ne sont généralement pas ou peu connus pour les semiconducteurs II-VI colloïdaux. Sébastien Sauvage du Centre de Nanosciences et Nanotechnologies a donc mis en place un modèle k.p 14 bandes pour décrire la structure électronique de HgTe massif.

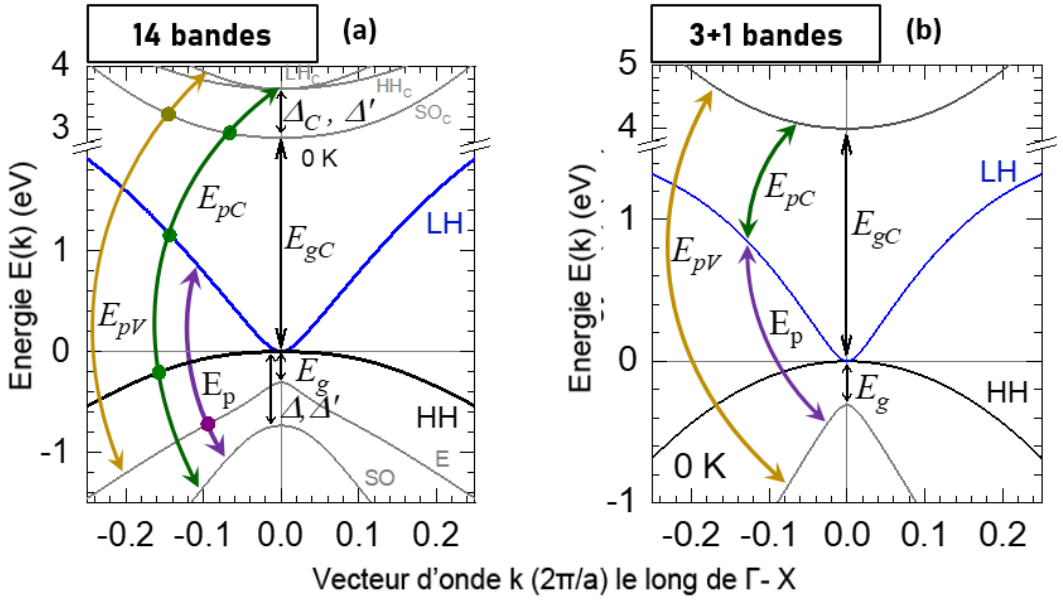


Figure 70: Représentation de la structure de bande de HgTe dans le modèle à (a) 14 bandes et (b) 3+1 bandes.

Un tel modèle avec 14 bandes permet de paramétrer la structure électronique, mais il est parfois difficile d'intuiter le sens physique de certains paramètres (Tableau 6). Sébastien Sauvage a donc développé un modèle effectif plus simple dit de 3+1 bandes. Ce modèle simplifié prend évidemment en compte les bandes LH et HH, qui déterminent le gap optique. Il tient compte également de la bande de symétrie Γ_6 située dans la bande de valence. Enfin une seconde bande de conduction décrit de façon effective les bandes HHc, LHc et SOc du modèle à 14 bandes. La présence de cette bande et son couplage à la bande LH vont jouer un rôle déterminant, en particulier pour expliquer les dépendances en température du gap optique.

Jusqu'ici, le modèle est celui d'un matériau massif. C'est-à-dire en considérant que le confinement revient à sélectionner l'énergie de la transition au vecteur d'onde correspondant à π/R pour les nanocristaux 0 D et π/L dans le cas des NPLs, avec R respectivement le rayon des QDs et L l'épaisseur des NPL de HgTe.

$$\widehat{H}(k) = \begin{bmatrix} E_{gC} & k\,P_C & k\,P_V \\ k\,P_C & 0 & k\,P \\ k\,P_V & k\,P & -E_g \end{bmatrix} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} Id_3$$

Avec,

- E_g, E_{gC} deux gaps d'énergie
- $k\,P = \sqrt{E_p \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}}$, $k\,P_C = \sqrt{E_{pC} \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}}$, $k\,P_V = \sqrt{E_{pV} \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}}$, les trois énergies d'interaction
- $\hbar = h/(2\pi)$ la constant de Planck réduite
- m_0 masse de l'électron libre
- $k = \|\vec{k}\|$ et Id_3 la matrice identité 3x3
- m^*_{HH} la masse effective de la bande de valence.
- $E_{LH}(k) =$ seconde valeur propre de $\widehat{H}$
- $E_{HH}(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*_{HH}}$

***Équation 6**:* Hamiltonien issu du modèle à 3+1 bandes concernant la LH et la HH.

Le modèle est par ailleurs un modèle qui correspond à la situation à 0 K et 0 GPa. La température et la pression sont introduites via une modification des deux gap E_g (T,P) et E_{gC} (T,P) de HgTe (voir Figure 70). Le couplage entre les bandes fait que la variation de E_g (T,P) et E_{gC} (T,P) vont également impacter la courbure des autres bandes. En particulier les bandes LH et HH qui déterminent le gap optique. L'attention est portée particulièrement sur la bande LH (voir Équation 6). Cette bande présente un comportement très variable en fonction de k. Une faible partie est parabolique mais devient rapidement linéaire puis sa courbure s'inverse à grand nombre d'onde. C'est pourquoi entre les faibles et plus hautes valeurs de k, deux concavités sont observées[149]. La bande de conduction LH est définie, à faible k, de la manière suivante :

$$E_{LH}(k,T,P) \simeq \left(1 + \frac{E_p}{E_g(T,P)} - \frac{E_{pC}}{E_{gC}(T,P)}\right)\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*_{LH}}$$

***Équation 7**:* Expression de l'énergie de la LH à faible vecteur d'onde

Cette expression montre bien l'influence que peuvent avoir les deux gaps E_g et E_{gC}, à travers une modification de la température ou de la pression, sur la structure électronique de la bande de conduction LH. D'autant plus que, les mesures en pression et température (Figure 64 et Figure 68) démontrent que ces paramètres jouent un rôle différent sur le confinement et donc les propriétés optiques.

Le modèle k.p à 3+1 bandes est utilisé pour décrire la relation de dispersion E(k) pour les hautes énergies (confinement des NPLs). Les propriétés optiques des NPLs de HgTe sont déterminées par la bande de conduction LH. C'est pourquoi une seconde bande de conduction est ajoutée au modèle afin de suivre le plus précisément possible ses variations vers les grandes valeurs de k.

i. Effet de la température

Les mesures en spectroscopie infrarouge de 300 K à 10 K, ont montré que pour les NCs les plus larges (*i.e* moins confinés) la réduction de la température tendait à diminuer le gap. Cependant, la pente dE_g/dT devenait de moins en moins forte au fur et à mesure que la taille des NCs diminuait, jusqu'à s'inverser et changer de signe pour les NPLs.

La Figure 71 représente la simulation de la relation de dispersion en fonction de la température pour deux gaps énergétique caractéristiques : 0,5 eV pour les QDs de HgTe (basse énergie) et 1,5 eV pour les NPLs de HgTe (haute énergie). De 0 K à 300 K, la bande HH n'est pas modifiée, étant donné sa grande masse effective. Il faut donc porter un intérêt sur le comportement de la bande de conduction LH.

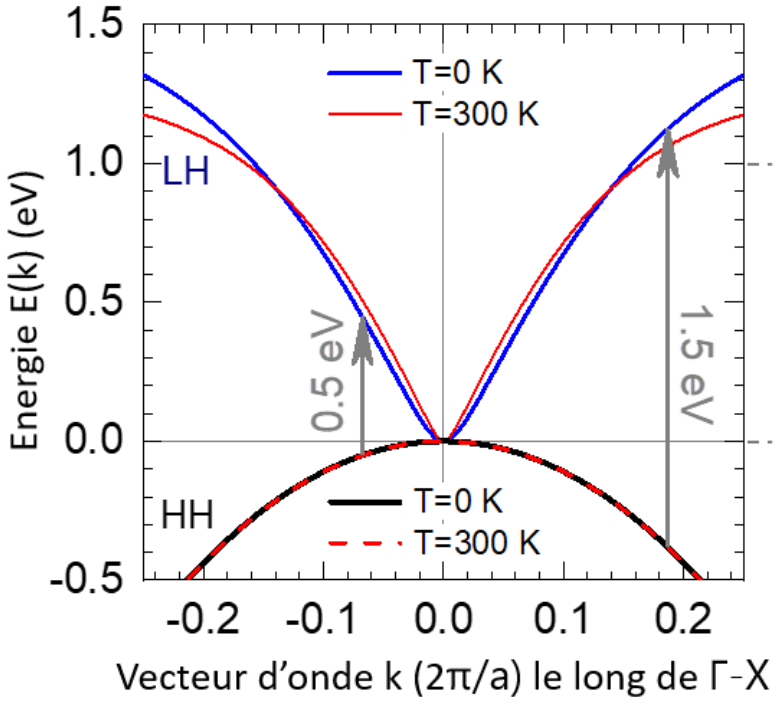


Figure 71: Evolution de la LH et de la HH pour les QDs (faible énergie) et NPLs (haute énergie) à 0 et 300 K. Simulations issues du modèle à 3+1 bandes.

A plus haute énergie (plus grandes valeurs de k, soit 1,5 eV), l'expression parabolique de $E_{LH}(k,T,P)$ n'est plus valide. Lorsque la température augmente, la seconde bande de conduction contrebalance la réduction de la masse effective et E_{gC} diminue. Par conséquent, sous l'effet de la contraction de E_{gC}, la seconde bande de conduction se rapproche de la LH et la repousse (Figure 71). **La modification de la courbure de la LH est alors due à la forte interaction avec la seconde bande de conduction.**

La Figure 72a représente la dépendance du gap en fonction de la température, mesurée pour différentes tailles de QDs et des NPLs de chimie de surfaces variables. Cette large gamme de gap (entre 0,26 eV et 1,37 eV) montre très clairement l'influence du régime de confinement sur la dépendance en température. E_g est normalisée par sa valeur à basse température. Le rapport $\frac{E_g(T)}{E_g(10K)}$ est supérieur à 1 pour les NCs de faibles confinements. Plus l'effet du confinement augmente (*i.e* plus la taille diminue), plus $\frac{Eg(T)}{Eg(10K)}$ se rapproche de 1 jusqu'à devenir inférieur à 1 pour le régime de confinement le plus fort : les NPLs.

La Figure 72b représente la simulation de ces mesures expérimentales, en utilisant la valeur de $\frac{\partial E_{gC}}{\partial T}$ issue du modèle k.p 3+1 bandes. Le rapport $\frac{E_g(T)}{E_g(0K)}$ reste supérieur à 1 dans un régime de faible confinement, où E_g est responsable des variations du gap, en se contractant lorsque la température monte. Dans un régime de fort confinement, la contraction de E_{gC} domine et modifie fortement la courbure de la LH et le rapport $\frac{E_g(T)}{E_g(0K)}$ se retrouve inférieur à 1. Les tendances expérimentales sont donc en accord avec la simulation.

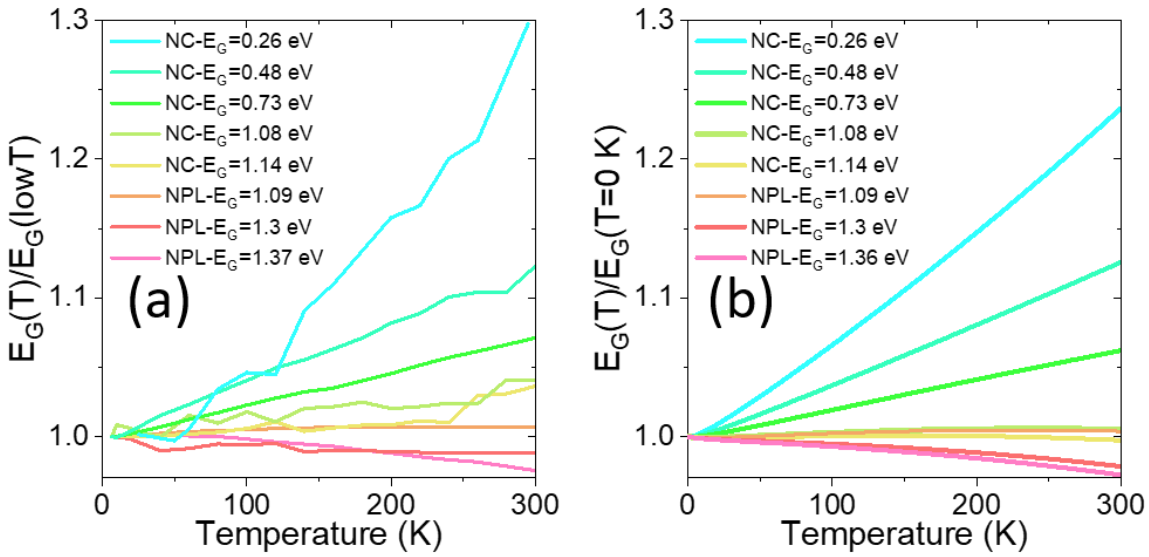


Figure 72 *:* (a) Mesures expérimentales du décalage du gap en fonction de la température pour des NCs de tailles différentes et NPLs de chimie de surface différentes. (b) Simulation de (a).

Afin de confirmer ces interprétations, le comportement de $\frac{\Delta E_g}{\Delta T}$ en fonction du confinement des NCs a été simulé et comparé aux mesures expérimentales sur la Figure 73. Le modèle est en accord avec la tendance observée pour les NCs les plus larges ($\frac{\Delta E_g}{\Delta T} > 0$) jusqu'aux NPLs ($\frac{\Delta E_g}{\Delta T} < 0$), ce qui permet de valider l'effet de contraction de E_g et E_{gC} pour expliquer l'inversion de signe de $\frac{\Delta E_g}{\Delta T}$.

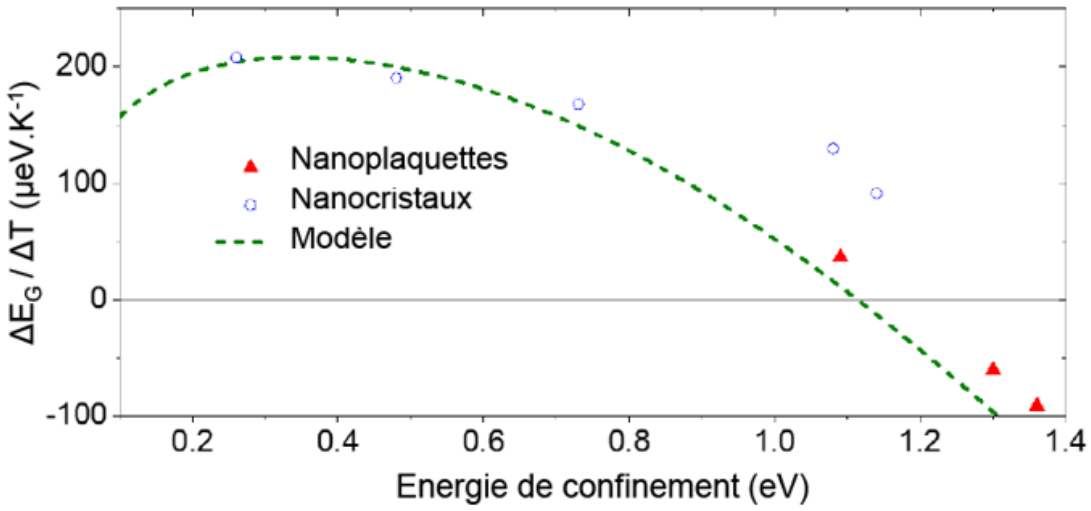


Figure 73 *:* Influence de la température sur les NCs de HgTe en fonction de l'énergie de confinement à T = 10 K. En pointillé vert, la tendance issue du modèle k.p à 3+1 bandes.

De plus, nous pouvons éliminer tout effet de dimensionnalité entre NPLs et NCs. Les tendances sont les mêmes pour des NPLs et NCs de gap équivalents. Nous pouvons donc interpréter $\frac{dE_g}{dT}$ et son changement de signe sans invoquer les phonons[136]. C'est donc bien le régime de confinement qui prévaut avec les variations de température.

ii. Effet de la pression

Les mesures expérimentales, effectuées dans le domaine d'existence de la phase zinc-blende de HgTe, ont montré que l'énergie de confinement des NPLs est aussi influencée par la pression appliquée. De 0 à 4 GPa et pour une température fixe, l'énergie de confinement augmente avec la pression soit $\frac{dE_g}{dP} > 0$. De plus, qualitativement, les tendances observées sont les mêmes quelque soit la morphologie de HgTe (QDs ou NPLs). Cependant, la valeur de $\frac{dE_g}{dP}$ est plus importante pour les NPLs, (~100 meV/GPa) en comparaison avec les NCs (~60 meV/GPa [140]). La Figure 74 représente la simulation du modèle à 3+1 bandes de HgTe à faible (QDs de HgTe) et haute énergie (NPLs de HgTe) de confinement et à 0 K.

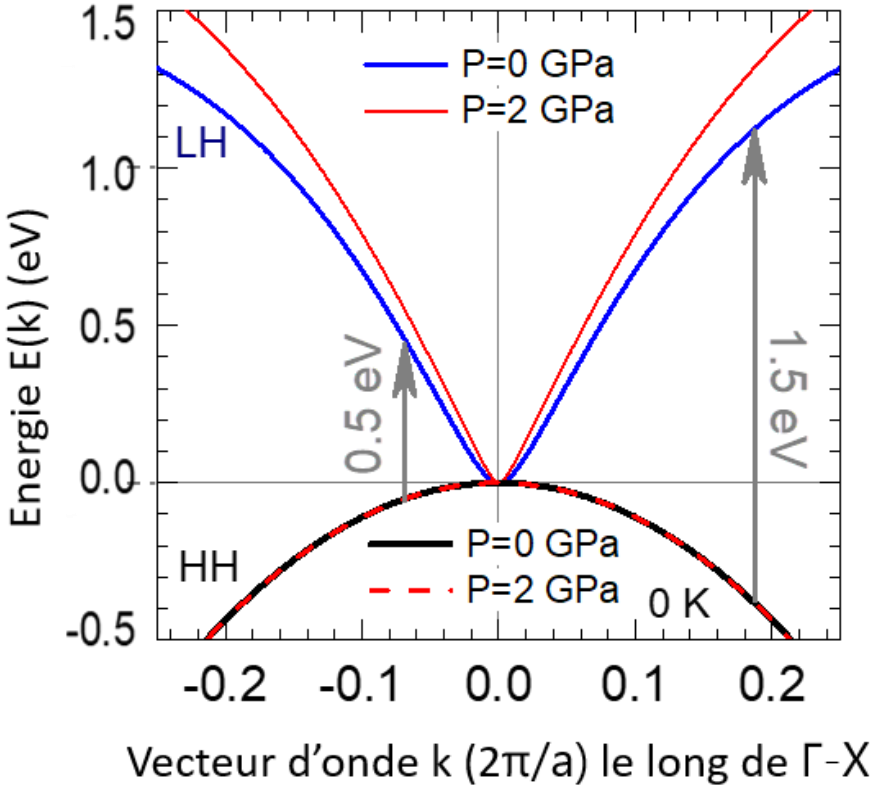


Figure 74 *:* Evolution de la LH et de la HH pour les QDs (faible énergie) et NPLs (haute énergie) de 0 et 2 GPa. Simulations issues du modèle à 3+1 bandes.

Lorsque la pression imposée augmente, la seconde bande de conduction s'éloigne de la première. La pression n'induit donc pas de modifications de la courbure de la bande LH sur une large gamme d'énergie. L'effet de la pression n'est donc que faiblement dépendante en k et l'énergie de confinement ne fait qu'augmenter avec la pression.

Conclusion

Parmis les NCs de HgTe, les NPLs présentent le confinement le plus important. Afin de décrire au mieux les propriétés électroniques de ces matériaux, il est donc nécessaire de s'intéresser au diagramme de phase aux grandes valeurs de k. Dans ce chapitre, l'influence de la pression et de la température sur ces propriétés en fonction du confinement a été discutée.

Nous avons vu que les NPLs (confinement fort) et les QDs (confinement plus faible) présentent une augmentation du gap E_g en fonction de la pression hydrostatique (de 0 à 4 GPa) soit $\frac{\partial E_g}{\partial P}$ positif. C'est un comportement similaire à celui du massif de HgTe. L'influence de la pression est donc indépendante du régime de confinement (fort, faible ou nul) du matériau.

Concernant la température, les NCs les plus larges de HgTe ont un comportement proche du massif. En effet, le gap diminue lorsque la tempérautre diminue soit $\frac{\partial E_g}{\partial T}$ positif. Or, cette pente et de plus en plus faible lorsque le confinement augmente (*i.e* la taille des NCs diminue) jusqu'à s'annuler. Etonnamment, pour les NPLs, le gap augmente lorsque T diminue, $\frac{\partial E_g}{\partial T}$ change de signe et devient négatif. Pour comprendre ce phénomène, Sébastien Sauvage du C2N a comparé ces résultats à un modèle k.p simplifié de 3+1 bandes.

La forte asymétrie présente dans le diagramme de phase de HgTe, fait que les propriétés électroniques sont surtout décrites par la première bande de conduction. C'est donc cette bande et l'étude de sa courbure qui permettent d'expliquer l'influence du confinement. C'est pourquoi, pour une description précise, une seconde bande de conduction a été introduite dans le modèle et couplée à la première bande de conduction. En passant de 300 K à 0 K, le couplage des deux bandes s'intensifie et elles se repoussent. La courbure de la première bande de conduction est modifiée, ce qui explique le changement de signe de $\frac{\partial E_g}{\partial T}$. L'étude du diagramme de phase des NPLs de HgTe aux grandes valeurs de k a donc permis d'expliquer l'influence de la température sur la largeur de bande interdite.

Conclusions et perspectives

Conclusion

Nous avons vu que pour contrôler la croissance des matériaux 2D comme les NPLs, il est essentiel de comprendre leurs mécanismes de formations. Outre ce point fondamental, dans une seconde approche, les NPLs peuvent aussi servir de substrat de croissance. En effet, il est possible de modifier la chimie de surface, de faire croître d'autres semiconducteurs ou encore de synthétiser via des procédés comme l'échange cationique des matériaux non synthétisables directement. Tout ceci, dans le but d'élargir le spectre optique, du visible à l'infrarouge. C'est dans ce contexte que s'est inscrite cette thèse.

Dans le chapitre II, un outil de croissance dans l'épaisseur a été développé, applicable à des NPLs préalablement synthétisées. En changeant les ligands carboxylates de NPLs de CdSe de 3 MCs ou 4 MCs, par des halogénures, il est possible de diminuer l'énergie surfacique. Des monomères de CdSe se dissolvent des bords et recristallisent équitablement sur les deux faces larges des NPLs. Une croissance par pas de 2 MCs est observée. Par conséquent, des NPLs de CdSe de 5 MCs, 7 MCs et 9 MCs sont synthétisées à partir des NPLs de CdSe 3 MCs. De la même manière des NPLs de CdSe de 6 MCs et 8 MCs sont synthétisées à partir des NPLs de CdSe 4 MCs. Ceci, pour des dimensions latérales très différentes. Cette méthode de dissolution/recristallisation a démontré sa versatilité, nous permettant de synthétiser des NPLs de CdTe de 5 MCs et 7 MCs et CdS de 6 MCs. Dans toutes ces croissances, la morphologie 2D des NPLs est conservée. Cependant, cela conduit à des NPLs dont les bords ne sont pas toujours très bien définis et dans le cas des grandes NPLs, des trous sont aussi observés. Nous avons identifié la dissolution des monomères comme étant l'étape limitante lors de la D/R. La recristallisation est indépendante de l'épaisseur mais la dissolution est moins favorable lorsque l'épaisseur augmente.

Dans le chapitre III, nous avons démontré qu'en ajoutant conjointement un précurseur de chalcogénure avec le précurseur d'halogénure de cadmium, il était possible de limiter la dissolution. Les monomères de CdSe recristallisent directement sur les faces larges et une augmentation de l'épaisseur par saut de 2 MCs est aussi observée. Ainsi, des homostructures cœur/coque de CdSe/CdSe(3MCs)/CdSe équivalentes à des NPLs de CdSe 5 MCs ont pu être synthétisées. Les propriétés optiques de ces NPLs sont équivalentes à celles obtenues par D/R mais les NPLs sont bien mieux définies sur les bords et les grandes surfaces. De nouveaux, la versatilité de la croissance directe a été confirmée sur des NPLs de CdTe 3 MCs, en obtenant des NPLs de CdTe 5 MCs. Des hétérostructures de CdSe/ZnSe et CdSe/CdTe ont aussi été obtenues par cette méthode. A noter que, grâce à cette méthode de croissance directe, les premières croissances de couches de CdTe ont été reportées. Nous avons aussi pu mettre en évidence le comportement orignal de l'exciton dans des homostructures avec marches. En effet, nous avons isolé volontairement des NPLs en cours de croissance qui présentent des zones d'épaisseurs différentes au sein d'une même nanoplaquette. Nous avons observé un décalage vers le rouge de l'émission dès les premiers instants de la croissance. L'exciton se localise vers les zones les plus épaisses avant de s'y recombiner. Dans ce cas, le confinement induit un alignement de bande type I intraparticulaire. Ces matériaux constituent donc le tout premier exemple de semiconducteur présentant une variation d'alignement de bande et ceci sans contraintes structurales (contrairement aux hétérostructures).

Dans le chapitre IV, nous nous sommes focalisés sur les NPLs de HgTe 3 MCs. Ces matériaux obtenus par échange cationique avec des NPLs de CdTe 3 MCs, présentent un fort potentiel applicatif dans le domaine infrarouge. Nous avons étudié l'influence du régime de confinement sur l'évolution de la largeur

de bande interdite en fonction de la pression et de la température. Nous avons vu que l'effet de la pression était indépendante de la taille (*i.e* confinement). Le gap des QDs et des NPLs de HgTe augmente avec la pression, tout comme le massif de HgTe. En revanche, l'étude en température a mis en évidence la particularité des NPLs. Ces matériaux fortement confinés, présentent une augmentation du gap en diminuant la température, contrairement aux larges QDs et massif de HgTe. Les simulations de Sébastien Sauvage (C2N) ont permis d'expliquer ce phénomène par la forte intéraction entre les deux premières bandes de conduction. La première bande de conduction, qui encaisse le confinement, fléchie sous l'impulsion de la seconde de bande de conduction lorsque la température diminue, $\frac{\partial E_g}{\partial T}$ change de signe et devient négatif. Finalement, la première bande de conduction ne présente plus un comportement parabolique pour les grandes valeurs de k.

Perspectives

La D/R et la croissance directe se sont montrés très intéressantes pour la synthèse de NPLs épaisses et monodisperses de CdSe et CdTe. Cependant certains points méritent d'être approfondis. En effet, la monodispersité des NPLs de CdTe plus épaisses (7 MCs notamment) doit être améliorée. Les difficultés rencontrées sur CdTe par croissance directe sont les mêmes. Les synthèses de coques de CdTe sur un cœur de NPLs de CdTe 3 MCs ne sont pas homogènes. Même si la population principale obtenue est celle de NPLs de CdTe 5 MCs, la spectroscopie en absorption montre la présence non négligeable de zones de 4 MCs et 6 MCs. Plus globalement, sur les NPLs larges de CdSe et CdTe, par croissance directe, nous n'avons pas pu observer d'amélioration de la fluorescence et du rendement quantique. De plus, la croissance directe de coques épaisses en une seule croissance sur les NPLs de CdSe 3 MCs n'a pas été démontrée (NPLs de CdSe de 7 MCs et 9 MCs). Les essais que nous avons menés ont abouti à une polydispersité trop importante en épaisseur. Nous avons aussi vu qu'il était possible de synthétiser des hétérostructures par croissance directe. Les NPLs de CdSe/CdTe et CdSe/ZnSe en sont des exemples. Il serait intéressant d'essayer d'utiliser d'autres métaux que le zinc, dont les synthèses n'ont pas encore été reportées. Nous pouvons notamment penser au mercure.

Les limites chimiques restent pour le moment une problématique majeure pour la synthèse de NPLs de HgE (E = Se, Te). Aucune synthèse directe n'a encore été reportée et les techniques de croissance à température ambiante, comme la c-ALD, n'ont pas permis la synthèse de NPLs de HgE (E = Se, Te) épaisses (plus de 3 MCs). Il serait donc intéressant d'appliquer la croissance directe à des NPLs à base de mercure. Ceci se ferait en 2 étapes : d'abord la synthèse de NPLs de HgSe ou HgTe par échange cationique puis la croissance directe sur ces matériaux, de coque de HgSe et HgTe. Cependant, les échanges cationiques ne sont pas optimisés pour être effectués sur de grandes quantités de NPLs. La croissance directe necessite des ressources assez importantes en NPLs de départ, ce que l'échange cationique ne peut donc pas encore assurer. Ces échanges ont été optimisés sur des volumes de NPLs de l'échelle de la centaine de µL. Il y a donc aussi un effort à produire sur l'obtention en grande quantité de NPLs de HgE (E= Se, Te) par échange cationique.

Les limites de quantité de matière sont, de manière générale, un frein pour étudier efficacement les NPLs à base de mercure. C'est une problématique qui s'est aussi retrouvée lors de l'étude des NPLs de HgTe en pression et température. Outre ce point, il serait intéressant de pousser cette étude à des matériaux de structures plus complexes que HgTe, comme les NPLs de HgTe/nCdS (n = 1, 2 ou 3)[70] ou CdSe/HgSe[90].

Publications et communications

Publications

- **Impact of dimensionality and confinement on the electronic properties of mercury chalcogenide nanocrystals**

Charlie Gréboval, Eva Izquierdo, Clément Livache, Bertille Martinez, Marion Dufour, Nicolas Goubet, ***Nicolas Moghaddam****, Junling Qu, Audrey Chu, Julien Ramade, Hervé Aubin, Hervé Cruguel, Mathieu Silly, Emmanuel Lhuillier and Sandrine Ithurria.,*

Nanoscale **2019** 11, 3905–3915

- **The Strong Confinement Regime in HgTe Two-Dimensional Nanoplatelets**

Nicolas Moghaddam*, Charlie Gréboval, Junling Qu, Audrey Chu, Prachi Rastogi, Clément Livache, Adrien Khalili, Xiang Zhen Xu, Benoit Baptiste, Stefan Klotz, Guy Fishman, Francesco Capitani, Sandrine Ithurria, Sébastien Sauvage, and Emmanuel Lhuillier.*

The Journal of Physical Chemistry C **2020** *124*, 23460-23468

- **Surface Modification of CdE (E: S, Se, and Te) Nanoplatelets to Reach Thicker Nanoplatelets and Homostructures with Confinement-Induced Intraparticle Type I Energy Level Alignment**

Nicolas Moghaddam*, Corentin Dabard, Marion Dufour, Hong Po, Xiangzhen Xu, Thomas Pons, Emmanuel Lhuillier, and Sandrine Ithurria.*

Journal of the American Chemical Society **2021** *143, 1863–1872*

Communications

- NanoGe *fall meeting online* 2020 - *Solution-based Two-dimensional Nanomaterials*
- Journées de l'école doctorale 397 (JED 397) 2020

Prix

- Prix du poster *Summer School* Bad Honnef
- Prix de la présentation oral JED 397

Annexes

I. Synthèse des précurseurs

Myristate de cadmium

Dans un ballon de 50 mL, 2,56 g d'oxyde de cadmium (20 mmol) et 11 g d'acide myristique (42 mmol) sont mélangés et dégazés pendant 30 minutes à 80 °C. Sous un flux d'argon, la température de la solution est fixée à 200 °C. La solution est maintenue à chaud jusqu'à ce qu'elle devienne incolore. Puis, la température est abaissée jusqu' à 60 °C et 30 mL de méthanol est ajoutée. Ceci permet de solubiliser l'excès d'acide myristique en solution. Le myristate de cadmium est précipité par centrifugation pendant 5 minutes à 6000 tours/min. Cette opération est répétée 3 fois en ajoutant à chaque fois du méthanol. Enfin, le myristate de cadmium est laissé sous cloche toute une nuit à 70 °C et sous vide.

Propionate de Cadmium

Dans un ballon de 100 mL, 5,18 g d'oxyde de cadmium (40,3 mmol) et 50 mL d'acide propionique sont mélangés et chauffés à 70 °C pendant 1 h sous argon. Lorsque la dissolution des précurseurs est complète et que la solution obtenue devient incolore, le chauffage est arrêté. Lorsque la température est inférieure à 50 °C, de l'acétone est ajoutée afin d'éliminer l'excès d'acide propionique en solution. Le propionate de cadmium est précipité par centrifugation pendant 5 minutes à 6000 tours/min. Cette opération est répétée 3 fois en ajoutant à chaque fois de l'acétone. Enfin, le propionate de cadmium est laissé sous cloche toute une nuit à 70 °C et sous vide.

TOPSe 1M

Dans la boîte à gants, 20 mL de trioctylphosphine et 1,58 g de sélénium (20 mmol) sont ajoutés à un pilulier et mis sous agitation toute une nuit. Lorsque la dissolution du sélénium est complète, l'agitation est arrêtée et la solution est conservée en boîte à gants afin d'éviter l'oxydation.

TOPTe 1M

Dans un ballon de 50 mL, 20 mL de trioctylphosphine et 2,54 g de tellure (20 mmol) sont mélangés et dégazés pendant 30 minutes à température ambiante. Sous un flux d'argon, la température est ensuite fixée à 270 °C. La solution est maintenue à chaud jusqu'à l'obtention d'une couleur jaune orangé signe de la dissolution complète du tellure. Le mélange est refroidi et la solution devient jaune. Elle est transvasée dans un pilulier et stockée en boîte à gants pour éviter toute oxydation.

CdX_2 (X = Cl, Br, I) à 0,5 M dans TBP ou mélange TBP/TOP

Dans un pilulier, 0,32 mmol de CdX_2 et 600 µL de TBP sont mélangés. La sonication de la solution permet d'obtenir une pâte qui est ensuite chauffée par pistolet chauffant (180 °C) jusqu'à dissolution complète. Les précurseurs étant hydratés, le pilulier est dégazé régulièrement afin d'éliminer les vapeurs d'eau. Si à température ambiante la solution reste limpide, la dissolution est complète sinon il faut chauffer à nouveau.

Il est possible de faire un mélange TBP/TOP pour apporter plus de gêne stérique en solution. Pour cela, les précurseurs sont d'abords dissouts dans 300 µL de TBP. Les étapes sont exactement les mêmes que précédemment. Après dissolution complète à TA, 300 µL de TOP sont ajoutés et mélangés à la solution.

Solution de précurseurs des souffre en phase apolaire

100 µL de sulfure d'ammonium (0,3 mmol) et 125 µL d'OLAm (0,4 mmol) sont mélangés dans 2 mL d'hexane. 200 µL de méthanol sont ajoutés et un mélange biphasique est obtenu. Le méthanol permet de retirer les traces d'eau et 75 µL de TOP sont aussi ajoutés pour éliminer les traces de polyséléinures.

Oléate de cadmium à 0,5 M

Dans un ballon de 100 mL, 30 mL d'AO et 1,92 mg d'oxyde de cadmium sont chauffés à 200 °C sous un flux d'argon pendant 1 h. La température est ensuite fixée à 60 °C et la solution est dégazée pendant 1 h sous vide.

II. Synthèse des nanoplaquettes

a. NPLs de chalcogénures de cadmium par synthèse directe

CdSe 3 MCs

Faibles dimensions latérales (12x100 nm). Dans un ballon de 50 mL, 240 mg d'acétate de cadmium (1 mmol), 150 µL d'acide oléique (0,5 mmol) et 15 mL d'ODE sont mélangés et dégazés pendant 30 minutes à 60 °C. Sous un flux d'argon, la température est fixée à 180 °C puis 300 µL d'une solution de TOPSe à 1M (0,3 mmol) sont ajoutés. Après 30 minutes, la solution est refroidie à température ambiante. Les NPLs sont précipitées (5 minutes à 6000 tours/min) et lavées deux fois avec 15 mL d'éthanol et 15 mL d'hexane. Les NPLs sont finalement redispersées dans 10 mL d'hexane

Grandes dimensions latérales (100x300 nm). Dans un ballon de 50 mL, 240 mg d'acétate de cadmium (1 mmol) et 15 mL d'ODE sont mélangés et dégazés pendant 30 minutes à 60 °C. Sous un flux d'argon, la température est fixée à 190 °C. Puis un mélange de 600 µL d'une solution de TOPSe à 1 M (0,6 mmol), 200 µL d'acide oléique (0,6 mmol) et 5 mL d'ODE est ajouté au goutte à goutte à 4 mL/h. A la fin de l'injection, la solution est refroidie à température ambiante. Les NPLs sont précipitées (5 minutes à 6000 tours/min) et lavées deux fois avec 15 mL d'éthanol et 15 mL d'hexane. Les NPLs sont finalement redispersées dans 10 mL d'hexane.

CdSe 4 MCs

Dans un ballon de 50 mL, 24 mg de sélénium (0,3 mmol), 340 mg de myristate de cadmium (0,6 mmol) et 30 mL d'ODE sont mélangés et dégazés à température ambiante pendant 1h. Sous un flux d'argon, la température est fixée à 235 °C. Vers 205 °C, la solution devient orange intense et 110 mg d'acétate de cadmium (0,5 mmol) sont ajoutés à la solution. Après 10 minutes à 230 °C, la solution est refroidie et vers 160 °C, 500 µL d'acide oléique sont ajoutés. Les NPLs sont précipités une première fois avec 10 mL d'hexane. Cette première étape permet de séparer les NPLs (dans le culot) des QDs résiduels (restent en suspension). Dans les NPLs, il peut rester des traces de CdSe 3 MCs et pour les retirer les NPLs sont à nouveaux laver avec un mélange 10 mL d'hexane et 10 mL d'éthanol. Les CdSe 3 MCs sont très grandes et tombent donc plus facilement. Les NPLs de CdSe 4 MCs sont finalement redispersées dans 10 mL d'hexane.

CdTe 3 MCs[46]

Dans un ballon de 100 mL, 390 mg de propionate de cadmium (1,5 mmol), 240 µL d'acide oléique (0,7 mmol) et 30 mL d'ODE sont mélangés et mis à dégazés pendant 1 h à 90 °C. Sous un flux d'argon, la température est fixée à 210 °C et 300 µL d'une solution de TOPTe 1 M (0,3 mmol) diluée dans 5 mL d'ODE sont ajoutés à la solution. Des NPLs de CdTe 2 MCs sont principalement formées en début de réaction mais après 30 minutes, elles se dissolvent en la faveur des CdTe 3 MCs. La solution est ensuite refroidie et vers 160 °C 1,7 mL d'acide oléique sont ajoutés. Les NPLs sont lavées deux fois par centrifugation avec 15 mL d'hexane et 20 mL d'éthanol. Les NPLs de CdTe 3 MCs sont finalement redispersées dans 30 mL d'hexane.

CdS 4 MCs[110]

Dans un ballon de 25 mL, 53 mg d'acétate de cadmium (0,20 mmol), une solution de SODE (0,05 mmol de S) et de l'acide oléique (0,20 mmol) sont mélange à 10 mL d'ODE. La solution est degazée pendant 10 min à TA. Puis, sous un flux d'argon, la température est fixée à 260 °C. La réaction est suivie par spectroscopie d'absorption et lorsque est stoppée lorsque le premier pic excitonique atteint 407 nm. Les NPLs sont lavées

deux fois par centrifugation (4000 tours/minute 5 minutes) un mélange d'éthanol et de TBP. Les NPLs sont redispersées dans 10 mL d'hexane.

b. NPLs épaisses de chalcogénures de cadmium par croissance dans l'épaisseur

CdSe 5 MCs

Par Dissolution/Recristallisation. Dans un ballon de 25 mL, 500 µL de NPLs de CdSe 3 MCs larges, 10 µL d'AO et 3 mL d'ODE sont mélangés et dégazés à température ambiante pendant 15 minutes. Sous un flux d'argon, la température est fixée à 160 °C puis 40 µL d'une solution de chlorure de cadmium dans de la TBP à 0,5 M est introduite. La cinétique de réaction est suivie par spectroscopie d'absorption et lorsque le premier pic excitonique atteint 565 nm, 20 mg d'acétate de cadmium sont ajoutés à la solution. 20 minutes plus tard, la solution est refroidie jusqu'à TA. Les NPLs sont lavées par centrifugation (5 minutes à 6000 tours/min) avec un mélange de 15 mL de toluène et 5 mL d'éthanol pour retirer tous les précurseurs en excès. Les NPLs sont finalement redispersées dans 5 mL de toluène.

Par croissance directe. Dans un ballon de 25 mL, 500 µL de NPLs de CdSe 3 MCs larges, 10 µL d'AO et 3 mL d'ODE sont mélangés et dégazés à température ambiante pendant 15 minutes. Sous un flux d'argon, la température est fixée à 170 °C puis 40 µL d'un mélange de 20 µL d'une solution de chlorure de cadmium dans de la TBP à 0,5 M et 20 µL de TOPSe à 0,5 M sont introduits. La cinétique de réaction est suivie par spectroscopie d'absorption et lorsque le premier pic excitonique atteint 545 nm soit après 10 – 15 minutes de réaction, 20 mg d'acétate de cadmium sont ajoutés à la solution. Après 10 minutes, la température est fixée à 180 °C pour 5 minutes afin de favoriser le réarrangement surfacique. La solution est enfin refroidie jusqu'à TA. Les NPLs sont lavées par centrifugation (5 minutes à 6000 tours/min) avec un mélange de 15 mL de toluène et 5 mL d'éthanol pour retirer tous les précurseurs en excès. Les NPLs sont finalement redispersées dans 5 mL de toluène.

CdSe 6 MCs

Par Dissolution/Recristallisation. Dans un ballon de 25 mL, 1,5 mL de NPLs de CdSe 4 MCs, 30 µL d'AO et 3 mL d'ODE sont mélangés et dégazés à température ambiante pendant 15 minutes. Sous un flux d'argon, la température est fixée à 160 °C puis 40 µL d'une solution de chlorure de cadmium dans de la TBP/TOP (50/50) à 0,5 M est introduite. La TOP permet d'apporter une gêne stérique supplémentaire entre les NPLs de CdSe 4 MCs qui s'agrègent facilement. La cinétique de réaction est suivie par spectroscopie d'absorption et lorsque le premier pic excitonique atteint 590 nm, 20 mg d'acétate de cadmium sont ajoutés à la solution. 20 minutes plus tard, la solution est refroidie jusqu'à TA. Les NPLs sont lavées par centrifugation (5 minutes à 6000 tours/min) avec un mélange de 15 mL de toluène et 5 mL d'éthanol pour retirer tous les précurseurs en excès. Les NPLs sont finalement redispersées dans 5 mL de toluène.

Par croissance directe. Dans un ballon de 25 mL, 1,5 mL de NPLs de CdSe 4 MCs, 30 µL d'AO et 3 mL d'ODE sont mélangés et dégazés à température ambiante pendant 15 minutes. Sous un flux d'argon, la température est fixée à 170 °C puis 40 µL d'un mélange de 10 µL d'une solution de chlorure de cadmium dans de la TBP/TOP (50/50) à 0,5 M, 10 µL d'oléate de cadmium (augmenter encore plus la gêne stérique entre NPLs) à 0,5 M et 20 µL de TOPSe à 0,5 M sont introduits. La cinétique de réaction est suivie par spectroscopie d'absorption et lorsque le premier pic excitonique atteint 570 nm, 20 mg d'acétate de cadmium sont ajoutés à la solution. Après 10 minutes, la température est fixée à 180 °C pour 5 minutes afin de favoriser le réarrangement surfacique. La solution est enfin refroidie jusqu'à TA. Les NPLs sont lavées par centrifugation (5 minutes à 6000 tours/min) avec un mélange de 15 mL de toluène et 5 mL d'éthanol pour retirer tous les précurseurs en excès. Les NPLs sont finalement redispersées dans 5 mL de toluène.

CdSe 7 MCs

Par Dissolution/Recristallisation. Dans un ballon de 25 mL, 500 µL de NPLs de CdSe 3 MCs larges, 10 µL d'AO et 3 mL d'ODE sont mélangés et dégazés à température ambiante pendant 15 minutes. Sous un flux d'argon, la température est fixée à 160 °C puis 40 µL d'une solution de chlorure de cadmium dans de la TBP à 0,5 M est introduite. La cinétique de réaction est suivie par spectroscopie d'absorption et lorsque le premier pic excitonique atteint 620 nm, 20 mg d'acétate de cadmium sont ajoutés à la solution. 20 minutes plus tard, la solution est refroidie jusqu'à TA. Les NPLs sont lavées par centrifugation (5 minutes à 6000 tours/min) avec un mélange de 15 mL de toluène et 5 mL d'éthanol pour retirer tous les précurseurs en excès. Les NPLs sont finalement redispersées dans 5 mL de toluène.

CdSe 8 MCs

Par Dissolution/Recristallisation. Dans un ballon de 25 mL, 1,5 mL µL de NPLs de CdSe 4 MCs, 30 µL d'AO et 3 mL d'ODE sont mélangés et dégazés à température ambiante pendant 15 minutes. Sous un flux d'argon, la température est fixée à 160 °C puis 40 µL d'une solution de chlorure de cadmium dans de la TBP/TOP (50/50) à 0,5 M est introduite. La TOP permet d'apporter une gêne stérique supplémentaire entre les NPLs de CdSe 4 MCs qui s'agrègent facilement. La cinétique de réaction est suivie par spectroscopie d'absorption et lorsque le premier pic excitonique atteint 635 nm, 20 mg d'acétate de cadmium sont ajoutés à la solution. 20 minutes plus tard, la solution est refroidie jusqu'à TA. Les NPLs sont lavées par centrifugation (5 minutes à 6000 tours/min) avec un mélange de 15 mL de toluène et 5 mL d'éthanol pour retirer tous les précurseurs en excès. Les NPLs sont finalement redispersées dans 5 mL de toluène.

CdSe 9 MCs

Par Dissolution/Recristallisation. Dans un ballon de 25 mL, 500 µL de NPLs de CdSe 3 MCs larges, 10 µL d'AO et 3 mL d'ODE sont mélangés et dégazés à température ambiante pendant 15 minutes. Sous un flux d'argon, la température est fixée à 160 °C puis 40 µL d'une solution de chlorure de cadmium dans de la TBP à 0,5 M est introduite. La cinétique de réaction est suivie par spectroscopie d'absorption et lorsque le premier pic excitonique atteint 650 nm, 20 mg d'acétate de cadmium sont ajoutés à la solution. 20 minutes plus tard, la solution est refroidie jusqu'à TA. Les NPLs sont lavées par centrifugation (5 minutes à 6000 tours/min) avec un mélange de 15 mL de toluène et 5 mL d'éthanol pour retirer tous les précurseurs en excès. Les NPLs sont finalement redispersées dans 5 mL de toluène.

CdTe 5 MCs

Par Dissolution/Recristallisation. Dans un ballon de 25 mL, 3 mL de NPLs de CdTe 3 MCs, 10 µL d'AO, 40 µL d'une solution de bromure de cadmium dans de la TBP à 0,5 M et 3 mL d'ODE sont mélangés et dégazés à température ambiante pendant 15 minutes. Sous un flux d'argon, la température est fixée à 150 °C et la cinétique de réaction est suivie par spectroscopie d'absorption. La température de la réaction est progressivement augmentée à 170 °C après quelques minutes de réaction. Lorsque le premier pic excitonique atteint 580 nm, 20 mg d'acétate de cadmium sont ajoutés à la solution. La température est à nouveau augmentée jusqu'à 180 °C pour 30 minutes. La solution est ensuite refroidie à partir du moment où le premier pic excitonique atteint 602 nm (transition hh-e des NPLs de CdTe 5 MCs). Les NPLs sont lavées par centrifugation (5 minutes à 6000 tours/min) avec un mélange de 15 mL de toluène et 5 mL d'éthanol pour retirer tous les précurseurs en excès. Les NPLs sont finalement redispersées dans 5 mL de toluène et conservées en boîte à gants.

Par croissance directe. Dans un ballon de 25 mL, 3 mL de NPLs de CdTe 3 MCs, 10 µL d'AO, 40 µL d'une solution de bromure de cadmium dans de la TBP à 0,5 M, 40 µL de TOPSe à 0,5 M et 3 mL d'ODE sont

mélangés et dégazés à température ambiante pendant 15 minutes. Sous un flux d'argon, la température est fixée à 150 °C et la cinétique de réaction est suivie par spectroscopie d'absorption. La température de la réaction est progressivement augmentée à 175 °C après quelques minutes de réaction. Lorsque le premier pic excitonique atteint 585 nm, 20 mg d'acétate de cadmium sont ajoutés à la solution. Après 20 minutes de réaction, le pic excitonique de la transition hh-e est stabilisé autour de 602 nm et la solution est refroidie à TA.). Les NPLs sont lavées par centrifugation (5 minutes à 6000 tours/min) avec un mélange de 15 mL de toluène et 5 mL d'éthanol pour retirer tous les précurseurs en excès. Les NPLs sont finalement redispersées dans 5 mL de toluène et conservées en boîte à gants.

CdTe 7 MCs

Par Dissolution/Recristallisation. Dans un ballon de 25 mL, 3 mL de NPLs de CdTe 3 MCs, 10 µL d'AO, 40 µL d'une solution de bromure de cadmium dans de la TBP à 0,5 M et 3 mL d'ODE sont mélangés et dégazés à température ambiante pendant 15 minutes. Sous un flux d'argon, la température est fixée à 150 °C et la cinétique de réaction est suivie par spectroscopie d'absorption. La température de la réaction est progressivement augmentée à 190 °C après quelques minutes de réaction. Lorsque le premier pic excitonique atteint 630 nm, 20 mg d'acétate de cadmium sont ajoutés à la solution. La température est à nouveau augmentée jusqu'à 200 °C pour 30 minutes. La solution est ensuite refroidie à partir du moment où le premier pic excitonique atteint 633 nm (transition hh-e des NPLs de CdTe 7 MCs). Les NPLs sont lavées par centrifugation (5 minutes à 6000 tours/min) avec un mélange de 15 mL de toluène et 5 mL d'éthanol pour retirer tous les précurseurs en excès. Les NPLs sont finalement redispersées dans 5 mL de toluène et conservées en boîte à gants.

CdS 6 MCs

Par Dissolution/Recristallisation. Dans un ballon de 25 mL, un équivalent de 20 µmol de cadmium de surface sont mélangés dans 3 mL d'ODE avec 10 µL d'AO. Le mélange est degazé à TA pendant 5 minutes. Sous un flux d'argon, la température est fixée à 180 °C puis 40 µL d'une solution de chlorure de cadmium dans de la TBP à 0,5 M est introduite. La cinétique de réaction est suivie par spectroscopie d'absorption et lorsque le premier pic excitonique atteint 450 nm, 20 mg d'acétate de cadmium sont ajoutés à la solution. Après 15 minutes, la solution est refroidie jusqu'à TA. Les NPLs sont lavées par centrifugation (5 minutes à 6000 tours/min) avec un mélange de 15 mL de toluène et 5 mL d'éthanol pour retirer tous les précurseurs en excès. Les NPLs sont finalement redispersées dans 5 mL de toluène.

c. NCs (faits par et à l'INSP) et NPLs (LPEM) de chalcogénures de mercure

HgTe 9k

Dans un ballon de 25 mL, 270 mg de $HgCl_2$ et 10 mL d'OLAm sont dégazés sous vide à 110 °C. La solution est claire et jaune. Sous un flux d'argon, la température est fixée à 60 °C et 1 mL de TOPTe 1M fraîchement sorti de boîte à gants est injecté. La solution se brunie rapidement. Après 50 secondes, 5 mL d'un mélange de DDT dans du toluène (20 % DDT) et 4 gouttes de TOP sont ajoutés à la solution qui est rapidement refroidie. Les QDs sont lavés deux fois par centrifugation en ajoutant à chaque de l'éthanol absolue. Les QDs sont filtrés par un filtre de 200 nm et redispersés dans du toluène.

HgTe 8k[152]

Dans un ballon de 25 mL, 270 mg de $HgCl_2$, 8 mL d'OLAm et 1,6 mL de DDT sont mélangés et dégazés sous vide pendant 1h à 100 °C. Sous un flux d'argon, la température est fixée à 60 °C puis 1 mL de TOPTe 1M fraîchement sorti de boîte à gants est injecté. La solution se brunie rapidement. La solution est maintenue à 60 °C pendant 1 minute avec une PL attendue à 1220 nm. La réaction est ensuite stoppée en la refroidissant par un bain d'eau et avec 10 mL de toluène ajouté au mélange. Les QDs sont lavés deux fois par centrifugation avec un mélange toluène/méthanol et sont redispersés dans 7,5 mL de toluène.

HgTe 6k[129]

Dans un ballon de 100 mL, 513 mg de $HgCl_2$ et 60 mL sont mélangés et dégazés sous vide pendant 1h à 110 °C. Sous flux d'argon, la température est fixée à 60 °C et 1,9 mL d'une solution fraîche de TOPTe 1M et 10 mL d'OLAm sont ajoutés au mélange. La solution se brunie puis se noircie. Après 3 min, 1 mL de DDT et 9 mL de toluène sont ajoutés pour stopper la réaction. Les QDs sont lavés par centrifugation avec de l'éthanol et redispersés dans le chloroforme. Le lavage est répété encore une fois, les QDs sont redispersés dans le chloroforme et filtré avec un filtre de 200 nm. Les QDs sont encore lavés deux fois et finalement redispersés dans du chloroforme.

HgTe 4k

Dans un ballon de 100 mL, 513 mg de $HgCl_2$ et 60 mL sont mélangés et dégazés sous vide pendant 1h à 110 °C. Sous flux d'argon, la température est fixée à 80 °C et 1,9 mL d'une solution fraîche de TOPTe 1M et 10 mL d'OLAm sont ajoutés au mélange. La solution se brunie puis se noircie. Après 3 min, 1 mL de DDT et 9 mL de toluène sont ajoutés pour stopper la réaction. Les QDs sont lavés par centrifugation avec de l'éthanol et redispersés dans le chloroforme. Le lavage est répété encore une fois, les QDs sont redispersés dans le chloroforme et filtré avec un filtre de 200 nm. Les QDs sont encore lavés deux fois et finalement redispersés dans du chloroforme.

HgTe 2k

Dans un ballon de 100 mL, 513 mg de $HgCl_2$ et 60 mL sont mélangés et dégazés sous vide pendant 1h à 110 °C. Sous flux d'argon, la température est fixée à 120 °C et 1,9 mL d'une solution fraîche de TOPTe 1M et 10 mL d'OLAm sont ajoutés au mélange. La solution se brunie puis se noircie. Après 3 min, 1 mL de DDT et 9 mL de toluène sont ajoutés pour stopper la réaction. Les QDs sont lavés par centrifugation avec de l'éthanol et redispersés dans le chloroforme. Le lavage est répété encore une fois, les QDs sont finalement redispersés dans le chloroforme.

NPLs HgSe 3 MCs

1 mL d'une solution de NPLs de CdSe 3 MCs (0,08 mmol de cadmium) est redispersé dans 3 mL d'hexane et 1 mL d'une solution d'acétate de mercure à 0,1 M (0,1 mmol de mercure) dans de l'OLAm est ajouté. Après 18h de réaction à température ambiante, l'échange est complet et les NPLs sont lavés par centrifugation (5 minutes à 6000 tours/min). Les NPLs de HgSe 3 MCs sont redispersées dans 1 mL de toluène.

NPLs HgTe 3 MCs

NPLs passivées par l'OLAm. 3 mL de NPLs de CdTe 3 MCs (0,08 mmol de cadmium) et 1 mL d'acétate de mercure à 0,1M dans de l'OLAm sont mélangés. Après une nuit de réaction à température ambiante, l'échange est complet et les NPLs sont lavés par centrifugation (5 minutes à 6000 tours/min). Les NPLs de HgTe 3 MCs sont redispersées dans 1 mL de toluène.

NPLs passivées par de l'AO. 200 µL de NPLs de CdTe 3 MCs (0,005 mmol de cadmium) et 60 µL d'une solution d'acétate de mercure dans la TOA à 0,1 M (0,006 mmol de mercure) sont mélangés dans 2 mL d'hexane. Après une nuit de réaction à température ambiante, l'échange est complet. 5 µL d'acide oléique sont ajoutés au mélange et les NPLs sont lavés par centrifugation (5 minutes à 6000 tours/min). Les NPLs de HgTe 3 MCs sont redispersées dans 1 mL de toluène.

NPLs HgTe/nCdS (n varie de 1 à 3) par c-ALD

L'équivalent de 1 µmol de mercure dans des NPLs de HgTe passivées par l'AO sont redispersées dans 1 mL d'hexane. 100 µL de la solution de souffre en phase apolaire sont ajoutés aux NPLs. Le mélange est agité avec vigueur puis les NPLs sont lavées par centrifugation (30 secondes à 10 000 tours/min). Les NPLs sont redispersées dans 2 mL d'hexane. L'OLAm permet de stabiliser les NPLs en phase apolaire. Ensuite, 200 µL d'une solution de bromure de cadmium à 0,1 M dans l'éthanol sont ajoutés au mélange afin de compléter la couche par du cadmium. La solution est agitée avec vigueur jusqu'à observer l'agrégation des NPLs. 20 µL d'OLAm sont ajoutés pour obtenir à suspension colloïdale stable. Les NPLs sont ensuite précipitées par centrifugation (30 secondes à 10 000 tours/min). Enfin, les NPLs de HgTe/1CdS sont redispersées dans 2 mL d'hexane. Ce cycle de croissance est reproduit pour chaque épaisseur de coque.

d. Echange de ligands sur NPLs de HgTe 3 MCs et HgSe 3 MCs

L'échange de ligands se fait à la suite de l'échange cationique. Pour un équivalent de cadmium (CdSe ou CdTe), 5 équivalents de d'acétate de mercure dans de l'OLAm (0,1 M) sont mélangés dans du toluène. L'échange cationique est suivi par spectroscopie d'absorption. Lorsque l'échange est terminé (transition hh-e à 750 nm pour HgSe et 880 nm pour HgTe, passivées par l'OLAm), 5 équivalents d'halogénure de mercure dans de l'OLAM (0,1 M) par rapport au cadmium de surface sont ajoutés. L'échange est à nouveau suivi par spectroscopie d'absorption. Les transitions hh-e pour HgSe sont identifées à 830 nm avec le bromure et 840 nm avec l'iodure. Pour HgTe ils sont respectivement à 905 nm et 915 nm. Les NPLs sont finalement lavées par centrifugation (30 secondes à 10 000 tours/minutes).

III. Outils de caractérisation

a. Spectroscopie

Absorption. Les spectres UV-Visible ont été obtenus avec un spectrophotomètre Shimadzu UV-1100. Les mesures sont faites sur des échantillons en solution (hexane ou toluène habituellement) mais peuvent aussi être faites sur film.

Absorption *in situ*. Les spectres UV-Visible directement en solution au cours des croissances ont été obtenus par un spectrophotomètre Avantes AvaSPec via une fibre optique. La source de lumière utilisée est une lampe deutérium-hélium Avalight. La sonde est directement insérée en solution et les mesures sont automatisées.

Emission et **Excitation**. Les spectres d'émission (Photoluminescence ou PL) et d'excitation (Photoluminescence d'excitation ou PLE) ont été obtenus avec un spectrophotomètre Edinburg Instrument. De même que pour l'absorption, les mesures sont faites sur des échantillons en solution (hexane ou toluène).

Rendement quantique. Les mesures de rendement quantique ont été faites sur le spectrophotomètre Edinburg Instrument à l'aide d'une sphère intégratrice. Elle est constituée d'une cavité avec un fort taux de réflexion. Une première mesure d'émission du solvant seul est faite dans une cuve en quartz. C'est la mesure de référence. Puis une autre mesure est faite sur une solution contenant les NPLs. Celle-ci doit être très peu concentrée pour éviter les phénomènes de réabsorption. A l'aide du logiciel F900, la différence entre la quantité de photon absorbée et émise par la source est mesurée et permet d'évaluer le rendement quantique de l'échantillon.

Temps de vie. Les mesures de temps de vie de fluorescence ont été obtenues avec un spectrophotomètre Edinburg Instrument. Un laser pulsé excite une solution de NPLs à la longueur d'onde souhaité et l'écart entre 2 pulses est suffisamment grand pour retourner à l'été initial avant de réexciter.

Infrarouge TA. Les mesures en infrarouge ont été faites avec un FTIR (« Fourrier Transforme InfraRed ») Bruker Vortex 70 dans la configuration ATR (« Attenuated Totale Reflectance »). Une goutte concentrée d'une solution de NPLs est déposée sur le chemin de la source IR. Après évaporation complète du solvant la mesure est effectuée.

Infrarouge en fonction de la température. Les solutions de NCs sont déposées sur un support en silicium pour le moyen infrarouge et sur un substrat de CaF_2 pour le proche infrarouge. L'échantillon est emprisonné dans un cryostat en cycle fermé. L'échantillon est placé sur le chemin optique du FTIR (Thermo Fischer iS 50). Deux sources ont été utilisées pour les mesures. Une source blanche pour le proche infrarouge et un globar pour le moyen infrarouge. De même deux détecteurs ont été utilisés. Un InGaAs pour le proche infrarouge et un DTGS pour le moyen IR. Le blanc est mesuré dans chaque cas dans la même configuration et à TA, sans échantillon.

Infrarouge en fonction de la pression. Une cellule à enclumes de diamant est remplie avec du NaCl et avec un cristal de ruby (10 nm). L'enclume est refermée afin de former un film homogène. L'enclume est réouverte et une goutte de d'échantillons dans du toluène est déposée afin de former un film uniforme en évaporant le solvant. L'enclume est fermée à nouveau et placé dans un microscope Cassegrain. La pression est induite à l'échantillon par deux membranes contrôlées par de l'hélium gazeux. La pression *in situ* est suivie par la photoluminescence du ruby. C'est pourquoi un laser (532 nm) traverse aussi l'échantillon. Le ruby présente un pic à 694 nm à pression standard. La pression est modifiée et après stabilisation du pic d'émission du ruby, le spectre d'absorption est mesuré avec un FTIR Nicolet iS50 équipé d'un globar comme source et un détecteur au silicium. Les mesures ont été faites entre 0 et 4 GPa en vérifiant à chaque fois la réversibilité de l'effet de la pression en revenant à pression standard.

MEB-EDX. Les analyses élémentaires en composition ont été faites grâce à un Microscope à Balayage Electronique FEI Magellan couplé à une sonde EDX Oxford. L'étude spectroscopique par dispersion en énergie des photons X se fait avec un courant de 1,5 nA et une tension de 20 kV. Le MEB n'a pas servi à l'imagerie dans les études des NPLs.

b. Microscopie

MET. Les images des NPLs ont été obtenues par un Microscope Electronique à transmission JEOL 2010F à 200 kV. Une goutte d'échantillon en solution est déposée sur une grille en cuivre quadrillée par un film de carbone. Le solvant est évaporé en laissant les grilles sous vide secondaire durant une nuit.

c. Structure cristalline

DRX. Les diffractogrammes sont obtenus grâce à un Diffractomètre à Rayons X Philips X'Pert et l'émission K_α (λ = 1,54 Å) du cuivre à 40 kV et 40 mA.

DRX sous pression. Les diffractogrammes sous pression sont obtenus grâce à un diffractomètre Rigaku MM007HF à l'IMPMC (L'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie). L'échantillon (sous forme de film) est placé dans une cellule à enclumes de diamant, avec un cristal de ruby (10 nm) et un milieu de propagation de la pression (mélange 4:1 de méthanol et éthanol).

Bibliographie

1. Murray, C. B., Norris, D. J. & Bawendi, M. G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706–8715 (1993).
2. Joo, J., Sung Son, J., Gu Kwon, S., Ho Yu, J. & Hyeon, T. Low-Temperature Solution-Phase Synthesis of Quantum Well Structured CdSe Nanoribbons. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 5632–5633 (2006).
3. Ithurria, S. & Dubertret, B. Quasi 2D colloidal CdSe platelets with thicknesses controlled at the atomic level. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 16504–16505 (2008).
4. Chen, Z., Nadal, B., Mahler, B., Aubin, H. & Dubertret, B. Quasi-2D Colloidal Semiconductor Nanoplatelets for Narrow Electroluminescence. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 295–302 (2014).
5. Guzelturk, B., Kelestemur, Y., Olutas, M., Delikanli, S. & Demir, H. V. Amplified Spontaneous Emission and Lasing in Colloidal Nanoplatelets. *ACS Nano* **8**, 6599–6605 (2014).
6. Y, G. *et al.* Low-threshold lasing from colloidal CdSe/CdSeTe core/alloyed-crown type-II heteronanoplatelets. *Nanoscale* **10**, 9466–9475 (2018).
7. Buffard, A. *et al.* Mechanistic Insight and Optimization of InP Nanocrystals Synthesized with Aminophosphines. *Chem. Mater.* **28**, 5925–5934 (2016).
8. Sze, SM. Semiconductor devices, physics and technology (2002).
9. Chopra, K. L., Paulson, P. D. & Dutta, V. Thin-film solar cells: an overview. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **12**, 69–92 (2004).
10. Nakamura, S., Mukai, T. & Senoh, M. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1687–1689 (1994).
11. Reiss, P. & Chandezon, F. Nanocristaux semi-conducteurs fluorescents. Des nanoparticules aux applications multiples. *Ref TIP520WEB - 'Optique Photonique'* (2015).
12. Meulenberg, R. W. *et al.* Determination of the exciton binding energy in CdSe quantum dots. *ACS Nano* **3**, 325–330 (2009).
13. Rinnerbauer, V., Hingerl, K., Kovalenko, M. & Heiss, W. Effect of quantum confinement on higher transitions in HgTe nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 193114 (2006).
14. Harutyunyan, V. A., Mkrtchyan, M. A., Kazaryan, E. M. & Hayrapetyan, D. B. Interband Absorption and Photoluminescence in Nanospherical InP/InAs/InP Core/Shell/Shell Heterostructure. *J. Contemp. Phys.* **54**, 33–45 (2019).
15. Yoon, B., Jeong, J. & Jeong, K. S. Higher Quantum State Transitions in Colloidal Quantum Dot with Heavy Electron Doping. *J. Phys. Chem. C* **120**, 22062–22068 (2016).
16. Ekimov, A. I., Onushchenko, A. A., Ekimov, A. I. & Onushchenko, A. A. Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals. *JETPL* **34**, 345 (1981).
17. A. L. Efros, Al. L. Efros, "Interband Absorption of Light in a Semiconductor Sphere, Soviet Physics - Semiconductors. Vol. 16, No. 7 (1982) pp. 772-775.
18. Esaki, L. & Tsu, R. Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors. *Microelectron. Reliab.* **9**, 463 (1970).
19. Brus, L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: Experiment and theory. *Journal of*

Physical Chemistry **90**, 2555–2560 (1986).

20. Benchamekh, R. *et al.* Tight-binding calculations of image charge effects in colloidal nanoscale platelets of CdSe Tight-binding calculations of image charge effects in colloidal nanoscale platelets of CdSe Tight-binding calculations of image charge effects in colloidal nanosca. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **89**, (1998).

21. Kim, Y. D. *et al.* Optical properties of zinc-blende CdSe and $Zn_xCd_{1-x}Se$ films grown on GaAs. *Phys. Rev. B* **49**, 7262–7270 (1994).

22. Ithurria, S. *et al.* Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure. *Nat. Mater.* **10**, 936–941 (2011).

23. Cho, W. *et al.* Direct Synthesis of Six-Monolayer (1.9 nm) Thick Zinc-Blende CdSe Nanoplatelets Emitting at 585 nm. *Chem. Mater.* **30**, 6957–6960 (2018).

24. Christodoulou, S. *et al.* Chloride-Induced Thickness Control in CdSe Nanoplatelets. *Nano Lett.* **18**, 6248–6254 (2018).

25. Green, M. L. H. A new approach to the formal classification of covalent compounds of the elements. *J. Organomet. Chem.* **500**, 127–148 (1995).

26. Antanovich, A. *et al.* A strain-induced exciton transition energy shift in CdSe nanoplatelets: The impact of an organic ligand shell. *Nanoscale* **9**, 18042–18053 (2017).

27. Nasilowski, M., Mahler, B., Lhuillier, E., Ithurria, S. & Dubertret, B. Two-Dimensional Colloidal Nanocrystals. *Chem. Rev.* **116**, 10934–10982 (2016).

28. Izquierdo, E. Synthèse et caractérisation d'homostructures et d'hétérostructures de nanoplaquettes de chalcogénures de mercure, ESPCI PSL, Paris. (2018).

29. Liu, B. *et al.* Nanocrystal light-emitting diodes based on type II nanoplatelets. *Nano Energy* **47**, 115–122 (2018).

30. Fan, F. *et al.* Colloidal $CdSe_{1-x}S_x$ Nanoplatelets with Narrow and Continuously-Tunable Electroluminescence. *Nano Lett.* **15**, 4611–4615 (2015).

31. Protesescu, L. *et al.* Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites ($CsPbX_3$, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Lett.* **15**, 3692–3696 (2015).

32. Empedocles, S. & Bawendi, M. Spectroscopy of single CdSe nanocrystallites. *Accounts of Chemical Research* **32**, 389–396 (1999).

33. Efros, A. L. *et al.* Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **54**, 4843–4856 (1996).

34. D. Tessier, M., Javaux, C., Maksimovic, I., Loriette, V. & Dubertret, B. Spectroscopy of Single CdSe Nanoplatelets. *ACS Nano* **6**, 6751–6758 (2012).

35. Benchamekh, R. *et al.* Tight-binding calculations of image-charge effects in colloidal nanoscale platelets of CdSe. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **89**, 035307 (2014).

36. Scott, R. *et al.* Time-Resolved Stark Spectroscopy in CdSe Nanoplatelets: Exciton Binding Energy, Polarizability, and Field-Dependent Radiative Rates. *Nano Lett.* **16**, 6576–6583 (2016).

37. Achtstein, A. W. *et al.* Electronic structure and exciton-phonon interaction in two-dimensional colloidal cdse nanosheets. *Nano Lett.* **12**, 3151–3157 (2012).

38. Franceschetti, A. & Zunger, A. Direct pseudopotential calculation of exciton coulomb and exchange energies in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 915–918 (1997).

39. Lamer, V. K. & Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4847–4854 (1950).

40. Ott, F. D. *et al.* Ripening of Semiconductor Nanoplatelets. *Nano Lett.* **17**, 6870–6877 (2017).

41. Peng, X. *et al.* Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature* **404**, 59–61 (2000).

42. Yu, H. *et al.* Cadmium Selenide Quantum Wires and the Transition from 3D to 2D Confinement. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 16168–16169 (2003).

43. Wang, F. *et al.* Two-Dimensional Semiconductor Nanocrystals: Properties, Templated Formation, and Magic-Size Nanocluster Intermediates. *Acc. Chem. Res.* **48**, 13–21 (2014).

44. Piepenbrock, M. O. M., Stirner, T., Kelly, S. M. & O'Neill, M. A low-temperature synthesis for organically soluble HgTe nanocrystals exhibiting near-infrared photoluminescence and quantum confinement. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 7087–7090 (2006).

45. Yang, Y. A., Wu, H., Williams, K. R. & Cao, Y. C. Synthesis of CdSe and CdTe nanocrystals without precursor injection. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **44**, 6712–6715 (2005).

46. Pedetti, S. *et al.* Optimized synthesis of CdTe nanoplatelets and photoresponse of CdTe nanoplatelets films. *Chem. Mater.* **25**, 2455–2462 (2013).

47. Ithurria, S., Bousquet, G. & Dubertret, B. Continuous transition from 3D to 1D confinement observed during the formation of CdSe nanoplatelets. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 3070–3077 (2011).

48. Chen, Y., Chen, D., Li, Z. & Peng, X. Symmetry-Breaking for Formation of Rectangular CdSe Two-Dimensional Nanocrystals in Zinc-Blende Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 10009–10019 (2017).

49. Riedinger, A. *et al.* An intrinsic growth instability in isotropic materials leads to quasi-two-dimensional nanoplatelets. *Nat. Mater.* **16**, 743–748 (2017).

50. Jiang, Y. *et al.* Synthesis of CdSe Nanoplatelets without Short-Chain Ligands: Implication for Their Growth Mechanisms. *ACS Omega* **3**, 6199–6205 (2018).

51. Ott, F. D. *et al.* Ripening of Semiconductor Nanoplatelets. *Nano Lett.* **17**, 6870–6877 (2017).

52. Knüsel, P. N. *et al.* Experimental Evidence for Two-Dimensional Ostwald Ripening in Semiconductor Nanoplatelets. *Chem. Mater.* **32**, 3312–3319 (2020).

53. Mahler, B., Nadal, B., Bouet, C., Patriarche, G. & Dubertret, B. Core/Shell Colloidal Semiconductor Nanoplatelets. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 18591–18598 (2012).

54. Ithurria, S. & Talapin, D. V. Colloidal Atomic Layer Deposition (c-ALD) using self-limiting reactions at nanocrystal surface coupled to phase transfer between polar and nonpolar media. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 18585–18590 (2012).

55. Prudnikau, A., Chuvilin, A. & Artemyev, M. CdSe–CdS Nanoheteroplatelets with Efficient Photoexcitation of Central CdSe Region through Epitaxially Grown CdS Wings. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 14476–14479 (2013).

56. Pedetti, S., Ithurria, S., Heuclin, H., Patriarche, G. & Dubertret, B. Type-II CdSe/CdTe Core/Crown Semiconductor Nanoplatelets. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 16430–16438 (2014).

57. Ithurria, S., Guyot-Sionnest, P., Mahler, B. & Dubertret, B. Mn^{2+} as a radial pressure gauge in colloidal core/shell nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **99**, (2007).

58. Hines, M. A. & Guyot-Sionnest, P. Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals. *J. Phys. Chem.* **100**, 468–471 (1996).

59. Kim, S., Fisher, B., Eisler, H. J. & Bawendi, M. Type-II quantum dots: CdTe/CdSe(core/shell) and

CdSe/ZnTe(core/shell) heterostructures. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 11466–11467 (2003).

60. Nag, A. *et al.* Metal-free inorganic ligands for colloidal nanocrystals: S^{2-}, HS^{-}, Se^{2-}, HSe^{-}, Te^{2-}, HTe^{-}, TeS32-, OH-, and NH 2- as surface ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 10612–10620 (2011).

61. Dufour, M. *et al.* Halide Ligands To Release Strain in Cadmium Chalcogenide Nanoplatelets and Achieve High Brightness. *ACS Nano* **13**, 5326–5334 (2019).

62. Chu, A., Livache, C., Ithurria, S. & Lhuillier, E. Electronic structure robustness and design rules for 2D colloidal heterostructures. *J. Appl. Phys.* **123**, 035701 (2018).

63. Lhuillier, E. *et al.* Electrolyte-Gated Field Effect Transistor to Probe the Surface Defects and Morphology in Films of Thick CdSe Colloidal Nanoplatelets. *ACS Nano* **8**, 3813–3820 (2014).

64. Piveteau, L. *et al.* Colloidal-ALD-Grown Core/Shell CdSe/CdS Nanoplatelets as Seen by DNP Enhanced PASS−PIETA NMR Spectroscopy. **58**, 47 (2021).

65. Mahler, B. *et al.* Towards non-blinking colloidal quantum dots. *Nat. Mater. 2008 78* **7**, 659–664 (2008).

66. Rossinelli, A. A. *et al.* High-temperature growth of thick-shell CdSe/CdS core/shell nanoplatelets. *Chem. Commun.* **53**, 9938–9941 (2017).

67. Altintas, Y. *et al.* Highly Stable, Near-Unity Efficiency Atomically Flat Semiconductor Nanocrystals of CdSe/ZnS Hetero-Nanoplatelets Enabled by ZnS-Shell Hot-Injection Growth. *Small* **15**, 1804854 (2019).

68. Polovitsyn, A. *et al.* Synthesis of Air-Stable CdSe/ZnS Core-Shell Nanoplatelets with Tunable Emission Wavelength. *Chem. Mater.* **29**, 5671–5680 (2017).

69. Hazarika, A. *et al.* Colloidal Atomic Layer Deposition with Stationary Reactant Phases Enables Precise Synthesis of "Digital" II-VI Nano-heterostructures with Exquisite Control of Confinement and Strain. *J. Am. Chem. Soc.*, (2019).

70. Gréboval, C. *et al.* Impact of dimensionality and confinement on the electronic properties of mercury chalcogenide nanocrystals. *Nanoscale* **11**, 3905–3915 (2019).

71. Izquierdo, E. *et al.* Strongly Confined HgTe 2D Nanoplatelets as Narrow Near-Infrared Emitters. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 10496–10501 (2016).

72. Livache, C. *et al.* Charge Dynamics and Optolectronic Properties in HgTe Colloidal Quantum Wells. *Nano Lett.* **17**, 4067–4074 (2017).

73. Beberwyck, B. J., Surendranath, Y. & Alivisatos, A. P. Cation exchange: A versatile tool for nanomaterials synthesis. *J. Phys. Chem. C* **117**, 19759–19770 (2013).

74. Dong, H. S., Hughes, S. M., Yin, Y. & Alivisatos, A. P. Cation exchange reactions in ionic nanocrystals. *Science (80).* **306**, 1009–1012 (2004).

75. Trizio, L. De & Manna, L. Forging Colloidal Nanostructures via Cation Exchange Reactions. *Chem. Rev.* **116**, 10852–10887 (2016).

76. Sharma, M. *et al.* Understanding the Journey of Dopant Copper Ions in Atomically Flat Colloidal Nanocrystals of CdSe Nanoplatelets Using Partial Cation Exchange Reactions. *Chem. Mater.* **30**, 3265–3275 (2018).

77. Khan, A. H. *et al.* Tunable and Efficient Red to Near-Infrared Photoluminescence by Synergistic Exploitation of Core and Surface Silver Doping of CdSe Nanoplatelets. *Chem. Mater.* **31**, 1450–1459 (2019).

78. Dufour, M. *et al.* Doping as a Strategy to Tune Color of 2D Colloidal Nanoplatelets. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 10128–10134 (2019).

79. Kelestemur, Y. *et al.* $CdSe/CdSe_{1-x}Te_x$ Core/Crown Heteronanoplatelets: Tuning the Excitonic Properties without Changing the Thickness. *J. Phys. Chem. C* **121**, 4650–4658 (2017).

80. Saidzhonov, B. M., Zaytsev, V. B., Eliseev, A. A., Grishko, A. Y. & Vasiliev, R. B. Highly Luminescent Gradient Alloy $CdSe_{1-x}S_x$ Nanoplatelets with Reduced Reabsorption for White-Light Generation. *ACS Photonics* **7**, 3188–3198 (2020).

81. Dufour, M. *et al.* Engineering Bicolor Emission in 2D Core/Crown $CdSe/CdSe_{1-x}Te_x$ Nanoplatelet Heterostructures Using Band-Offset Tuning. *J. Phys. Chem. C* **121**, (2017).

82. Tessier, M. D. *et al.* Efficient Exciton Concentrators Built from Colloidal Core/Crown CdSe/CdS Semiconductor Nanoplatelets. *Nano Lett.* **14**, 207–213 (2013).

83. Khan, A. H. *et al.* CdSe/CdS/CdTe Core/Barrier/Crown Nanoplatelets: Synthesis, Optoelectronic Properties, and Multiphoton Fluorescence Upconversion. *ACS Nano* **14**, 4206–4215 (2020).

84. Jenny, H. Studies on the mechanism of ionic exchange in colloidal aluminum silicates. *J. Phys. Chem.* **36**, 2217–2258 (1932).

85. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry - I. David Brown - Oxford University Press. (2001).

86. Pearson R G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part I: fundamental principles. *J. Chem. Educ.* 45:581-7 (1968).

87. Rivest, J. B. & Jain, P. K. Cation exchange on the nanoscale: An emerging technique for new material synthesis, device fabrication, and chemical sensing. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 89–96 (2013).

88. Luther, J. M., Zheng, H., Sadtler, B. & Alivisatos, A. P. Synthesis of PbS nanorods and other ionic nanocrystals of complex morphology by sequential cation exchange reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16851–16857 (2009).

89. Izquierdo, E. *et al.* Strongly Confined HgTe 2D Nanoplatelets as Narrow Near-Infrared Emitters. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 10496–10501 (2016).

90. Izquierdo, E. *et al.* Coupled HgSe colloidal quantum wells through a tunable barrier: A strategy to uncouple optical and transport band gap. *Chem. Mater.* **30**, 4065–4072 (2018).

91. Sahu, A. *et al.* Electronic impurity doping in CdSe nanocrystals. *Nano Lett.* **12**, 2587–2594 (2012).

92. Smith, A. M. & Nie, S. Bright and compact alloyed quantum dots with broadly tunable near-infrared absorption and fluorescence spectra through mercury cation exchange. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 24–26 (2011).

93. Acebrón, M. *et al.* Unexpected Optical Blue Shift in Large Colloidal Quantum Dots by Anionic Migration and Exchange. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 3124–3130 (2018).

94. Saruyama, M. *et al.* Spontaneous formation of wurzite-CdS/zinc blende-CdTe heterodimers through a partial anion exchange reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 17598–17601 (2011).

95. Gupta, S., Kershaw, S. V. & Rogach, A. L. Ion exchange in colloidal nanocrystals. *Advanced Materials* **25**, 6923–6944 (2013).

96. Nedelcu, G. *et al.* Fast Anion-Exchange in Highly Luminescent Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites ($CsPbX_3$, X = Cl, Br, I). *Nano Lett.* **15**, 5635–5640 (2015).

97. Yao, Y., Zhou, Y., Sanderson, W. M., Loomis, R. A. & Buhro, W. E. Metal-Halide-Ligated Cadmium Selenide Quantum Belts by Facile Surface Exchange. *Chem. Mater.* **30**, 2848–2857 (2018).

98. Moghaddam, N. *et al.* The Strong Confinement Regime in HgTe Two-Dimensional Nanoplatelets. *J. Phys. Chem. C* **124**, 23460–23468 (2020).

99. Dufour, M. Hétérostructures , dopage et chimie de surface : contrôle de la structure et des

propriétés optiques de nanoplaquettes de chalcogénures de cadmium Sorbonne Université, ESPCI. (2019).

100. C, S. *et al.* Ultrathin PbS sheets by two-dimensional oriented attachment. *Science* **329**, 550–553 (2010).

101. Khan, A. H. *et al.* Near-Infrared Emitting Colloidal PbS Nanoplatelets: Lateral Size Control and Optical Spectroscopy. *Chem. Mater.* **29**, 2883–2889 (2017).

102. Dufour, M. *et al.* Engineering Bicolor Emission in 2D Core/Crown CdSe/$CdSe_{1-x}Te_x$ Nanoplatelet Heterostructures Using Band-Offset Tuning. *J. Phys. Chem. C* **121**, 24816–24823 (2017).

103. Meerbach, C. *et al.* Halide-Assisted Synthesis of Cadmium Chalcogenide Nanoplatelets. *Chem. Mater.* **32**, 566–574 (2019).

104. Goel, R. G., Henry, W. P. & Jha, N. K. Reinvestigation of tricyclohexylphosphine complexes of zinc(II) and cadmium(II) halides. Preparation, characterization, and phosphorus-31 nuclear magnetic resonance and vibrational spectroscopic studies. *Inorg. Chem.* **21**, 2551–2555 (2002).

105. Goel, R. G. & Ogini, W. O. Preparation, characterization, and spectral studies of neutral tri-tert-butylphosphine complexes of zinc(II) and cadmium(II). *Inorg. Chem.* **16**, 1968–1972 (2002).

106. Bell, N. A., Dee, T. D., Goldstein, M. & Nowell, I. W. Cadmium(II) halide complexes of tertiary phosphines. Part II. Structural variations in the 1:1 series, $CdX_2(PR_3)$. *Inorganica Chim. Acta* **65**, L87–L89 (1982).

107. Ji, C. & Buhro, W. E. Two-Phase Ligand Exchanges on CdSe Nanoplatelets. *Chem. Mater.* **32**, 5290–5300 (2020).

108. Eyring, H. The activated complex in chemical reactions. *J. Chem. Phys.* **3**, 63–71 (1935).

109. Laidler, K. J. & King, M. C. The development of transition-state theory. *J. Phys. Chem.* **87**, 2657–2664 (1983).

110. Li, Z. *et al.* Uniform thickness and colloidal-stable CdS quantum disks with tunable thickness: Synthesis and properties. *Nano Res. 2012 55* **5**, 337–351 (2012).

111. Pedetti, S. Synthesis and optical properties of II-VI colloidal two-dimensional nanocrystals: Homo- and Hetero-structures, ESPCI PSL, Paris. (2008).

112. Rossinelli, A. A. *et al.* Compositional Grading for Efficient and Narrowband Emission in CdSe-Based Core/Shell Nanoplatelets. *Chem. Mater.* **31**, 9567–9578 (2019).

113. Gréboval, C. *et al.* Mercury Chalcogenide Quantum Dots: Material Perspective for Device Integration. *Chemical Reviews* **121**, 3627–3700 (2021).

114. Schliehe, C. *et al.* Ultrathin PbS Sheets by Two-Dimensional Oriented Attachment. *Science (80).* **329**, 550–553 (2010).

115. Lhuillier, E. *et al.* Infrared Photodetection Based on Colloidal Quantum-Dot Films with High Mobility and Optical Absorption up to THz. *Nano Lett.* **16**, 1282–1286 (2016).

116. Goubet, N. *et al.* Terahertz HgTe Nanocrystals: Beyond Confinement. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 5033–5036 (2018).

117. Lhuillier, E., Keuleyan, S. & Guyot-Sionnest, P. Optical properties of HgTe colloidal quantum dots. *Nanotechnology* **23**, 175705 (2012).

118. Chen, M. & Guyot-Sionnest, P. Reversible Electrochemistry of Mercury Chalcogenide Colloidal Quantum Dot Films. *ACS Nano* **11**, 4165–4173 (2017).

119. Hudson, M. H. *et al.* Conduction Band Fine Structure in Colloidal HgTe Quantum Dots. *ACS*

Nano **12**, 9397–9404 (2018).

120. Allan, G. & Delerue, C. Tight-binding calculations of the optical properties of HgTe nanocrystals. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **86**, 165437 (2012).

121. Keuleyan, S. E., Guyot-Sionnest, P., Delerue, C. & Allan, G. Mercury telluride colloidal quantum dots: Electronic structure, size-dependent spectra, and photocurrent detection up to 12 μm. *ACS Nano* **8**, 8676–8682 (2014).

122. Miillenborn, M. *et al.* Characterization of Solution-Synthesized CdTe and HgTe. *Appl. Phys* **56**, (1993).

123. Rogach, A. *et al.* Colloidally Prepared HgTe Nanocrystals with Strong Room-Temperature Infrared Luminescence. *Adv. Mater.* **11**, 552–555 (1999).

124. Harrison, M. T. *et al.* Investigation of factors affecting the photoluminescence of colloidally-prepared HgTe nanocrystals. *J. Mater. Chem.* **9**, 2721–2722 (1999).

125. Abdelazim, N. M. *et al.* Room Temperature Synthesis of HgTe Quantum Dots in an Aprotic Solvent Realizing High Photoluminescence Quantum Yields in the Infrared. *Chem. Mater.* **29**, 7859–7867 (2017).

126. Kershaw, S. V., Yiu, W. K., Sergeev, A. & Rogach, A. L. Development of Synthetic Methods to Grow Long-Wavelength Infrared-Emitting HgTe Quantum Dots in Dimethylformamide. *Chem. Mater.* **32**, 3930–3943 (2020).

127. Green, M., Wakefield, G. & Dobson, P. J. A simple metalorganic route to organically passivated mercury telluride nanocrystals. *J. Mater. Chem.* **13**, 1076–1078 (2003).

128. Kovalenko, M. V. *et al.* Colloidal HgTe nanocrystals with widely tunable narrow band gap energies: From telecommunications to molecular vibrations. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3516–3517 (2006).

129. Keuleyan, S., Lhuillier, E. & Guyot-Sionnest, P. Synthesis of colloidal HgTe quantum dots for narrow mid-IR emission and detection. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 16422–16424 (2011).

130. Geiregat, P., Van Thourhout, D. & Hens, Z. A bright future for colloidal quantum dot lasers. *NPG Asia Mater.* **11**, (2019).

131. Guenzer, C. S. & Bienenstock, A. Temperature dependence of the HgTe band GaP. *Phys. Rev. B* **8**, 4655–4667 (1973).

132. Dobrowolska, M., Mycielski, A. & Dobrowolski, W. Determination of temperature dependence of energy gap in HgTe by oscillatory magnetotransmission measurements. *Solid State Commun.* **27**, 1233–1235 (1978).

133. Kushavah, D., Mohapatra, P. K. & Ghosh, P. Reduced carrier trapping in CdSe/ZnS/CdSe heterostructure quantum dots inferred from temperature dependent spectral studies. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **102**, 58–65 (2018).

134. Fonthal, G., Tirado-Mejía, L., Marín-Hurtado, J. I., Ariza-Calderón, H. & Mendoza-Alvarez, J. G. Temperature dependence of the band gap energy of crystalline CdTe. *J. Phys. Chem. Solids* **61**, 579–583 (2000).

135. Ramade, J. *et al.* Exciton-phonon coupling in a $CsPbBr_3$ single nanocrystal. *Appl. Phys. Lett.* **112**, (2018).

136. Olkhovets, A., Hsu, R. C., Lipovskii, A. & Wise, F. W. Size-dependent temperature variation of the energy gap in lead-salt quantum dots. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3539–3542 (1998).

137. Green, M. & Mirzai, H. Synthetic routes to mercury chalcogenide quantum dots. *Journal of Materials Chemistry C* **6**, 5097–5112 (2018).

138. Nozik, A. J. Quantum dot solar cells. in *Physic*a E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures **14**, 115–120 (2002).

139. Werner, A., Hochheimer, H. D., Strössner, K. & Jayaraman, A. High-pressure x-ray diffraction studies on HgTe and HgS to 20 GPa. *Phys. Rev. B* **28**, 3330–3334 (1983).

140. Livache, C. C. *et al.* Effect of Pressure on Interband and Intraband Transition of Mercury Chalcogenide Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C* **123**, 13122 (2019).

141. San-Miguel, A., Wright, N. G., McMahon, M. I. & Nelmes, R. J. Pressure evolution of the cinnabar phase of HgTe. *Phys. Rev. B* **51**, 8731–8736 (1995).

142. Düz, I., Erdem, I., Ozdemir Kart, S. & Kuzucu, V. First principles investigations of HgX (X=S, Se and Te). *Arch. Mater. Sci. Eng.* **79**, 5–11 (2016).

143. Meulenberg, R. W. & Strouse, G. F. Pressure-induced electronic coupling in CdSe semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **66**, 353171–353176 (2002).

144. Li, B. *et al.* Pressure-dependent photoluminescence of CdSe/ZnS quantum dots: Critical point of different pressure regimes. *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* **383**, 1483–1486 (2019).

145. Fan, H. M. *et al.* High pressure photoluminescence and Raman investigations of CdSe/ZnS core/shell quantum dots. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 021921 (2007).

146. Śniadower, L., Psoda, M. & Gałązka, R. R. X-Ray Measurements of Lattice Dilatation in HgTe. *Phys. Status Solidi* **28**, K121–K123 (1968).

147. Feng, W., Xiao, D., Zhang, Y. & Yao, Y. Half-Heusler topological insulators: A first-principles study with the Tran-Blaha modified Becke-Johnson density functional. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **82**, 235121 (2010).

148. Laurenti, J. P. *et al.* Temperature dependence of the fundamental absorption edge of mercury cadmium telluride. *J. Appl. Phys.* **67**, 6454–6460 (1990).

149. Svane, A. *et al.* Quasiparticle band structures of β-HgS, HgSe, and HgTe. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **84**, 205205 (2011).

150. Pokatilov, E. P., Fonoberov, V. A., Fomin, V. M. & Devreese, J. T. Electron and hole states in quantum dot quantum wells within a spherical eight-band model. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **64**, 2453291–2453297 (2001).

151. Man, P. & Pan, D. S. Infrared absorption in HgTe. *Phys. Rev. B* **44**, 8745–8758 (1991).

152. Geiregat, P. *et al.* Continuous-wave infrared optical gain and amplified spontaneous emission at ultralow threshold by colloidal HgTe quantum dots. *Nat. Mater.* **17**, 35–41 (2018).

RÉSUMÉ

Les nanoplaquettes de chalcogénures de cadmium sont des semiconducteurs de la famille II-VI, dont l'épaisseur est contrôlée à la monocouche atomique près, permettant ainsi un contrôle fin de leurs propriétés optiques. Ces matériaux peuvent s'étendre sur une centaine de nanomètres et présenter une épaisseur de quelques nanomètres.

Lorsque les nanoplaquettes de CdSe 3 monocouches sont passivées par des ligands halogénures à température ambiante grâce à un précurseur de CdX_2 (X = Cl, Br, I), l'énergie surfacique diminue. En chauffant (160 °C), des monomères de CdSe se dissolvent des bords des nanoplaquettes pour cristalliser sur les grandes faces. Ici, les nanoplaquettes servent elles-mêmes de réservoir de chalcogénure La modification de la chimie de surface permet donc l'obtention d'objets plus épais jusqu'à 9 monocouches et monodisperses. La versatilité de cette méthode a été prouvée sur d'autres chalcogénures de cadmium. De plus, la compréhension du mécanisme de dissolution/recristallisation a permis de développer un outil de croissance de coque, d'épaisseur contrôlée. La synthèse d'homo- et hétérostructures originales a ainsi été effectuée. Pour la première fois, une couche de CdTe a pu être synthétisée sur des nanoplaquettes de CdSe et CdTe. Enfin, des nanoplaquettes de CdSe à marches au comportemet unique ont aussi été synthétisées. Ces dernières constituent le premier exemple de semiconducteurs avec un confinement induisant un alignement de bande de type I intraparticulaire et sans contrainte structurale.

Un autre aspect de mon travail s'est porté sur la compréhension de la structure électronique des nanoplaquettes de HgTe. Nous avons systématiquement exploré leurs diagrammes de phase en fonction du confinement, de la pression et de la température. Nos résultats montrent qu'en fonction de la pression, les nanoplaquettes (confinement fort) et les nanocristaux (confinement plus faible) de HgTe ont un comportement similaire au massif: la largeur de bande interdite augmente avec la pression. En revanche, en fonction de la température, le régime de confinement est déterminant. En diminuant la température de 300 K à 10 K, la largeur de bande interdite diminue pour les nanocristauxs les plus gros. Cette diminution est de moins en moins importante pour les nanocristauxs les plus confinés, jusqu'aux nanoplaquettes pour lesquelles la largeur de bande interdite augmente. La modélisation de cet effet a permis de mettre en évidence le rôle de la seconde bande de conduction, qui pour les nanoplaquettes, modifie la courbure de la première bande de conduction lorsque la température diminue.

MOTS CLÉS

Nanocristaux, semiconducteurs, colloïdes, 2 dimensions, propriétés optiques, visible, infrarouge, chimie de surface

ABSTRACT

Cadmium chalcogenide nanoplatelets are II-VI semiconductors. Their thickness is controlled at the atomic scale with extreme narrow optical features. These materials are few hundreds of nanometers in length and wide with a few nanometers thickness.

When passivated by halides, using a CdX_2 (X = Cl, Br, I) precursor at room temperature, the CdSe 3 monolayers nanoplatelets surface energy decreases. On heating at mild temperature (160 °C), CdSe monomers dissolve from the edges and recrystallize on the wide facets. Here, nanoplatelets become a chalcogenide reservoir. The modification of the surface chemistry allows then to obtain thicker nanoplatelets up to 9 monolayers and monodisperse. The versatility of the method has been proven on other cadmium chalcogenides. Thanks to the comprehension of the dissolution/recrystallization process we developed a new tool to grow shells with controlled thickness. Homo- and heterostructures have been grown by this method. For the very first time, a CdTe layer has been grown on CdSe and CdTe core NPLs. Unique stepped nanoplatelets have also been synthesized. These amazing materials are the first exemple of stress free semiconductors homostructures with confinement-induced intraparticle type I energy level alignment.

The comprehension of the electronic structure of HgTe nanoplatelets was also addressed. We systematically studied the phase diagram in function of the confinement, pressure and temperature. Our results show that with pressure, nanoplatelets (strong confinement) and nanocrystals (weaker confinement) of HgTe have a similar behavior than the bulk : the gap increases with the pressure. However, the confinement regime becomes a key factor in function of temperature. When it is decreased from 300 K to 10 K, the gap decreases for large nanocrystals. This trend is less important when nanocrystals are smaller. The gap even decreases for the most confined materials which are the nanoplatelets. The modelisation of this effect showed that the second conduction band bends the first one when the temperature is decreased.

KEYWORDS

Nanocrystals, semiconductors, colloids, 2 dimensions, optical properties, visible range, infrared range, surface chemistry