



HAL
open science

Élaboration et caractérisation de nanocristaux de sulfure de cadmium - dépôt en couches minces nanostructurées

Mathieu Frégnaux

► **To cite this version:**

Mathieu Frégnaux. Élaboration et caractérisation de nanocristaux de sulfure de cadmium - dépôt en couches minces nanostructurées. Autre [cond-mat.other]. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0284 . tel-01749397

HAL Id: tel-01749397

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749397>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Thèse de doctorat

présentée par

Mathieu FREGNAUX

en vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Discipline : Physique

Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Elaboration et caractérisation de nanocristaux de sulfure de cadmium - dépôt en couches minces nanostructurées

soutenue publiquement le 8 novembre 2012
devant le jury composé de :

Pr. Geoffrey STROUSE	Florida State University	Président
Pr. Claudine FILIATRE	Université de Franche-Comté	Rapporteur
Pr. Eric TOURNIE	Université de Montpellier II	Rapporteur
Pr. Gilles LERONDEL	Université de Technologie de Troyes	Examineur
Pr. Jean-Pierre LAURENTI	Université de Lorraine	Directeur de thèse
Pr. Jean-Jacques GAUMET	Université de Lorraine	Directeur de thèse
Dr. Stéphane DALMASSO	Université de Lorraine	Encadrant de thèse
Pr. Dominik SCHANIEL	Université de Lorraine	Invité

Les idées ne sont pas faites pour être pensées mais vécues.

André Malraux

On ne fait jamais d'erreur sans se tromper.

Jacques Prévert

Avant propos

Paradoxalement, cette section « avant propos » située au début du manuscrit est la dernière que j'ai eu le plaisir et l'honneur de rédiger. C'est donc avec un peu de recul et beaucoup d'émotion que je tiens à remercier tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à mes travaux de thèse.

J'adresse tout d'abord toute ma gratitude aux professeurs Jean-Pierre Laurenti et Jean-Jacques Gaumet pour avoir co-dirigé cette thèse et m'avoir permis de la réaliser dans des conditions privilégiées. Je tiens sincèrement à les remercier pour la liberté d'action qu'ils m'ont donnée à chaque étape de cette aventure. J'espère avoir été digne de leur confiance et que le travail présenté dans ces quelques pages répond à leurs attentes. Je suis très honoré d'avoir fait mes premiers pas de chercheur à leurs côtés.

Merci à mon encadrant de thèse, le docteur Stéphane Dalmasso, pour sa précision, sa rigueur, son dévouement et ses encouragements lors des différentes périodes de la thèse et plus particulièrement lors de la phase de rédaction.

J'adresse ensuite mes remerciements au professeur Olivier Pagès qui m'a permis d'évoluer au sein de son laboratoire au cours de ces trois années. Je le remercie pour son soutien, son accueil et sa confiance.

Je tiens également à remercier les professeurs Claudine Filiatre et Eric Tournié pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit. J'ai également une pensée pour les professeurs Gilles Lérondel et Dominik Schaniel. J'ai grandement apprécié l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et la pertinence de leurs remarques lors de la soutenance. J'adresse un grand « thank you » à celui qui a accepté de traverser

l'Atlantique pour juger mon travail tout en endossant le rôle de président de jury : le professeur Geoffrey Strouse. C'était un réel honneur et plaisir de le recevoir à Metz. Il est celui sans qui l'essentiel de ce travail n'aurait pu exister. Il a su m'apporter les clés pour réussir un transfert de compétences entre son groupe et l'Université de Lorraine. Mon séjour à Tallahassee en Floride aura été une grande expérience personnelle et scientifique. Je le remercie pour cette formidable opportunité qui a permis de grandes avancées dans l'étude des nanocristaux à Metz.

Je suis également très reconnaissant envers Didier Arl pour sa générosité, son écoute, sa patience et son grand sens de la communication. Les quelques mois passés à ses côtés lors de mon stage de Master 2 ont été un véritable tremplin pour le début de ma thèse.

Je témoigne toute ma reconnaissance aux collègues de la plateforme ellipsométrie avec qui c'est toujours un plaisir de travailler, Aotmane En Naciri et Yann Battie, sans oublier notre collègue rémois, Mickaël Gilliot. Je souhaite également remercier Francis Dujardin pour sa disponibilité et l'aide qu'il m'a apportée dans l'étude « théorique » des nanocristaux semi-conducteurs.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans l'aide des collaborations à l'échelle régionale avec Yudong Zhang, Denis Bouscaud et Alain Hazotte pour les mesures de microscopie électronique, mais également Sébastien Diliberto et Pierrick Durand pour les expériences de diffraction des rayons X.

Je ne saurais oublier mes voisins de bureau, Danièle et Jérôme Gleize, toujours prêts à me soutenir et à discuter autour d'une tasse de café. La transition est toute trouvée avec les adeptes de la machine à café sans qui une bonne journée de travail ne peut commencer : Clarice Perrin-Morizet dit « la petite », Jean-Luc Pierrot maître du spin coating et des blagues caustiques, Jean-Pierre Gobeau réparateur attitré d'ordinateur en fin de thèse, et enfin Pierre Magri et Ali Modaressi, les collègues chimistes toujours prêts à apporter leur soutien logistique.

Un immense merci à Angela Dell'Annunziata pour ses bons conseils, sa bonne humeur et sa disponibilité. Ces qualités font d'elle une personne exceptionnelle humainement parlant et un élément indispensable au bon fonctionnement du laboratoire et de l'institut. Dans la même veine, je souligne le travail formidable de

Didier Moinier au service technique qui, chaque jour, nous permet de travailler dans d'excellentes conditions. La version papier de ce manuscrit n'existerait pas sans l'intervention d'Yvon Carratero aussi à l'aise à la reprographie qu'à la piscine ou sur le tapis de course.

Mes remerciements ne seraient pas complets si je ne faisais pas mentions de mes collègues et amis, futurs docteurs, Nadège Brun, Estelle Sibille, Laure Pasquini, Jonathan Szymczak, Jonathan Jacoby, Sébastien Schramm, Loïc Becker et Laurent Weiss dit « le chauve ». Je souhaite également courage et réussite aux étudiants du « Pr. Strouse's group » que j'ai rencontrés à l'Université de Floride.

Jacques Briola, sa présence motivante et chaleureuse le jour de ma soutenance de thèse était une agréable surprise. Cet enseignant chevronné, désormais retraité, m'a accompagné du collège au lycée ; il m'a enseigné les bases de la physique et la chimie ; je lui dois ma dynamique et ma soif de connaissance. Je ne sais comment lui exprimer toute ma gratitude autrement qu'en lui promettant d'agir envers mes éventuels futurs étudiants comme lui l'a fait auprès de moi, si un jour l'occasion m'est donnée d'enseigner.

J'aurais eu du mal à terminer ce travail sans le soutien engagé de notre « technicien » Pascal Franchetti, véritable « Mac Gyver » capable de fabriquer des porte-échantillons avec trois fois rien. Grâce à lui, tout problème technique trouve une solution en un clin d'œil. Je n'oublierai pas de si tôt ses expressions imagées et son caractère trempé. Je le remercie pour sa confiance, sa gentillesse, sa disponibilité pendant ces trois ans. Comme il aime à le dire et je trouve que cette phrase résume très bien son état d'esprit « un mot, un geste, et Pascal fait le reste ! ». Sa présence réconfortante presque « paternelle » fait qu'aujourd'hui, je ne le considère plus comme un collègue mais comme un véritable ami.

Le mot de la fin sera naturellement pour ma famille sans qui ce travail n'aurait pu aboutir : ma mère Marie-Paule, mon père Philippe et mon frère Nicolas. Leurs valeurs et leur éducation sont les artisans de cet accomplissement. Je dédie cette thèse à tous ceux qui se reconnaîtront dans mon travail mais plus particulièrement à celle qui partage ma vie depuis plusieurs années, son amour et son soutien indéfectible sont en grande partie à l'origine de ma réussite : Floriane.

Table des matières

Avant propos	1
Table des matières	5
Liste des abréviations	11
Introduction.....	13
Chapitre 1.....	17
1. Généralités sur les matériaux semi-conducteurs	17
1.1. Structure électronique et propriétés optiques.....	17
1.1.1. Cas du semi-conducteur massif	17
1.1.1.1. Théorie des bandes d'énergie.....	17
1.1.1.2. Détails de la structure de bandes au voisinage du gap.....	20
1.1.1.3. Conséquences sur les propriétés optiques	24
a. Transitions interbandes	24
b. Transitions excitoniques	25
1.1.2. Cas des NC semi-conducteurs	26
1.1.2.1. Confinement quantique et régimes de confinement	26
1.1.2.2. Conséquences sur les propriétés optiques	28
a. Transitions entre états confinés	28
b. Transitions excitoniques	29
1.1.2.3. Considérations par rapport aux hypothèses	31
a. Géométrie de la boîte quantique.....	31

b.	Modèle multibande	31
c.	Etats de surface	33
1.2.	Voies d'élaboration de NC semi-conducteurs	33
1.2.1.	Mécanisme de formation : processus de nucléation et de croissance....	35
1.2.2.	Elaboration chimique des NC	36
1.2.2.1.	Synthèse en milieu aqueux	36
1.2.2.2.	Synthèse en milieu non aqueux	37
a.	Synthèse en solvant coordinant	37
b.	Synthèse en solvant non-coordinant	39
1.2.3.	Fonctionnalisation des NC	40
Chapitre 2.....		43
2.	Elaboration de nanocristaux de sulfure de cadmium par voie chimique.....	43
2.1.	Synthèse par source unique de précurseur.....	43
2.1.1.	Synthèse du précurseur carbone-métal.....	43
2.1.1.1.	Synthèse du précurseur intermédiaire Cd ₄	45
2.1.1.2.	Synthèse du précurseur pour la croissance Cd ₁₀ S ₄	45
2.1.2.	Caractérisation des précurseurs par spectrométrie de masse.....	46
2.1.2.1.	Principe général de la spectrométrie de masse	47
2.1.2.2.	Configuration ESI-FTICR.....	50
a.	Source d'ionisation par électronébulisation.....	50
b.	Analyseur à résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (FTICR)	51
2.1.2.3.	Analyse des précurseurs Cd ₄ et Cd ₁₀ S ₄	54
a.	Analyse du précurseur Cd ₄	55
b.	Analyse du précurseur Cd ₁₀ S ₄	56
2.1.3.	Croissance du précurseur unique par thermolyse	57
2.1.3.1.	Principe et mécanisme de croissance	57
2.1.3.2.	Profil de chauffage par paliers.....	58
2.2.	Synthèse par voie micro-ondes en solvant non-coordinant	62

2.2.1.	Principe de la synthèse par voie micro-ondes.....	62
2.2.2.	Protocole de synthèse.....	63
Chapitre 3.....		67
3.	Caractérisation physique et physico-chimique de nanocristaux de sulfure de cadmium	67
3.1.	Caractérisation des NC de CdS par spectrométrie de masse.....	68
3.1.1.	Présentation de la technique de SM MALDI-TOF	68
3.1.1.1.	Processus MALDI / LDI.....	69
3.1.1.2.	Analyseur à temps de vol (TOF)	72
a.	Principe de l'analyseur à TOF.....	73
b.	Pouvoir de résolution d'un TOF.....	74
3.1.2.	Dispositif expérimental	77
3.1.2.1.	Constitution du dépôt à irradier	77
3.1.2.2.	Paramètres instrumentaux du spectromètre de masse MALDI-TOF pour la détection des NC.....	78
3.1.3.	Analyse de NC de CdS par SM MALDI-TOF	79
3.1.3.1.	Empreinte spectrale des NC par SM MALDI-TOF	79
a.	Cas des NC obtenus par source unique de précurseur	79
b.	Cas des NC obtenus par voie micro-ondes.....	81
3.1.3.2.	Estimation du diamètre des NC de CdS.....	83
3.2.	Microscopie électronique en transmission (MET)	84
3.2.1.	Généralités sur la MET.....	84
3.2.2.	Dispositif expérimental	87
3.2.3.	Préparation des échantillons	88
3.2.4.	Tailles et distributions de tailles de NC de CdS	89
3.2.4.1.	Analyse par MET des NC obtenus par source unique de précurseur	89
3.2.4.2.	Analyse par MET des NC obtenus par voie micro-ondes	92
3.3.	Diffraction des rayons X (DRX)	95

3.3.1.	Principe de la DRX.....	95
3.3.2.	Dispositif expérimental	96
3.3.3.	Préparation des échantillons	97
3.3.4.	Analyse de NC de CdS par DRX.....	98
3.4.	Spectrométrie optique	99
3.4.1.	Principe des mesures.....	99
3.4.2.	Préparation des échantillons	100
3.4.3.	Dispositif expérimental	100
3.4.4.	Analyse de NC de CdS par spectrométrie optique	102
3.4.4.1.	Analyse des NC de CdS obtenus par source unique de précurseur	102
3.4.4.2.	Analyse des NC de CdS obtenus par voie micro-ondes	104
Chapitre 4.....		107
4.	Discussion générale.....	107
4.1.	Optimisation de croissance.....	107
4.2.	Protocole de caractérisations conjointes.....	110
4.2.1.	Comparaison MET/MALDI.....	110
4.2.1.1.	Tailles moyennes.....	110
4.2.1.2.	Dispersion de taille	112
4.2.2.	DRX – Würtzite/Zinc Blende.....	116
4.2.3.	Résonance excitonique et correspondance empirique taille/énergie...	117
4.2.4.	Analyse excitonique	118
4.2.4.1.	Energies de transition.....	119
4.2.4.2.	Stokes shift.....	120
4.2.5.	Etats de surface	122
4.3.	Stabilité des NC.....	124
4.3.1.	Stabilité des NC dans le temps	124
4.3.2.	MALDI/LDI	127
4.3.3.	Fonctionnalisation.....	130

4.3.3.1.	Protocole de fonctionnalisation	130
4.3.3.2.	Analyse des NC avant fonctionnalisation	131
4.3.3.3.	Analyse des NC après fonctionnalisation.....	132
Chapitre 5.....		135
5.	Couches minces nanostructurées	135
5.1.	Dépôt de couches minces par spin coating	136
5.1.1.	Principe du dépôt	136
5.1.2.	Mise en œuvre.....	137
5.1.3.	Mise au point du protocole de dépôt.....	137
5.1.3.1.	Dépôt d'une couche de polymère (PMMA)	137
5.1.3.2.	Dépôt de la couche mince de PMMA contenant les NC de CdS (CdS-PMMA).....	139
5.2.	Analyse des couches minces par microscopie électronique.....	140
5.2.1.	Microscopie électronique à balayage (MEB)/ Spectrométrie X dispersive en énergie (EDX) – Composition chimique.....	140
5.2.1.1.	Principe de la technique.....	140
5.2.1.2.	Dispositif expérimental.....	141
5.2.1.3.	Résultats	141
5.2.2.	Microscopie électronique à transmission en haute résolution (METHR) – Présence des nanoparticules	142
5.2.2.1.	Dispositif expérimental.....	142
5.2.2.2.	Résultats	143
5.3.	Analyse des couches minces par spectrométrie optique.....	145
5.3.1.	Absorption et photoluminescence.....	145
5.3.2.	Ellipsométrie spectroscopique	147
5.3.2.1.	Principe de l'ellipsométrie	147
5.3.2.2.	Dispositif expérimental.....	149
5.3.2.3.	Résultats	150
a.	Couche mince de PMMA.....	150

b. Couche mince de PMMA contenant des NC de CdS	152
Chapitre 6.....	153
6. Conclusion et perspectives	153
Liste des publications et communications.....	157
Références bibliographiques	161

Liste des abréviations

BC	Bande de conduction
BN	Benzonitrile
BQ	Boîte quantique
BV	Bande de valence
CdS-HDA	Nanocristaux de CdS synthétisés dans HDA (obtenus par source unique de précurseur)
CdS-PMMA	Couche mince de polymère PMMA contenant des nanocristaux de CdS
CdS-TOP	Nanocristaux de CdS synthétisés dans TOP (obtenus par voie micro-onde)
DRX	Diffraction des rayons X
EDX	Spectrométrie X dispersive en énergie
ESI	Ionisation par électronébullisation
FLN	Rétrécissement de ligne de fluorescence
FTICR	Résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier
HDA	Hexadécylamine
HH	Trous lourds
LDI	Ionisation-désorption laser
LH	Trous légers
MALDI	Ionisation-désorption laser assistée par matrice
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
METHR	Microscopie électronique en transmission en haute résolution
NC	Nanocristaux
NP	Nanoparticules
ODE	Octadécène
PIE	Extraction pulsée retardée
PL	Photoluminescence
PLE	Excitation de photoluminescence
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
SC	Semi-conducteur
SM	Spectrométrie de masse
SPh	Groupe thiophénolates (-SC ₆ H ₅)
TOF	Temps de vol
TOP	Triocetylphosphine
TOPO	Oxyde de triocetylphosphine
TOPS	Sulfure de triocetylphosphine
W	Würtzite (structure cristalline hexagonale)
ZB	Zinc Blende (structure cristalline cubique)

Introduction

Depuis les années 1970, l'intérêt de la communauté scientifique pour l'étude des objets à structure ou à dimensions nanométriques, plus communément appelés de nos jours nanostructures ou nanomatériaux, ne cesse de s'accroître¹. Cette dynamique est essentiellement motivée par les nombreuses avancées techniques dont les nanomatériaux sont porteurs dans les domaines de la biologie, de la médecine et de l'optoélectronique. Par ailleurs, les nanostructures suscitent également un intérêt fondamental avec l'étude de la matière à une échelle intermédiaire entre la molécule et la matière condensée.

Dans le domaine du semi-conducteur (SC), les progrès technologiques de ces dernières années ont permis de réduire les dimensions des structures jusqu'à la réalisation de cristaux de taille nanométrique selon les trois directions de l'espace (nanocristaux – NC) dans lesquels les porteurs de charges, électrons et trous, sont confinés. A cette échelle de taille, le spectre d'énergie des porteurs se réduit à des niveaux d'énergie discrets comme ceux d'un atome isolé bien que le NC soit encore constitué de plusieurs milliers d'atomes arrangés en ordre cristallin ; on parle alors de boîtes quantiques^{2,3} (BQ) ou « quantum dots » en anglais. Cette modification fondamentale de la structure électronique par rapport à celle des cristaux massifs se traduit par une évolution des propriétés optiques du cristal en fonction de sa taille⁴⁻⁷. Cette spécificité laisse entrevoir la possibilité d'ajuster les longueurs d'onde de fonctionnement des systèmes optoélectroniques en jouant sur la taille des NC et constitue un intérêt majeur au niveau des applications potentielles aux détecteurs et émetteurs de rayonnement⁸.

Parmi les SC, les composés II-VI présentent une énergie de transition fondamentale (gap) dont la valeur relativement élevée autorise le développement de diverses applications telles que cellules solaires⁹⁻¹¹, lasers^{12,13} bleu-UV et traceurs biologiques¹⁴⁻¹⁶. Toutefois, l'exploitation de ces applications exige l'élaboration de NC de haute qualité, ce qui implique une parfaite maîtrise de leur protocole de croissance

et un contrôle strict de leur composition chimique, de leur géométrie, de leur structure et de leurs propriétés optiques.

De nombreuses approches ont été développées pour l'élaboration de NC SC. Jusqu'à la fin des années 1990, les méthodes les plus répandues et les plus performantes relevaient de l'approche top-down ; il s'agissait essentiellement de la lithographie¹⁷ et de la croissance épitaxiale¹⁸. Elles permettaient de réaliser des BQ avec peu de défauts de surface, stables et de bonnes propriétés optiques. En parallèle, les équipes de L. Brus¹⁹ (Laboratoires Bell), A. P. Alivisatos²⁰ (Berkeley), M. Bawendi³ (MIT) et P. Guyot-Sionnest²¹ (Université de Chicago) ont développé des méthodes chimiques pour la fabrication des NC. Ces alternatives relevant de l'approche bottom-up, qui n'exigent pas d'équipement lourd et ne nécessitent qu'une quantité modeste de matière première, permettent de synthétiser des NC de taille moyenne contrôlée et dont la dispersion peut atteindre des taux inférieurs à 5 %^{22,23}.

Au début des années 2000, S. L. Cumberland et coll.⁷ ont mis au point la synthèse de BQ de séléniure de cadmium (CdSe) dite « par source unique de précurseur ». Cette méthode consiste en la décomposition thermique d'un composé carbone-métal contenant des liaisons métal-chalcogène pré-existantes. Après perte de groupements de surface due à la thermolyse, le complexe se reconstruit à partir de son noyau Cd₄Se₄ pour former une structure cristalline de CdSe. La mise en œuvre de cette méthode se décompose en deux étapes, à savoir (i) la synthèse d'un précurseur unique de type thiophénolate de cadmium par procédé sol-gel suivie de (ii) sa décomposition thermique à haute température assurant la croissance du NC.

Plus récemment, en s'inspirant des travaux de S. L. Cumberland, D. Arl et coll.^{24,25} ont montré que l'utilisation d'un profil de température par paliers pendant la phase de croissance permettait d'obtenir des BQ de petites tailles en un temps de réaction relativement court, ~ 120 min. De plus, dans le but de caractériser les NC de CdSe ainsi obtenus, ils ont mis en œuvre différentes techniques d'analyses physico-chimiques et physiques. Les techniques de spectrométrie de masse (SM) couplées à des sources d'ionisation douce, adaptées au contrôle de la pureté et de la stabilité des précurseurs²⁶, ont également permis d'estimer la taille et la distribution en taille des nanoparticules synthétisées. Ces résultats novateurs étaient concordants avec ceux relevés sur des clichés de microscopie électronique en transmission (MET). La diffraction des rayons X (DRX) a permis de vérifier l'état cristallin des échantillons. Enfin, les mesures de spectroscopie optique ont témoigné des effets de confinement quantique par le glissement de la réponse excitonique en fonction de la taille de la BQ.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont consisté, dans un premier temps, à étendre les protocoles d'élaboration et de caractérisations conjointes à l'étude de NC de sulfure de cadmium (CdS). Le gap élevé de CdS, $\sim 2,5$ eV, permet d'envisager des applications dans le domaine spectral du bleu au proche UV. Dans un deuxième temps, en alternative au chauffage convectif²⁷, la synthèse des NC de CdS par voie micro-ondes a été mise en œuvre. Cette technique repose sur l'activation spécifique de précurseurs à base de soufre²⁸ en présence de cadmium et permet de réduire le temps de synthèse des NC à quelques minutes²⁸. Leur caractérisation par les techniques conjointes énumérées ci-dessus tend à indiquer une meilleure qualité optique. Enfin, dans la perspective d'applications potentielles aux dispositifs optoélectroniques, une étude de dépôt des NC de CdS en couches minces nanostructurées a été entreprise. Dans le cadre de ce travail, une technique de dépôt par spin coating a été mise en place. Il a été fait appel au même protocole de caractérisations conjointes pour vérifier que les NC avaient conservé leur intégrité lors de leur inclusion dans les films minces. Le protocole a été enrichi de techniques de caractérisation particulièrement adaptées à l'étude des couches minces : (i) la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une analyse aux rayons X pour connaître la composition chimique des dépôts, (ii) la microscopie électronique en transmission en haute résolution (METHR) qui renseigne sur la structure cristalline des nanoparticules et (iii) l'ellipsométrie spectroscopique dans le but de cerner plus directement les propriétés optiques des couches minces nanostructurées.

Au chapitre 1, après avoir rappelé l'essentiel sur la structure de bandes des SC massifs, les effets du confinement quantique dans les NC et leurs répercussions sur les propriétés optoélectroniques, un bref état de l'art sur l'élaboration de NC de type II-VI par voie chimique sera exposé. Le chapitre 2 sera consacré au protocole d'élaboration des NC de CdS selon les deux voies de synthèse retenues, à savoir la synthèse par source unique de précurseur et celle par voie micro-ondes. La caractérisation des NC obtenus à partir des deux méthodes d'élaboration sera décrite au chapitre 3. L'usage conjoint de techniques physico-chimiques et physiques telles que la SM, la MET, la DRX et la spectrométrie optique permettra de cerner l'ensemble des propriétés des NC. Au chapitre 4, les résultats obtenus seront confrontés et discutés. L'obtention d'un ensemble de résultats cohérents permettra d'évaluer le protocole de synthèse des NC. Ce chapitre traitera également de l'optimisation des protocoles de croissance et d'analyse ainsi que des problèmes de surface et de stabilité des NC suscités par les résultats, en relation avec leur mode

d'élaboration et le type de ligands impliqués. Enfin, le chapitre 5 décrira la méthode de dépôt par spin coating de couches minces nanostructurées constituées de NC de CdS dispersés dans un film mince de polymère et présentera les résultats de caractérisation obtenus sur ces couches.

Chapitre 1

1. Généralités sur les matériaux semi-conducteurs

1.1. Structure électronique et propriétés optiques

La structure électronique des semi-conducteurs (SC) permet de prévoir leurs propriétés optiques. Dans le cas de cristaux massifs, elle est décrite par la théorie des bandes d'énergie. Dans le cas de cristaux de taille nanométrique, appelés nanocristaux (NC), les effets de confinement quantique des porteurs de charges modifient considérablement cette structure électronique. Cette section a pour but de rappeler l'essentiel sur la structure de bandes des SC massifs, les effets du confinement quantique dans les NC et leurs répercussions sur les propriétés optoélectroniques.

1.1.1. Cas du semi-conducteur massif

1.1.1.1. Théorie des bandes d'énergie

Les SC massifs sont des solides organisés dans lesquels les électrons sont soumis à un potentiel périodique possédant la périodicité du réseau cristallin. Obéissant au théorème de Bloch, leurs états sont décrits par des fonctions de Bloch²⁹⁻³¹ :

$$\Psi_{n,\vec{k}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.1)$$

où \vec{r} est la variable de coordonnées dans l'espace direct, \vec{k} un vecteur d'onde défini dans l'espace réciproque et n un nombre entier.

Ces fonctions ont la particularité d'être le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ par une fonction $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ qui présente la périodicité du réseau cristallin.

Les énergies propres associées $E_n(\vec{k})$ sont réparties en bandes dites permises, séparées par des bandes interdites ne contenant aucune valeur d'énergie propre.

La représentation des énergies $E_n(\vec{k})$ dans l'espace réciproque se nomme structure de bandes.

La répartition des électrons dans ces bandes d'énergie permises obéit à la statistique de Fermi-Dirac. Dans un SC, comme dans un isolant, le niveau de Fermi est situé dans une bande interdite appelée gap du matériau. La bande permise immédiatement au-dessous [au-dessus], pleine [vide] à la température du zéro absolu, est appelée bande de valence (BV) [bande de conduction (BC)]. Le gap des SC est de l'ordre de l'électron-Volt. Cet ordre de grandeur assure des concentrations en porteurs autorisant la réalisation de composants (opto-)électroniques.

Dans le cadre de notre étude, nous nous intéresserons plus particulièrement au sulfure de cadmium (CdS) dont la structure cristalline peut être à symétrie hexagonale de type würtzite (W) ou à symétrie cubique de type zinc blende (ZB). A température ambiante, le gap est respectivement de 2,42 eV²⁹ et de 2,5 eV³² pour chacune des deux structures.

La Figure 1-1 illustre ces deux types de structures cristallines. Dans la structure ZB, les deux sous-réseaux de Cd et S composant le cristal sont cubiques à faces centrées, décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale principale du cube. Dans la structure W, la plus répandue, les deux sous-réseaux sont hexagonaux compacts.

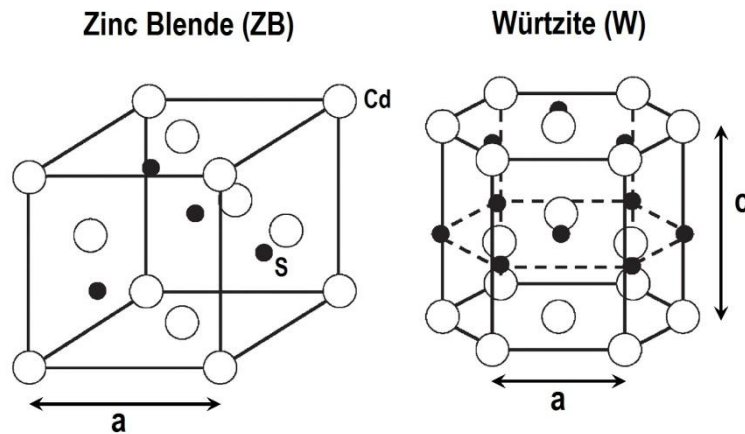


Figure 1-1 : Mailles cristallines conventionnelles des structures ZB (à gauche) et W (à droite)³³ de CdS. Les paramètres de mailles²⁹ sont $a=5,82 \text{ \AA}$ pour la structure ZB et $a=3,25 \text{ \AA}$ et $c =5,21 \text{ \AA}$ pour la structure W.

De nombreuses méthodes existent pour calculer les états électroniques du cristal. La méthode LCAO (Linear Combinations of Atomic Orbitals) appelée aussi méthode des liaisons fortes³⁴, consiste à développer les fonctions d'onde du cristal sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques satisfaisant le théorème de Bloch. Elle est ainsi basée sur la formation de la liaison chimique lors de la constitution du cristal.

Composé de type II-VI, le CdS est un SC constitué d'un élément de la colonne II (groupe 12) et d'un élément de la colonne VI (groupe 16) comme le montrent les structures électroniques fondamentales respectives du cadmium et du soufre:

- Cd: $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$
- S: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$

L'interaction de ces atomes, mettant en commun leurs électrons de valence, crée des orbitales moléculaires de type s et p, liantes et antiliantes (Figure 1-2). Remarquons que les états liants sont occupés alors que les états antiliants sont vides. Lors de la formation du cristal, l'interaction entre ces orbitales pour un grand nombre d'atomes donne naissance aux bandes d'énergie (Figure 1-2). Ainsi, la BV du CdS massif est essentiellement constituée d'orbitales p liantes du soufre tandis que la BC est principalement constituée d'orbitales s antiliantes du cadmium.

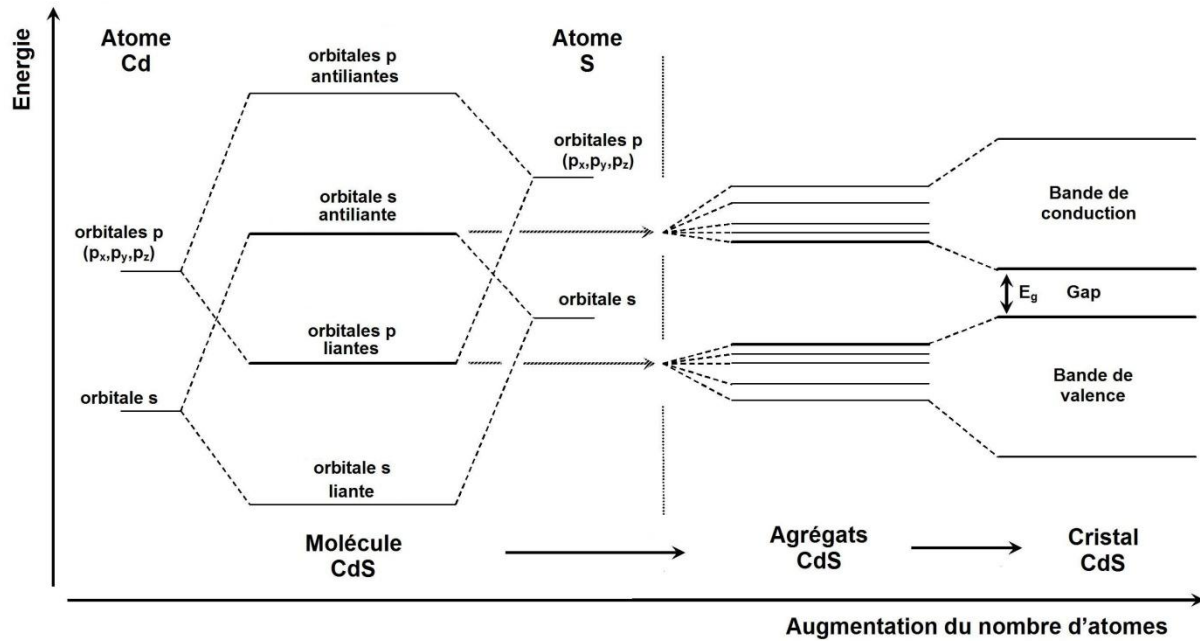


Figure 1-2 : Transformations successives des états atomiques en états cristallins dans un SC massif.

1.1.1.2. Détails de la structure de bandes au voisinage du gap

Les porteurs de charges, responsables des propriétés optoélectroniques, électrons et trous (états non occupés), sont situés respectivement aux voisinages du bas E_c de la BC et du sommet E_v de la BV. Dans ces régions énergétiques, les bandes ont une courbure que l'on peut décrire, en première approximation, par une forme parabolique (Figure 1-3). L'énergie $E(k)$ est alors donnée par :

$$E(k) = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (1.2)$$

avec $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h étant la constante de Planck, k la valeur du vecteur d'onde, E_0 l'extremum de bande (E_c ou E_v) ; m^* possède la dimension d'une masse et est appelée masse effective du porteur. Tout se passe comme si le porteur de masse m^* était plongé dans un potentiel uniforme E_0 . A ce titre, la masse effective contient l'effet global du potentiel.

Dans cette approche, la fonction d'onde se limite au facteur onde plane de la fonction de Bloch (1.1) et porte le nom de fonction enveloppe.

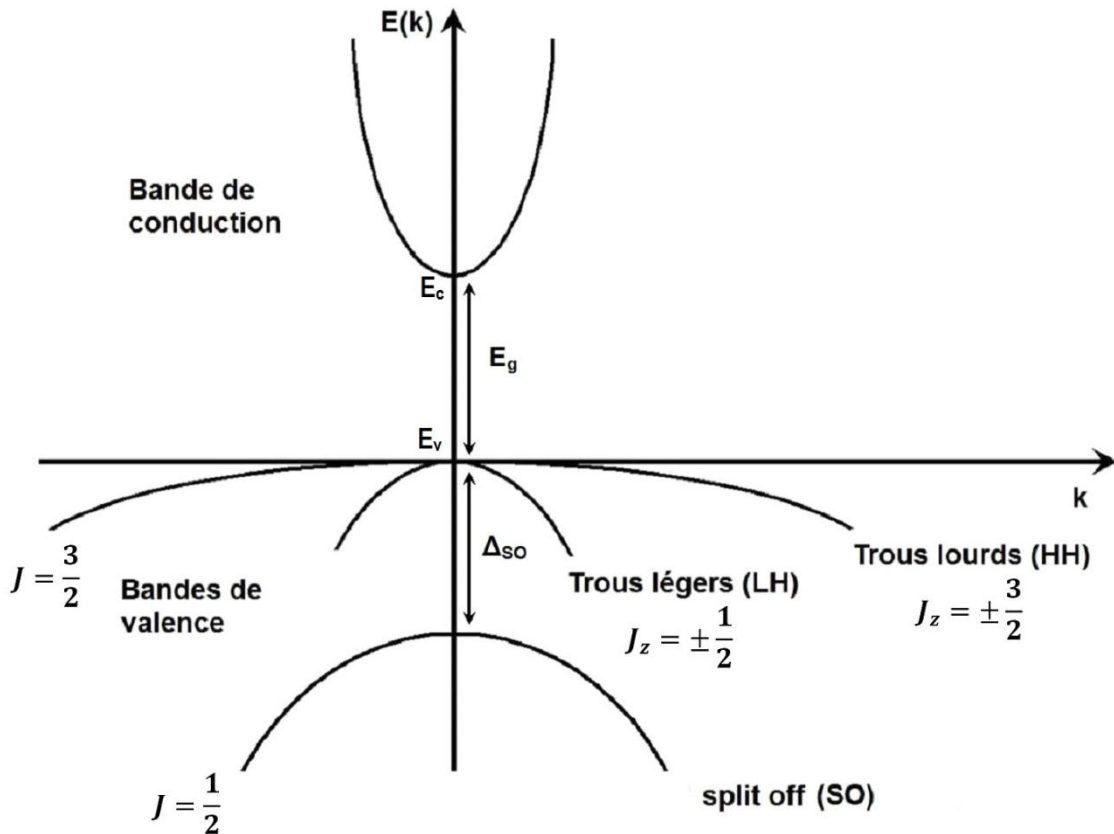


Figure 1-3 : Représentation schématique de la structure de bandes d'un SC massif à structure ZB, au voisinage de $k=0$.

La BC, constituée essentiellement d'états s , ne comporte qu'une branche mais la BV, constituée essentiellement d'états p , en comporte trois. Dans un SC à structure ZB, si l'on fait abstraction du couplage spin-orbite, les trois branches ont même sommet correspondant à des états dégénérés au centre de zone de Brillouin ($k=0$). Cette dégénérescence est partiellement levée par interaction spin-orbite. En effet, la description des bandes d'énergie doit tenir compte du moment orbital $L=1$, auquel il faut ajouter le moment de spin $S = \frac{1}{2}$, ce qui donne le moment angulaire J qui peut prendre les valeurs $\frac{1}{2}$ ou $\frac{3}{2}$, auxquelles correspondent dans les SC à structure ZB en $k=0$ deux valeurs d'énergie séparées par le terme de couplage spin-orbite Δ_{SO} (Figure 1-3). La bande correspondant aux états $J = \frac{1}{2}$ est appelée bande de « split off » (SO). L'énergie des états $J = \frac{3}{2}$ est encore dégénérée en $k=0$ et se dédouble pour $k \neq 0$ en deux bandes de courbures différentes. Ces bandes se distinguent par leur projection du moment angulaire total sur une direction privilégiée du cristal : $J_z = \pm \frac{1}{2}$ pour celle de plus forte courbure (bande des trous légers – LH pour light holes) et $J_z = \pm \frac{3}{2}$ pour celle de plus faible courbure (bande des trous lourds – HH pour heavy

holes). En approximation des bandes paraboliques les énergies pour les quatre bandes respectives s'expriment, en prenant l'origine au sommet E_v (Figure 1-3), par :

$$\begin{aligned}
 E_{BC} &= E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \\
 E_{HH} &= \frac{-\hbar^2 k^2}{2m_{HH}} \\
 E_{LH} &= \frac{-\hbar^2 k^2}{2m_{LH}} \\
 E_{SO} &= -\Delta_{so} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{SO}}
 \end{aligned} \tag{1.3}$$

où m_e , m_{HH} , m_{LH} et m_{SO} désignent les masses effectives respectives des électrons de conduction, des HH, des LH et des trous de la bande de SO.

Ce formalisme simple suppose implicitement les bandes indépendantes. Or, une approche plus élaborée montre que les états électroniques des différentes bandes sont couplés entre eux. Nous reviendrons sur ce point dans la description de la structure électronique des NC.

Le CdS massif cristallise généralement en structure W (hexagonal). Cette dernière se distingue de la structure ZB par une déformation axiale selon la diagonale principale du cube. Le champ cristallin ($\Delta_{cf} = 27 \text{ meV}^{35}$) associé à cet abaissement de symétrie lève la dégénérescence entre les bandes des HH ($J = \frac{3}{2}$, $J_z = \pm \frac{3}{2}$) et des LH ($J = \frac{3}{2}$, $J_z = \pm \frac{1}{2}$) en $k=0$.

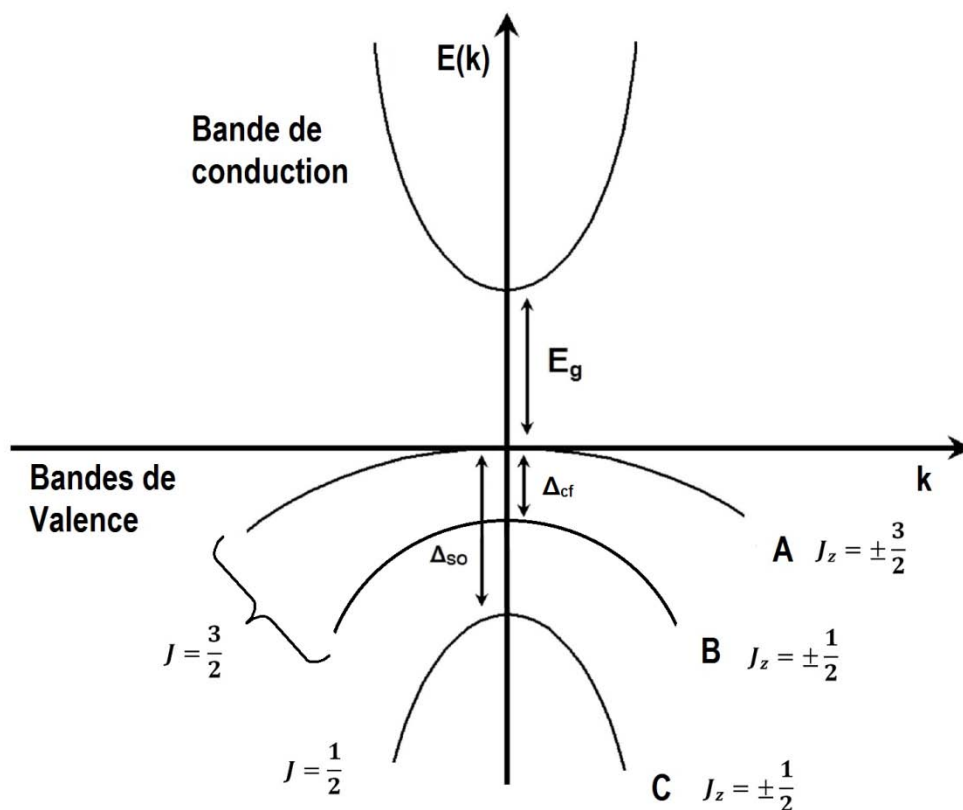


Figure 1-4 : Représentation schématique de la structure de bandes d'un SC massif à structure W, au voisinage de $k=0$.

La Figure 1-4 représente la structure de bande des SC à structure W autour de $k=0$, dans laquelle les composantes de la BV sont désignés par A, B et C, respectivement, selon les notations conventionnelles³⁶. Dans le cas des NC, ce sont les trous au sommet de la bande A qui seront mis en jeu dans les effets de confinement quantique et les propriétés optiques. De plus, l'anisotropie du cristal se répercute sur la courbure des bandes avec pour conséquence des masses effectives différentes selon les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe optique. Les valeurs des masses effectives dans le CdS massif sont reportées pour les deux structures dans le Tableau 1-1.

Cristal de CdS	Electrons de conduction (m_e/m_0)	Trous (m_h/m_0)	Couplage spin-orbite Δ_{so} (meV)	Champ cristallin Δ_{cf} (meV)
Cubique ZB	0,2 ³⁷	0,75 ^{37,38}	79 ³⁹	-
Hexagonal W	0,21 ⁴⁰	0,64 ⁴⁰	65 ⁴¹	27 ³⁵

Tableau 1-1: Masses effectives des électrons et des trous aux extrema de bandes pour CdS massif. La valeur m_0 correspond à la masse de l'électron libre.

1.1.1.3. Conséquences sur les propriétés optiques

Les propriétés optiques visées dans ce travail sont celles impliquant les porteurs de charges ; il s'agit des propriétés optoélectroniques. Elles impliquent des transitions quantiques entre états de valence et états de conduction.

a. Transitions interbandes

Le CdS massif est un SC à gap direct: le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à la même valeur $k=0$ du vecteur d'onde sur le diagramme $E(k)$. Dans cette configuration, la conservation du vecteur d'onde autorise les transitions électroniques de type radiatives c.à.d. impliquant des photons. Ainsi, l'excitation optique par absorption de photons d'énergie $\hbar\omega \geq E_g$ permet la génération de paires électron-trou par transition de la BV à la BC (Figure 1-5). Ensuite, les porteurs générés « relaxent » par émission de phonons jusqu'aux extrema de leurs bandes respectives (étape de thermalisation). La paire électron-trou peut alors se recombiner spontanément de façon radiative en émettant un photon: c'est le phénomène de photoluminescence (PL) illustré par la Figure 1-5.

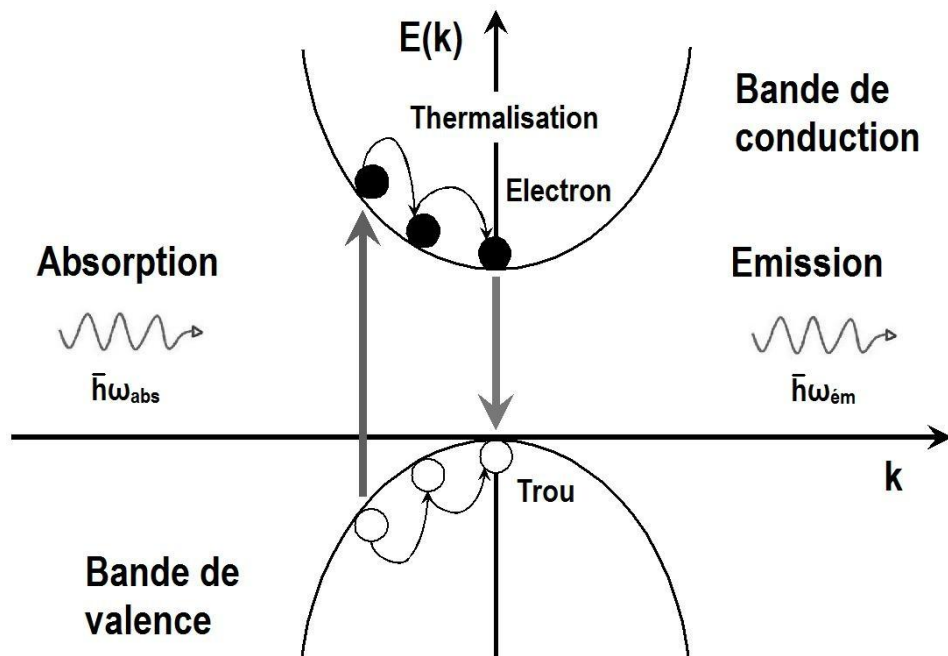


Figure 1-5 : Représentation schématisée des mécanismes d'absorption et de photoluminescence.

Dans ce schéma, le spectre d'absorption comporte une région spectrale à $\hbar\omega < E_g$ où l'absorption est nulle, suivie d'une région à $\hbar\omega \geq E_g$ où l'absorption

prend rapidement une valeur significative autour de E_g puis augmente avec $\hbar\omega$. A cause de la thermalisation des porteurs, le spectre de PL ne comporte qu'une étroite bande centrée autour de $\hbar\omega = E_g$.

b. Transitions excitoniques

L'énergie de seuil d'absorption et d'émission des photons devrait correspondre à l'énergie de gap. En fait, cette énergie est plus basse à cause de l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou. Cette paire électron-trou en interaction coulombienne est nommée exciton. Son potentiel coulombien est donné par:

$$V_c = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{e-h}} \quad (1.4)$$

où q est la charge élémentaire, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide, ϵ_r la constante diélectrique du SC et r_{e-h} la distance entre l'électron et le trou.

L'abaissement de l'énergie de transition correspond à l'énergie de liaison de l'exciton $-E_{exc}$ (avec $E_{exc} < 0$). L'énergie du seuil d'absorption et d'émission est donc $\hbar\omega = E_g - |E_{exc}|$.

Par analogie avec l'atome d'hydrogène, il est possible de définir le rayon de Bohr de l'exciton a_{exc} . Pour rappel, l'énergie de liaison E_0 et le rayon de Bohr a_0 de l'atome d'hydrogène sont donnés par⁴²:

$$E_0 = -\frac{m_0 q^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = -13,6 \text{ eV} \quad \text{et} \quad a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_0 q^2} = 0,0529 \text{ nm} \quad (1.5)$$

où seule la masse de l'électron intervient, puisqu'elle est peu différente de la masse réduite μ de l'ensemble proton-électron (la masse du proton étant bien supérieure à celle de l'électron, 1836 fois).

Dans le cas de l'exciton, il est nécessaire de prendre en compte la masse réduite μ de l'ensemble électron-trou car les masses effectives de l'électron m_e et du trou m_h sont du même ordre de grandeur :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \quad (1.6)$$

L'énergie de liaison et le rayon de Bohr de l'exciton sont alors donnés par :

$$E_{exc} = -\frac{\mu q^4}{8(\epsilon_0\epsilon_r)^2 h^2} = \frac{\mu}{m_0\epsilon_r^2} E_0 \quad \text{et} \quad a_{exc} = \frac{\epsilon_0\epsilon_r h^2}{\pi\mu q^2} = \frac{m_0\epsilon_r}{\mu} a_0 \quad (1.7)$$

Pour CdS, on trouve dans la littérature: $E_{exc} = -28 \text{ meV}$ ³⁶ et $a_{exc} = 2,6 \text{ nm}$ ⁶.

Dans ce schéma, le spectre d'absorption comporte, outre la région spectrale à $\hbar\omega \geq E_g$ où l'absorption augmente avec $\hbar\omega$ (continuum), un pic excitonique à $\hbar\omega = E_g - |E_{exc}|$. En PL, la thermalisation des porteurs s'opère jusqu'au niveau excitonique. La bande du spectre est alors centrée autour de $\hbar\omega = E_g - |E_{exc}|$.

Signalons enfin la possibilité de piégeage des excitons sur des défauts ou des impuretés du cristal. Les densités d'états associées à ces défauts ou à ces impuretés sont très faibles par rapport à celles associées aux états intrinsèques de cristal. Ainsi, le spectre d'absorption est rarement affecté de façon significative. Par contre, la thermalisation se poursuit jusqu'à l'état d'exciton piégé à énergie encore inférieure $E_g - |E_{exc}| - \Delta_{SS}$. La bande du spectre de PL est alors centrée autour de cette énergie. Il apparaît ainsi un décalage égal à Δ_{SS} , nommé « Stokes shift », entre l'énergie du seuil d'absorption excitonique à $\hbar\omega = E_g - |E_{exc}|$ et l'énergie d'émission à $\hbar\omega = E_g - |E_{exc}| - \Delta_{SS}$.

1.1.2. Cas des NC semi-conducteurs

1.1.2.1. Confinement quantique et régimes de confinement

Lorsqu'un cristal de SC est réduit, suivant une ou plusieurs directions de l'espace, à une dimension proche de la longueur d'onde de De Broglie (longueur d'onde de la fonction d'onde décrivant l'état d'un porteur), on parle de confinement quantique. Le mouvement des porteurs de charges est alors quantifié selon cette (ces) direction(s) de confinement. Ce phénomène a pour effet la discrétisation des niveaux d'énergie ainsi qu'un profond changement du profil de densité d'états électroniques en fonction de l'énergie. Selon que l'on perd un, deux ou trois de degrés de libertés, on a un puits quantique, un fil quantique ou une boîte quantique (BQ), comme illustré sur la Figure 1-6.

Le cas qui nous intéresse est celui des BQ. Dans ces structures, l'énergie est totalement quantifiée, conduisant à une densité discrète d'états électroniques (Figure 1-6 d). Les dimensions d'un tel cristal sont de l'ordre de quelques nanomètres, d'où la terminologie de nanocristaux (NC).

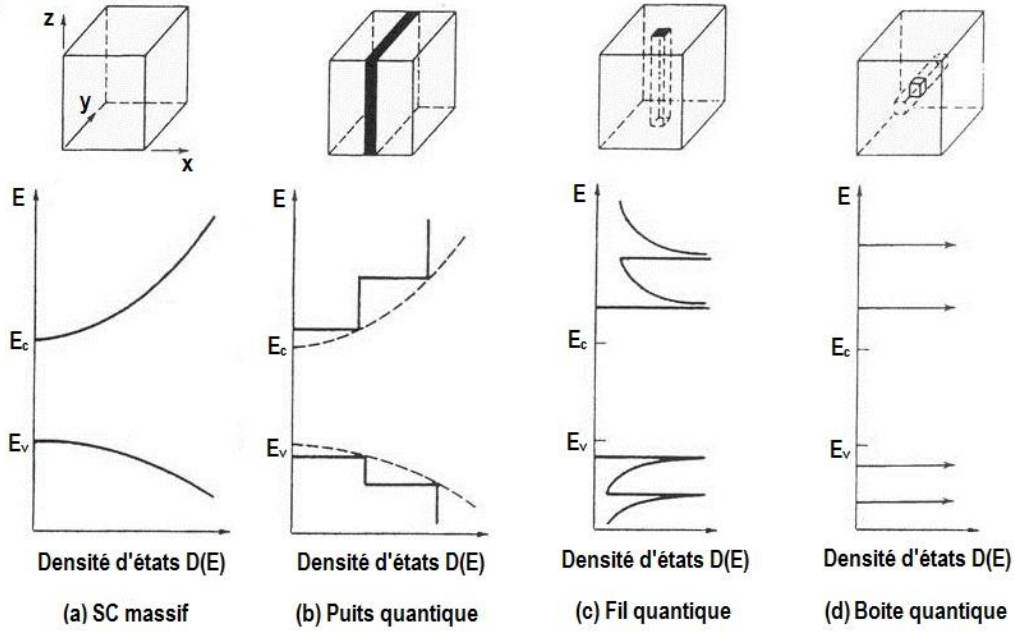


Figure 1-6 : Représentation des différentes possibilités de confinement dans un SC et densités d'états électroniques $D(E)$ correspondantes dans le cas du SC massif (a) du puits quantique (b), du fil quantique (c) et de la boîte quantique (d).

En utilisant l'approximation de la masse effective, les états d'un porteur sont décrits par la fonction enveloppe $\varphi(\vec{r})$ solution de l'équation aux valeurs propres :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta + V(\vec{r}) \right) \varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}) \quad (1.8)$$

$V(\vec{r})$ est le potentiel de confinement supposé uniforme à l'intérieur du NC et uniforme à l'extérieur mais avec une valeur différente. Les NC synthétisés par voie chimique qui font l'objet de notre étude sont en général dispersés dans une matrice isolante (organique) qui peut être considérée comme un milieu de gap infini. Nous considérerons donc $V(\vec{r})$ infini à l'extérieur du NC ; c'est le problème simple d'un porteur dans un puits de potentiel de hauteur infinie. Dans le cas, que nous aurons à traiter, de BQ sphériques de rayon R , la condition aux limites $\varphi(\vec{r})=0$ pour $|\vec{r}|=R$ entraîne la répartition du spectre d'énergies propres en niveaux discrets. Les solutions de l'équation (1.8) sont de la forme⁴³ :

$$\varphi_{lmn} = B_{ln} j_l \left(\alpha_{ln} \frac{r}{R} \right) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (1.9)$$

où r , θ et φ sont les coordonnées sphériques de \vec{r} , Y_l^m les harmoniques sphériques, $j_l(x)$ la fonction de Bessel sphérique d'ordre l , α_{ln} son $n^{\text{ième}}$ zéro et B_{ln} une constante de normalisation.

L'énergie propre correspondante est⁴³ :

$$E_{ln} = \frac{\hbar^2 \alpha_{ln}^2}{2m^* R^2} \quad (1.10)$$

La Figure 1-7 illustre le passage du continuum de niveaux (bandes d'énergie) dans le SC massif au spectre discret dans les NC sous l'effet du confinement quantique. Généralement, il est d'usage d'utiliser les notations de physique atomique pour décrire ces états: nS pour l=0, nP pour l=1, nD pour l=2 etc... Ainsi, les premiers niveaux sont 1S (avec l=0, n=1 et $\alpha_{01}=\pi$), puis 1P (avec l=1, n=1 et $\alpha_{11}=4,49$) puis 1D, 2S etc.

Ainsi, dans une approche de bandes indépendantes et en supposant la BV non dégénérée (modèle à deux bandes), les énergies propres de l'électron de conduction et du trou s'expriment par les deux séries respectives :

$$E_{ln}^e = \frac{\hbar^2 \alpha_{ln}^2}{2m_e R^2} \quad \text{et} \quad E_{ln}^h = \frac{\hbar^2 \alpha_{ln}^2}{2m_h R^2} \quad (1.11)$$

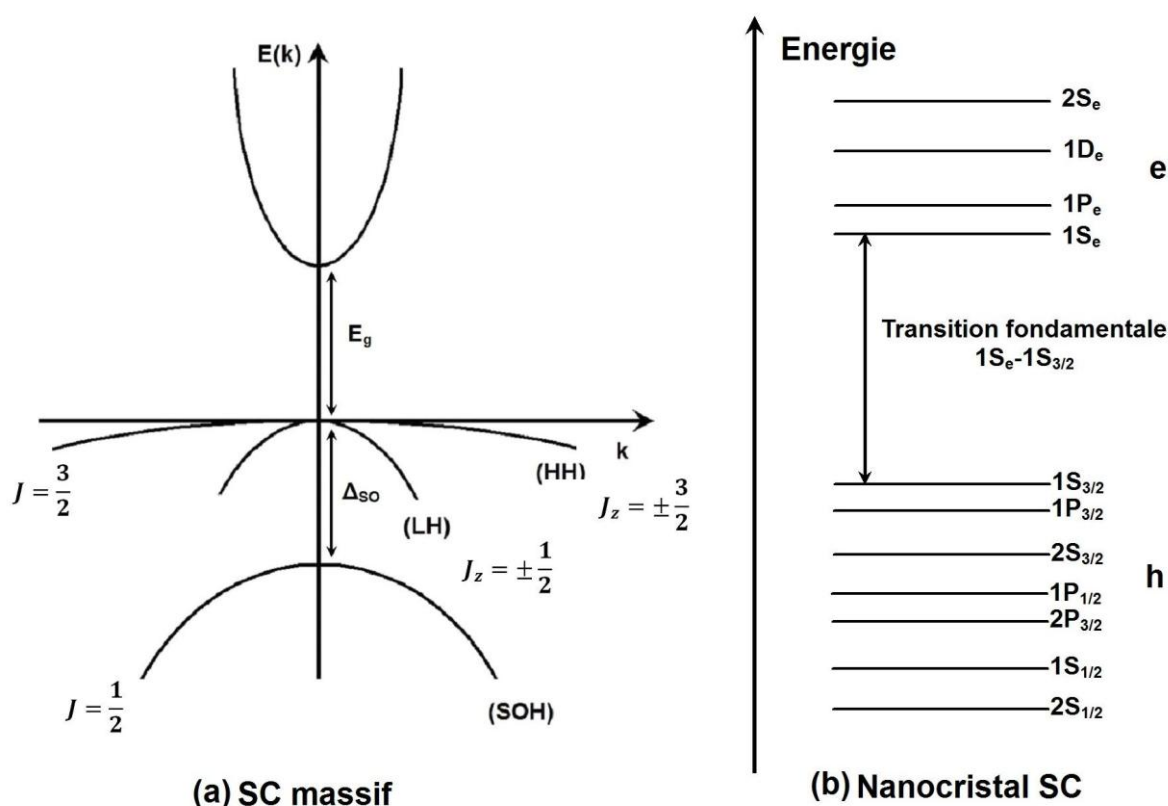


Figure 1-7: Représentation schématique de la structure de bandes d'un SC massif (a) et diagramme des niveaux d'énergie dans un NC SC (b).

1.1.2.2. Conséquences sur les propriétés optiques

a. Transitions entre états confinés

La quantification des états des porteurs en niveaux d'énergie discrets se répercute sur le spectre d'absorption sous forme de pics en remplacement du

continuum dans le cas du SC massif. Toutefois, les transitions entre états confinés de valence et de conduction doivent vérifier les règles de sélection découlant du recouvrement des fonctions d'ondes respectives de l'électron et du trou. Si l'intégrale de recouvrement est nulle la transition est interdite. Dans le cas contraire, elle est permise. Concernant les BQ sphériques, seules sont permises les transitions avec conservation du nombre quantique l ⁴³. La première transition autorisée est appelée « transition fondamentale » (Figure 1-7), les autres transitions étant appelées « transitions excitées ». L'énergie de la transition fondamentale définit le gap effectif des NC. Celui-ci correspond à la somme du gap du SC massif et des énergies des premiers niveaux de confinement de l'électron et du trou:

$$E_g^{eff} = E_g + E_{10}^e + E_{10}^h = E_g + \frac{\hbar^2 \alpha_{10}^2}{2m_e R^2} + \frac{\hbar^2 \alpha_{10}^2}{2m_h R^2} \quad (1.12)$$

Cette équation montre que le gap effectif des NC augmente lorsque le rayon de la particule diminue, ce qui a été vérifié expérimentalement. La longueur d'onde du seuil d'absorption dépend donc de la taille du NC.

Les porteurs générés par absorption thermalisent sur les niveaux fondamentaux d'électrons et de trous, respectivement. Le spectre de PL n'est donc constitué que du pic correspondant à la transition fondamentale.

b. Transitions excitoniques

Comme pour le cas du matériau massif, l'exciton joue un rôle significatif dans les BQ. Il peut même devenir important dans la mesure où le confinement accentue l'effet d'interaction coulombienne, ce qui se produit lorsque la taille du NC devient inférieure à celle de l'exciton dans le SC massif. En se limitant encore à deux bandes paraboliques et en utilisant l'approximation de la masse effective, l'équation aux valeurs propres d'une paire électron-trou s'écrit:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e + V(\vec{r}_e) - \frac{\hbar^2}{2m_h} \Delta_h - \frac{e^2}{\epsilon r_{e-h}} \right) \varphi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = E^{e-h} \varphi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \quad (1.13)$$

où Δ_e et Δ_h sont les Laplaciens, m_e et m_h les masses effectives, \vec{r}_e et \vec{r}_h les positions, $V(\vec{r}_e)$ et $V(\vec{r}_h)$ les potentiels de l'électron et du trou, respectivement, et $e^2 = q^2/4\pi\epsilon_0$. Les potentiels de confinement sont supposés constants à l'intérieur du NC et infinis à l'extérieur. Le dernier terme dans l'Hamiltonien représente l'énergie d'interaction coulombienne entre électron et trou. E^{e-h} est l'énergie propre. $\varphi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ est la fonction enveloppe.

Cette équation n'a pas de solution analytique mais elle se simplifie dans deux cas limites. Deux énergies sont à considérer : l'énergie cinétique de confinement qui varie en $1/R^2$ si on suppose toujours les BQ sphériques de rayon R et l'énergie d'interaction coulombienne qui varie en $1/R$ ⁴³. Alors, les échelles de taille pertinentes sont le rayon R du NC et le rayon de Bohr de l'exciton a_{exc} ⁴³.

Si $R \gg a_{exc}$, l'énergie d'interaction coulombienne domine et on peut négliger les termes en V dans l'Hamiltonien de l'équation (1.8). On retrouve alors le cas de l'exciton du SC massif. On peut ensuite tenir compte de la taille finie de la particule. L'exciton est alors faiblement confiné avec une énergie de confinement de l'ordre de $\frac{\hbar^2}{(m_e+m_h)R^2}$. On est dans le régime dit de confinement faible⁴⁴.

Dans le cas limite inverse où $R \ll a_{exc}$, c'est l'énergie cinétique de confinement qui domine. On peut alors a priori négliger le terme d'interaction coulombienne de l'équation (1.8). L'Hamiltonien se réduit alors à la somme de deux Hamiltoniens indépendants, l'un pour l'électron, l'autre pour le trou ; le mouvement des deux particules est alors découplé. Ce régime est celui du confinement fort. L'expérience montre que les conditions requises⁴³ pour être dans l'un de ces deux régimes sont : $R > 3 a_{exc}$ pour le régime de confinement faible et $R < a_{exc}$ pour le régime de confinement fort⁴⁴.

Les BQ de CdS étudiées ici ont un rayon R qui n'excède pas le rayon de Bohr, $a_{exc}=2,6$ nm. Les électrons et les trous sont donc en régime de confinement fort et peuvent être considérés à priori comme indépendants l'un de l'autre en première approximation. Ainsi les énergies de transitions seront exprimées par la somme du gap du SC massif et des énergies de confinement associées aux états électroniques impliqués (équation (1.12) pour la transition fondamentale).

En fait, même si le confinement est le terme prépondérant en régime de confinement fort, l'électron et le trou ne sont pas indépendants. Il est donc nécessaire d'introduire l'interaction coulombienne comme élément de perturbation. C'est pourquoi, il est usuel de qualifier d'excitoniques les transitions optiques même en régime de confinement fort. Dans le cadre de ce modèle, il est possible d'obtenir des expressions numériques approchées de leurs énergies par résolution de l'équation de la masse effective complète⁴⁵. Ainsi, avec $\alpha_{10}=\pi$, l'énergie de la transition fondamentale⁴⁵ est donnée par:

$$E_g^{eff} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - 1,786 \frac{e^2}{\epsilon_r R} \quad (1.14)$$

Le dernier terme de l'équation (1.14) résulte de l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou en régime de confinement fort. Si nous comparons ce terme à l'énergie de liaison de l'exciton E_{exc} dans le cas du SC massif, il s'avère que la contribution de l'interaction coulombienne est plus importante dans les NC que dans le matériau massif⁴⁵. L'interaction électron-trou est ainsi exaltée par le confinement fort. Elle doit donc être prise en compte dans l'interprétation des spectres optiques par cette simple approche de bandes indépendantes.

1.1.2.3. Considérations par rapport aux hypothèses

Le traitement décrit ci-dessus comporte un certain nombre d'hypothèses qu'il convient de garder à l'esprit et que nous allons passer en revue ci-dessous.

a. Géométrie de la boîte quantique

La BQ a été supposée sphérique. Or, nous aurons à considérer le cas de particules ellipsoïdales s'écartant légèrement de la forme sphérique. En se référant à un modèle multibande, plus élaboré que ce simple modèle à deux bandes (voir b ci-dessous), la forme ellipsoïdale des BQ peut entraîner une modification dans la position énergétique des niveaux discrets pouvant aller jusqu'à une situation où la transition fondamentale serait interdite⁴⁶. Ce point sera pris en compte lors de la discussion de nos résultats au chapitre 4.

b. Modèle multibande

Nous avons supposé que les bandes sont indépendantes et non dégénérées (modèle à deux bandes). Concernant la dégénérescence, l'hypothèse est souvent justifiée pour la bande de conduction, issue d'orbitales atomiques de type s, hormis la dégénérescence de spin. Par contre, comme nous l'avons rappelé plus haut, la bande de valence, issue d'orbitales atomiques de type p, comporte les trois branches HH, LH et SO (§ 1.1.1.2), chacune doublement dégénérée en tenant compte du spin. Dans cette situation, on prend généralement en compte l'interaction entre les bandes (branches) dans le cadre de la théorie k.p. Cette théorie consiste en un calcul de perturbation conduisant aux états de toutes les bandes en k voisin mais différent de zéro dans la base des états en $k=0$. Une des mises en œuvre les plus courantes est de restreindre la base aux quatre bandes d'intérêt essentiel (BC, HH, LH et SO) et d'inclure l'influence des bandes éloignées globalement par des termes correctifs. Un

traitement au premier ordre (modèle de Kane⁴⁷) introduit essentiellement la non-parabolicité de la BC. Un traitement au deuxième ordre (théorie de Luttinger-Kohn⁴⁸) conduit globalement à l'ensemble des états de valence HH, LH et SO par résolution de l'équation aux valeurs propres sous forme de diagonalisation d'une matrice 6×6. Pour les BQ, le potentiel de confinement $V(\vec{r})$ est inclus dans la matrice 6×6 et on applique la condition aux limites selon laquelle les composantes de la fonction enveloppe s'annulent pour $|\vec{r}|=R$. Dans le cas d'une BQ sphérique, à cause de la géométrie sphérique du potentiel de confinement, il y a couplage entre le moment cinétique J de l'électron de valence et le moment cinétique angulaire L impliqué dans la fonction enveloppe. Le bon nombre quantique à considérer est alors le moment cinétique total^{49,50} $F = L + J$. Les notations généralement adoptées pour désigner les états sont⁴⁹ (i) nL ou nL_e pour les électrons où n est le nombre quantique principal et (ii) nL_m pour les trous où m est la composante de F selon z . C'est cette notation qui est adoptée sur la Figure 1-7 b. Les premiers niveaux de trous impliquent $J = 3/2$ (trous lourds) ; avec $L = 0$ (état S), soit $F=3/2$, le premier niveau d'énergie du trou correspond à l'état $1S_{3/2}$ et s'exprime par⁴⁶ :

$$E_1^h = E_{1S_{3/2}} = \frac{\hbar^2 \varphi^2(\beta)}{2m_{hh}R^2} \quad (1.15)$$

où $\beta = m_{lh}/m_{hh}$ et $\varphi(\beta)$ est la première racine de l'équation : $j_0(\varphi) j_2(\sqrt{\beta} \varphi) + j_2(\varphi) j_0(\sqrt{\beta} \varphi) = 0$, j_n étant la fonction de Bessel sphérique d'ordre n .

Il est important de souligner que l'exemple de premier niveau de trous ci-dessus ainsi que les notations des états représentés sur la Figure 1-7 b ne sont donnés qu'à titre d'exemple. En effet, les positions relatives des états peuvent dépendre fortement des données du problème telles que les paramètres du cristal, sa structure cristalline, ainsi que l'écart d'une symétrie rigoureusement sphérique⁴⁶. Par exemple, sur la base d'étroites confrontations expérimentales et théoriques^{46,49,51-53} le niveau répertorié $1P_{1/2}$ a été rapporté comme étant le niveau fondamental des trous. Nous reviendrons sur ce point lors de la discussion de nos résultats au chapitre 4. Remarquons d'ores et déjà que, par application des règles de sélection, la transition $1P_{1/2} - 1S_e$ est interdite contrairement à la transition $1S_{3/2} - 1S_e$ représentée sur la Figure 1-7 b. Dans le cas où le niveau fondamental des trous correspondrait à l'état $1P_{1/2}$, la transition fondamentale serait ainsi interdite.

c. Etats de surface

Les propriétés que nous avons décrites dans cette section ne tiennent pas compte des effets de surface. Or, une BQ étant constituée de plusieurs milliers d'atomes dont la moitié environ se trouve en surface, sa structure électronique est fortement liée à des propriétés de surface comme la présence de liaisons pendantes, de lacunes ou de ligands nécessaires à la stabilisation de la particule. En conséquence, il y a création de niveaux d'énergie supplémentaires dans le gap induisant un piégeage ou une recombinaison non-radiative des porteurs de charge. La prise en compte systématique de ces phénomènes est complexe, et sort du cadre de notre étude expérimentale qui portera essentiellement sur les effets de confinement quantique et les transitions excitoniques. Toutefois, les implications d'effet de surface seront discutées dans les cas opportuns.

1.2. Voies d'élaboration de NC semi-conducteurs

Les NC SC sont des assemblages organisés (cristallins) composés de quelques centaines à plusieurs milliers d'atomes. Typiquement, leur diamètre est compris entre 2 et 10 nm. Deux approches existent pour leur synthèse :

- l'approche « top-down » (descendante) qui consiste à créer une BQ de taille désirée en partant du SC massif. C'est le cas notamment des techniques lithographiques¹⁷ ou épitaxiales^{18,54}. Ces méthodes permettent la production de grandes quantités de NC avec un bon contrôle de la taille et de l'uniformité des NC. Toutefois, elles requièrent des équipements lourds et des savoir-faire hautement spécialisés.
- l'approche « bottom-up » (montante) qui consiste à assembler des molécules ou unités cristallines pour obtenir la BQ de taille désirée. C'est le cas des techniques de chimie douce qui permettent l'obtention de NC monodisperses avec une bonne reproductibilité. C'est ce type de technique que nous allons développer par la suite.

Les NC SC élaborés selon l'approche bottom-up sont composés d'un cœur cristallin recouvert d'une couche de molécules organiques appelées ligands. Ces ligands sont généralement des tensio-actifs, molécules amphiphiles contenant une tête polaire qui se lie à la surface des NC et une queue apolaire constituée bien souvent

d'une ou plusieurs chaînes alkyles. Cette couche est nécessaire pour stabiliser la surface des NC et éviter leur coalescence.

La fraction d'atomes se trouvant en surface f est une grandeur capitale pour l'étude des NC. Elle peut s'obtenir en utilisant la relation⁵⁵ :

$$f = 4 n^{-\frac{1}{3}} \quad (1.16)$$

où n est le nombre d'atomes contenu dans le NC. De plus, il existe une correspondance entre n et le diamètre d du NC⁵⁶ :

$$n = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d}{a} \right)^3 \quad (1.17)$$

où $a \sim 0,582$ nm est le paramètre de maille de CdS⁵⁶.

Par conséquent, la fraction d'atomes en surface est d'autant plus grande que le NC est petit (Tableau 1-2).

Nombre d'atomes dans le NC	10^6	10^5	10^4	10^3	10^2
Diamètre du NC de CdS correspondant ⁵⁶	36,1 nm	16,8 nm	7,8 nm	3,6 nm	1,7 nm
Fraction d'atomes en surface ⁵⁵	4 %	9 %	19 %	40 %	86 %

Tableau 1-2 : Fraction d'atomes en surface en fonction du nombre d'atomes et du diamètre du NC de CdS.

Or, la surface d'un NC peut présenter des imperfections (liaisons pendantes ou états pièges pour les porteurs de charge) ce qui peut grandement affecter les performances optiques du NC. Les phénomènes de surface peuvent donc être prépondérants dans ces systèmes. Afin d'atténuer ces effets, une meilleure passivation de la surface est recherchée. Elle est rendue possible par un échange de ligands organiques⁵⁷ ou par croissance d'une ou plusieurs coquilles inorganiques⁵⁸⁻⁶⁰.

En plus de la stabilisation des NC, la couche de ligands joue également le rôle d'interface avec le milieu environnant et conditionne l'affinité du NC avec différents milieux. En échangeant les ligands, ce qui correspond à la fonctionnalisation des NC, on peut faciliter la dispersion des NC dans différents solvants (milieux aqueux ou organique), ou encore introduire des fonctions réactives à la surface débouchant sur plusieurs types d'applications^{14,60,61}.

1.2.1. Mécanisme de formation : processus de nucléation et de croissance

Les premières études sur la formation de particules colloïdales uniformes datent du début du 20^{ème} siècle avec les travaux de V. K. La Mer et coll.⁶².

Ces recherches ont abouti au concept de nucléation instantanée (burst nucleation) représentée schématiquement sur la Figure 1-8. Dans ce processus, de nombreux noyaux (ou germes) sont formés en même temps, puis ils croissent tous à vitesse quasi-identique sans nucléation additionnelle permettant le contrôle de la distribution en taille tout au long de la croissance. Il y a donc nécessité de séparer dans le temps la nucléation et la croissance des germes^{62,63}.

En pratique, cette différenciation est réalisée grâce au phénomène de sursaturation des solutions de synthèse qui induit la nucléation instantanée. Ce procédé est couramment utilisé dans les synthèses en milieu non aqueux (§ 1.2.2.2.) où les réactifs (précurseur organométallique et chalcogène approprié) sont rapidement injectés dans le milieu réactionnel à haute température (environ 300°C). La concentration en monomères, qui est la sous-unité la plus petite du cristal, augmente alors constamment avec le temps jusqu'à sursaturer la solution. Ensuite, lorsque la sursaturation est suffisamment importante pour dépasser l'énergie de seuil de nucléation, il y a formation et accumulation de noyaux stables, ce qui diminue la sursaturation. Comme la vitesse de consommation de monomères résultant des processus de nucléation et de croissance excède leur vitesse d'approvisionnement, la concentration en monomères décroît jusqu'à atteindre le niveau où la vitesse de nucléation est nulle: la formation des germes s'arrête immédiatement. A partir de cet instant, dans le cas de figure idéal, tous les germes de cristaux se sont formés simultanément et connaissent la phase de croissance, au cours de laquelle la nucléation est arrêtée et les particules continuent de grandir tant que la solution est sursaturée. Enfin, lorsqu'il n'y a plus assez de précurseurs en solution pour permettre une croissance homogène, la phase de maturation d'Ostwald^{64,65} commence. Pendant cette phase, les petites particules ayant une énergie de surface plus élevée vont se dissoudre au profit de la croissance des particules plus grandes jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint. En conséquence, le nombre de particules diminue alors que leur taille moyenne augmente. Généralement, la maturation d'Ostwald conduit à une dispersion en taille de l'ordre de 15 à 20%⁶⁶.

Afin d'obtenir des NC monodisperses (dispersion en taille < 10%), il faut arrêter la réaction avant cette dernière phase de maturation.

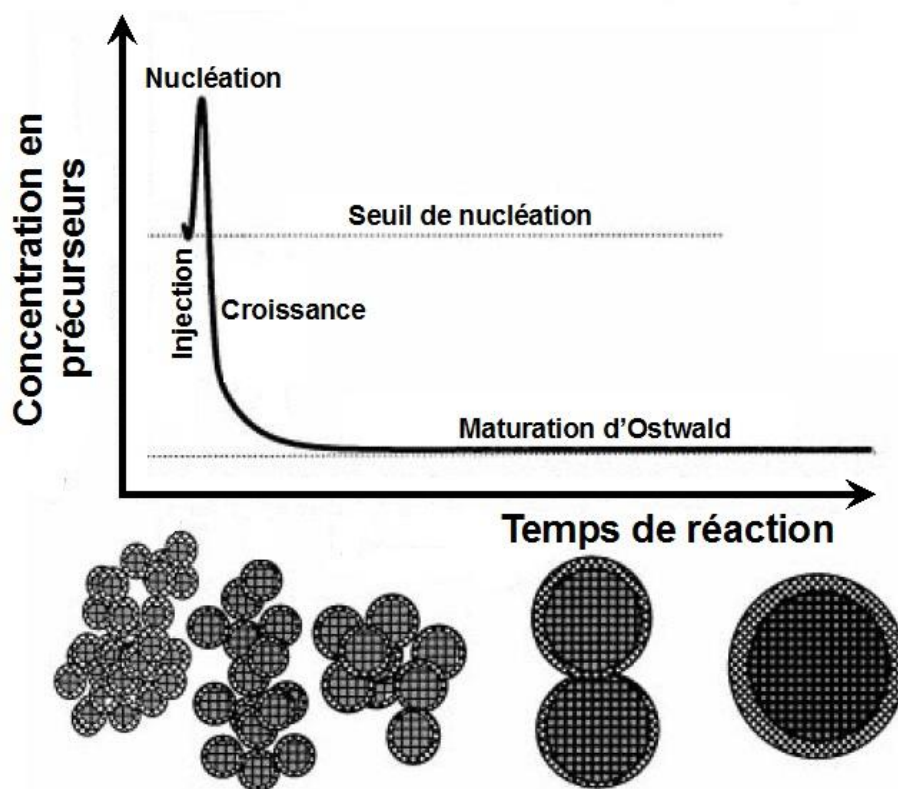


Figure 1-8 : Schéma de principe du déroulement de la synthèse décrite par V. K. La Mer et coll.⁶²: nucléation homogène après rapide injection des précurseurs, croissance des germes par consommation des précurseurs en solution et enfin dissolution des plus petits cristaux au profit des plus gros (maturation d'Ostwald)⁶⁷.

1.2.2. Elaboration chimique des NC

1.2.2.1. Synthèse en milieu aqueux

Historiquement, les premières synthèses développées en milieu aqueux datent du début des années 1980. Elles étaient basées sur la précipitation de NC en solution aqueuse contenant des précurseurs métalliques, chalcogénés et des agents stabilisants de type tensio-actifs ou polyphosphates⁶⁸. Les tensio-actifs se lient à la surface du NC et stabilisent la particule par encombrement stérique ou répulsion électrostatique en cas d'utilisation de stabilisants chargés. Le contrôle de la taille dépend de la température du milieu réactionnel et le contrôle de la croissance a été décrit comme une compétition thermodynamique entre la floculation et la maturation d'Ostwald⁶⁹. En parallèle, les techniques basées sur l'utilisation de micelles inverses ont été développées^{70,71}. Dans ce cas, des gouttelettes de solvant polaire (eau) de taille nanométrique dans un solvant apolaire (heptane) sont stabilisées par un tensio-actif

tels que le bis [(2-éthylhexyl)sulfosuccinate] (AOT) ou le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS). Le contrôle de la taille se fait par variation du rapport eau/tensio-actif. Elles jouent alors le rôle de microréacteurs pour la croissance des NC tout en évitant l'agglomération ou la coalescence des particules.

Ces synthèses en milieu aqueux utilisent des réactifs courants et sont relativement simples au niveau de la mise en œuvre des conditions expérimentales. Toutefois, la cristallinité des nanoparticules est souvent imparfaite, le rendement de synthèse est faible et la dispersion en taille est supérieure à 15%, nécessitant une étape de séparation en taille pour obtenir des échantillons monodisperses⁷².

1.2.2.2. Synthèse en milieu non aqueux

Le développement des synthèses par thermolyse (ou décomposition thermique) à haute température en 1993⁴ a permis de lever un verrou technologique dans la synthèse de NC de type II-VI et plus particulièrement CdS, CdSe et CdTe. Les NC obtenus sont alors beaucoup plus monodisperses que ceux fabriqués en phase aqueuse. Le principal changement réside dans l'utilisation de précurseurs organométalliques ou « métal-carbone » dans un solvant organique à haut point d'ébullition, au lieu de précurseurs ioniques dans l'eau ou d'autres solvants polaires. Ce type de synthèse sépare les étapes de nucléation et de croissance, ce qui mène à une dispersion en taille plus raisonnable ($< 8\%$)⁷³.

a. Synthèse en solvant coordonnant

Les premières synthèses en milieu non-aqueux utilisaient un solvant coordonnant, c'est-à-dire un solvant ayant une propension à se fixer chimiquement sur les molécules mises en solution. Dans ce type de réaction, le choix du solvant s'avère crucial car il influence la réactivité, la cinétique de croissance et conditionne la solubilité des NC. Généralement les solvants coordonnants utilisés sont un mélange d'alkylphosphines R_3P et d'oxyde d'alkylphosphines R_3PO (où R est une chaîne alkyle contenant 4 ou 8 atomes de carbone). L'utilisation de R_3PO à chaîne courte entraîne une croissance plus rapide, qui devient incontrôlable à des températures élevées⁴ (230°C pour l'oxyde de tributylphosphine).

Deux approches ont été envisagées dans l'utilisation des solvants coordonnants :

- la synthèse à partir de précurseurs organométalliques

- la synthèse à partir de précurseurs inorganiques.

La synthèse à partir de précurseurs organométalliques consiste en la réaction entre un précurseur contenant le métal (cadmium ou zinc) et un autre contenant le chalcogène, et ce, dans un solvant coordinant à haute température (280-300°C). La première synthèse reportée⁴ permettait l'obtention de NC possédant une dispersion en taille de 10 à 15% pour CdS.

A. P. Alivisatos et coll. ont par la suite amélioré cette méthode en procédant à l'injection des précurseurs à 350°C⁷⁴. L'augmentation de la température engendre un rendement de nucléation plus important et, par conséquent, une dispersion en taille plus restreinte. De plus, durant la phase de croissance, une concentration importante en précurseurs est maintenue par ajouts continus de précurseurs préchauffés à 300°C. Ceci permet de limiter le phénomène de maturation d'Ostwald. L'introduction de tensio-actifs additionnels tels que l'hexadécylamine (HDA) a permis une nette amélioration de la dispersion en taille des NC^{57,75,76}.

De nombreux couples précurseur/solvant coordinant existent, ce qui rend cette méthode très polyvalente. Les inconvénients^{4,22} sont : la sensibilité des précurseurs à l'oxydation, la difficulté de maîtrise des variables de manipulations (quantité et vitesse d'injection) et la variation de réactivité en fonction des réactifs en présence. Pour cette raison l'utilisation de composés inorganiques tels que les oxydes ou autres types de sels métalliques peut être une bonne alternative.

La synthèse à partir de précurseurs inorganiques a été développée plus récemment par Z. A. Peng et coll.⁷⁷. Pour la synthèse de CdS, le diméthylcadmium peut être remplacé par des sels de cadmium tels que l'oxyde de cadmium ou l'acétate de cadmium. Ceux-ci sont complexés par des acides phosphoniques à longue chaîne ou des acides carboxyliques⁷⁸. Le complexe de phosphonate de cadmium est suffisamment réactif par rapport au chalcogénure de trioctylphosphine et conduit à des NC monodisperses. De même que dans le cas de la synthèse organométallique, la distribution en taille peut être améliorée par l'utilisation d'un mélange de solvants : oxyde de trioctylphosphine (TOPO) et HDA.

Dans le but de simplifier le protocole de synthèse, de nombreuses équipes ont cherché à s'affranchir de l'étape d'injection rapide des précurseurs. C'est le cas d'une des voies d'élaboration que nous avons retenu dans ce travail: la synthèse dite par source unique de précurseur⁷. Elle consiste à utiliser un précurseur unique, préalablement synthétisé, contenant des liaisons métal-chalcogène pré-existantes⁷⁹ qui

servira de support lors de la croissance thermolytique. Cette réaction a l'avantage de se produire à plus basse température⁷ (220-240°C) que les méthodes décrites ci-dessus (300-350°C). Notons que dans les travaux présentés au chapitre 2, nous abaisserons encore la température de réaction jusqu'à ~ 180°C. De nombreux types de précurseurs ont été synthétisés⁷⁹⁻⁸³ : thiophénolates de cadmium, de zinc, de cobalt ou de fer. Ils permettent d'envisager la formation de différents types de matériaux. Cette voie de synthèse présente l'avantage d'utiliser différents types de précurseurs et ne se limite pas aux composés stables à très hautes températures contrairement aux techniques précédentes^{77,78,84}.

Dans la mesure où les conditions de réaction sont maîtrisées (cinétique, thermodynamique) le contrôle de la croissance du précurseur vers le NC se fait par l'ajustement initial des proportions de réactifs. Ainsi, le précurseur sert de noyau au grossissement qui consiste alors à un réarrangement structural, sans dissolution et sans effet initial de nucléation⁷.

b. Synthèse en solvant non-coordinant

Les solvants coordinants tels que le TOPO et l'HDA sont nocifs, chers et solides à température ambiante⁷⁸ ; c'est pourquoi ils ont récemment été remplacés par des solvants non-coordinants⁸⁵ qui ne présentent pas ces inconvénients. Ces nouveaux solvants sont typiquement des alcanes ou alcènes à longue chaîne tels que le décane ou l'octadécène (ODE). Par opposition aux solvants coordinants, ils ne jouent pas le rôle de ligand dans la synthèse des NC. Le contrôle de la cinétique de croissance et de la taille des NC se fait par changement de la quantité de réactifs introduite dans le milieu⁸⁶. Typiquement, pour la synthèse de NC de CdSe⁸⁶, un mélange d'ODE et d'oléate de cadmium est chauffé dans un tricol équipé d'un réfrigérant et d'un thermocouple sous atmosphère inerte à 275°C. Puis, une solution de séléniure de tributylphosphine dissoute dans de l'ODE est ajoutée et la croissance a alors lieu à 265°C. Des prélèvements du milieu réactionnel sont effectués régulièrement afin de suivre l'évolution de la croissance.

Comme précédemment, il est possible de synthétiser des NC en s'affranchissant de l'étape limitante d'injection rapide des précurseurs. Ainsi, la synthèse en solvant non-coordinant permet d'obtenir des NC de bonnes qualités cristalline et optique⁸⁷⁻⁸⁹.

Plus récemment, ce procédé de croissance a été encore amélioré par activation des réactions aux micro-ondes, en alternative au chauffage convectif conventionnel.

Cette technique a fait ses preuves en chimie organique par son effet sur les réactions lentes à hautes énergies d'activation^{90,91}, par sa grande reproductibilité et par sa possibilité de transfert à l'échelle industrielle. En effet, contrairement au chauffage convectif, elle ne souffre pas des effets de gradient thermique même pour d'importants volumes de réaction. De plus, il a été prouvé que l'excitation micro-onde améliore non seulement le rendement de la réaction mais aussi sa vitesse^{27,92}. De nombreuses synthèses ont vu le jour, incluant même l'utilisation de fours à micro-ondes à usage domestique⁹³ pour former des nanoparticules⁹⁴ avec toutefois quelques imperfections dans la cristallinité et, par conséquent, sur les propriétés optiques des produits.

Dans un registre plus rigoureux, les avantages de l'utilisation des micro-ondes et des solvants non-coordinants ont été mis à profit pour la synthèse de NC II-VI (CdSe^{27,95}, CdTe⁹⁵, CdS²⁸) et III-V (InGaP²⁷, InP²⁷). Ces synthèses ont conduit à des distributions en taille très réduites (5-6%). En effet, ce mode de chauffage produit un effet d'excitation sélective²⁷ du solvant ou des ligands. Dans le cas du solvant, remplacer un solvant non-coordinant à haut point d'ébullition comme l'ODE, par un solvant à faible point d'ébullition, tel que le décane permet de réduire nettement la distribution en taille des NC et d'augmenter le rendement quantique de fluorescence²⁷. Dans le cas de la synthèse de NC de CdS, Washington et Strouse²⁸ ont mis en évidence l'effet d'excitation sélective des micro-ondes sur les ligands et plus particulièrement sur le sulfure de trioctylphosphine (TOPS) qui, une fois activé, s'avère être un excellent composé donneur de soufre.

Cette méthode de croissance par voie micro-ondes est la seconde voie de synthèse retenue pour notre étude des NC de CdS. Elle vient s'ajouter à la synthèse dite par source unique de précurseur décrite dans le paragraphe précédent.

1.2.3. Fonctionnalisation des NC

La couche de ligands entourant le cœur cristallin des NC assure leur stabilité et leur solubilisation. Les NC issus des synthèses en milieu aqueux (§ 1.2.2.1) sont hydrophiles, ceux provenant des synthèses dans des solvants organiques (§ 1.2.2.2) sont hydrophobes. Pour la plupart des applications, il est nécessaire que les ligands utilisés au cours des synthèses soient changés, afin de pouvoir disperser les NC dans d'autres solvants ou les greffer sur d'autres nano-objets, sur des surfaces ou sur des

molécules d'intérêt biologique. Cette étape de changement de ligands est appelée fonctionnalisation.

Une diminution du rendement quantique et/ou de la stabilité du système est souvent observée du fait du détachement des ligands de la surface du NC. Lors de l'apport du nouveau ligand, il est important d'obtenir une couche ayant la fonctionnalité et l'épaisseur recherchées, tout en conservant les propriétés optiques des NC. Malgré ces réserves, la fonctionnalisation est une étape essentielle pour les différents types d'utilisation des NC synthétisés.

Chapitre 2

2. Elaboration de nanocristaux de sulfure de cadmium par voie chimique

Comme mentionné précédemment, deux voies de synthèse de NC de CdS ont été retenues dans cette étude : la synthèse dite par source unique de précurseur (synthèse monosource) et la synthèse par voie micro-ondes en solvant non-coordinant.

2.1. Synthèse par source unique de précurseur

L'élaboration de NC de CdS par source unique de précurseur s'effectue en deux phases : (i) la synthèse par chimie douce d'un précurseur carbone-métal contenant des liaisons métal-chalcogène pré-existantes, puis (ii) sa croissance par décomposition thermique dans un solvant coordinant. Ce paragraphe décrit les différentes étapes de la synthèse du précurseur, son contrôle et sa validation par spectrométrie de masse et sa croissance en vue de l'obtention de NC.

2.1.1. Synthèse du précurseur carbone-métal

Le précurseur nécessaire à la formation de NC de CdS est un thiophénolate de cadmium $[\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SPh})_{16}][(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4$, noté par la suite Cd_{10}S_4 . Il est obtenu par voie sol-gel à partir d'un précurseur intermédiaire $[\text{Cd}_4(\text{SPh})_{10}][(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2$, noté par la

suite Cd₄. Pour des raisons de clarté, nous utilisons dans le manuscrit et sur les figures la notation SPh pour le groupement SC₆H₅.

Un schéma des structures respectives de ces complexes est donné par la Figure 2-1 ; les contre-ions tétraméthylamonium [(CH₃)₄N]⁺ n'étant pas représentés, la charge globale de la structure est précisée pour chaque complexe.

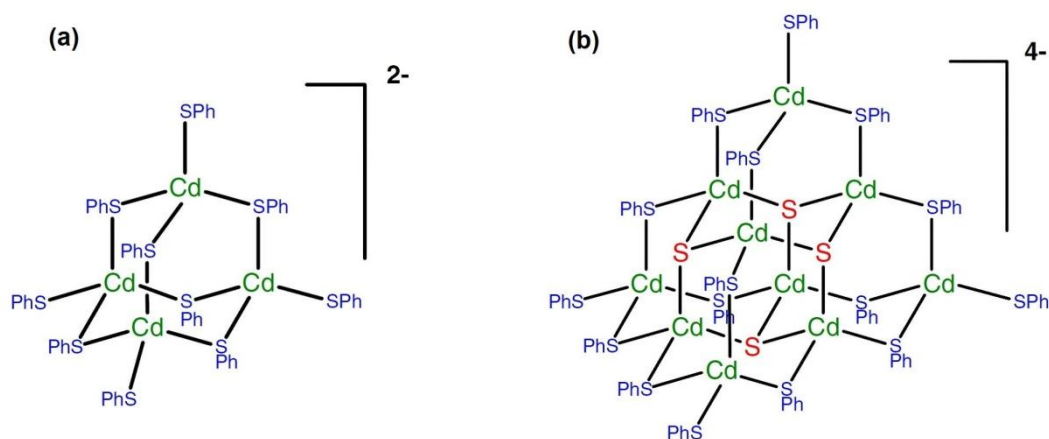


Figure 2-1 : Structures des précurseurs (a) Cd₄ et (b) Cd₁₀S₄. Les groupements thiophénolates (SC₆H₅)⁻ sont notés (SPh)⁻.

Le précurseur Cd₄ possède une structure proche de l'adamantane rappelant la structure du carbone diamant.

Le précurseur Cd₁₀S₄ est un complexe moléculaire à symétrie tétraédrique dont la structure interne se révèle être un fragment de cristal de CdS de structure ZB⁷⁹. En effet, le noyau Cd₁₀S₄S₁₆ s'apparente à un réseau cubique de CdS auquel la taille moléculaire finie aurait imposé la substitution des atomes de S en périphérie du cristal par des ligands thiophénolates (SPh)⁷⁹. Chacun des 30 atomes de la structure est disposé dans un environnement tétraédrique ou tétraédrique partiel. Six des dix atomes de Cd forment un octaèdre dont une face sur deux est surmontée par un atome de S tandis que les quatre autres faces sont surmontées par des groupements tétraédriques formés par un atome de Cd central lié à trois groupements SPh.

Par conséquent, les 6 atomes de Cd composant l'octaèdre sont coordonnés à deux atomes de S et à deux groupements SPh pontants tandis que les 4 atomes de Cd externes sont coordonnés à quatre groupements SPh dont trois pontants et un terminal.

2.1.1.1. Synthèse du précurseur intermédiaire Cd₄

La Figure 2-2 représente la réaction générale de synthèse du complexe métallique intermédiaire Cd₄ à savoir [Cd₄(SPh)₁₀][(CH₃)₄N]₂, selon le protocole proposé par I. G. Dance et coll.⁷⁹ :

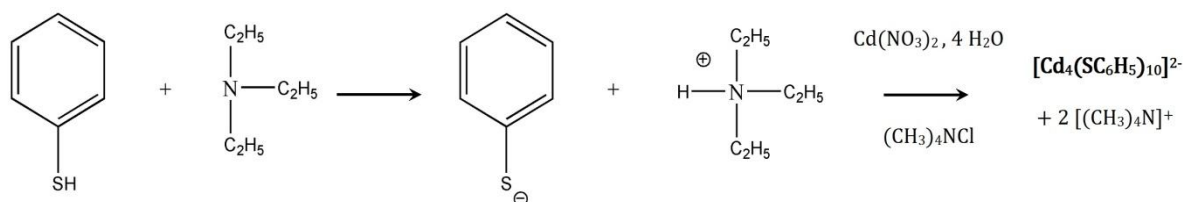
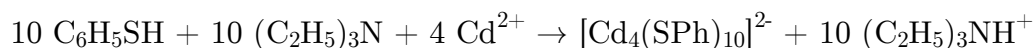


Figure 2-2 : Synthèse du complexe Cd₄ et réaction bilan correspondante.

Une solution de nitrate de cadmium Cd(NO₃)₂·4H₂O (21,0 g, 68 mmol) dans 60 mL de méthanol (CH₃OH) est ajoutée très lentement sous agitation à une solution de thiophénol C₆H₅SH (20,0 g, 182 mmol) et triéthylamine N(C₂H₅)₃ (18,5 g, 182 mmol) préalablement dilués dans 60 mL de méthanol. Après complète dissolution du précipité formé, on ajoute au mélange précédent une solution de chlorure de tétraméthylammonium (CH₃)₄NCl (8,4 g, 77 mmol) dans 40 mL de méthanol.

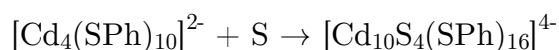
Le mélange est maintenu sous agitation jusqu'à dissolution du précipité et la solution ainsi obtenue est laissée au repos à 0°C jusqu'à cristallisation sous forme de paillettes blanches.

Le produit est lavé au méthanol et filtré sous vide. Enfin on procède à une recristallisation dans l'acétonitrile (CH₃CN). Dans cette réaction de synthèse, le nitrate de cadmium est le réactif limitant avec un rapport de 68/182 par rapport au thiophénol et donc au soufre.

Le point de fusion de ce complexe a été mesuré à 167,4°C et son maximum d'absorption relevé à 262,9 nm. Ces résultats préliminaires sont en accord avec les valeurs de la littérature²⁶.

2.1.1.2. Synthèse du précurseur pour la croissance Cd₁₀S₄

La réaction générale de synthèse du précurseur Cd₁₀S₄ à partir du composé Cd₄ selon le protocole proposé par I. G. Dance et coll.⁷⁹ :



Du soufre élémentaire (0,30 g, 9,4 mmol) est ajouté sous agitation continue à une solution contenant le précurseur $\text{Cd}_4 \equiv [\text{Cd}_4(\text{SPh})_{10}](\text{Me}_4\text{N})_2$ (15,0 g, 8,9 mmol) dans 50 mL d'acétonitrile. Le mélange est agité jusqu'à dissolution du soufre (environ 20 min). La solution est chauffée à 75°C puis il est nécessaire d'ajouter de l'acétonitrile (volume total d'environ 400 mL) pour dissoudre le précipité. La solution est refroidie lentement et laissée au repos pendant 5 jours jusqu'à la formation de cristaux légèrement jaunes. Le produit est lavé à l'acétonitrile et filtré sous vide. Le point de fusion de ce complexe a été mesuré à 219,9°C et son maximum d'absorption relevé à 272,4 nm. Ces résultats préliminaires sont en accord avec les valeurs de la littérature²⁶.

Les thiophénolates de cadmium sont relativement stables dans des conditions normales de température et de pression. Ils peuvent être conservés plusieurs jours avant de procéder à la croissance par décomposition thermique. Par contre, avant de les utiliser pour la croissance des NC; il est nécessaire de caractériser chaque lot de précurseur par spectrométrie de masse afin de contrôler leur composition et leur stabilité et ainsi de les valider pour la suite du processus. Cette étape fait l'objet de la sous-section suivante.

2.1.2. Caractérisation des précurseurs par spectrométrie de masse

Dans le cas de la synthèse par source unique de précurseur, la qualité et la pureté des thiophénolates de cadmium mis en jeu lors de l'étape de croissance ont nécessairement des répercussions sur la qualité finale des NC. Il est donc primordial de pouvoir valider la synthèse des précurseurs Cd_4 et Cd_{10}S_4 avant de procéder à l'étape croissance. La technique de caractérisation choisie doit donner accès à la signature du composé dans son intégralité.

Dans ce contexte, la spectrométrie de masse (SM) est une technique d'analyse qui permet de détecter et d'identifier des molécules d'intérêt par mesure de leur rapport masse sur charge m/z après ionisation. L'analyse des spectres renseigne sur la pureté, la structure et la stabilité des molécules ou composés étudiés. La SM permet la caractérisation de tous types de matériaux, qu'ils soient organiques, inorganiques, organométalliques ou de type « métal-carbone »⁹⁶⁻¹⁰⁰ grâce à un développement continu de nombreuses sources d'ionisation et de systèmes de détection.

Par opposition à d'autres techniques d'analyses en SM qui donnent une information sur la composition élémentaire (torche à plasma¹⁰⁰) ou qui mettent en jeu des paramètres d'ionisation plus ou moins sévères¹⁰¹ comme l'ionisation électronique, l'ionisation chimique ou l'ablation laser, les spectres de masse obtenus par ionisation douce (électronébulisation - ESI - ou désorption laser assistée par matrice - MALDI) permettent de limiter les processus de fragmentation et donc d'obtenir une information sur l'ion moléculaire ou pseudo-moléculaire. Ceci a été mis en évidence par T. Løver et coll.¹⁰² sur les thiophénolates de cadmium et de zinc en montrant l'intérêt d'utiliser l'ESI et des faibles tensions de cône ($< 20V$) pour caractériser ces composés. La source d'ionisation ESI peut être couplée à un analyseur à résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier (FTICR). Un signal sera ainsi détecté avec une très grande résolution.

La SM s'avère ainsi être une méthode d'analyse pertinente pour la caractérisation des précurseurs Cd_4 et $Cd_{10}S_4$. Nous en présenterons ici l'essentiel, puis nous détaillerons la configuration d'ESI-FTICR, particulièrement adaptée à la caractérisation des précurseurs Cd_4 et $Cd_{10}S_4$, et enfin nous exposerons les résultats obtenus.

Notons d'ores et déjà que nous utiliserons également la SM pour la caractérisation des NC issus de nos deux voies de synthèse : source unique de précurseur et micro-ondes. Toutefois, la nature chimique et le poids moléculaire des NC, bien différents des précurseurs « carbone-métal », nous conduiront à privilégier une autre technique de formation de particules chargées : l'ionisation par désorption laser assistée par matrice couplée à la SM à temps de vol (MALDI-TOF) qui sera présentée et développée au chapitre 3.

2.1.2.1. Principe général de la spectrométrie de masse

La SM est une méthode d'analyse destructive, qui permet à la fois d'accéder à la mesure de la masse moléculaire d'une substance et d'en obtenir des données structurales. L'apport d'énergie, soit par application d'une très forte différence de potentiel dans le cas de l'électronébulisation (ESI), soit par des photons incidents dans le cas de la désorption laser assistée ou non par matrice (LDI/MALDI) amène la substance à s'ioniser puis à entrer dans un état excité qui provoque sa fragmentation : de nombreux processus interviennent de manière simultanée et/ou

successive conduisant à la formation en phase gazeuse de différents fragments qui peuvent être neutres ou ionisés, atomiques ou « moléculaires », excités ou dans leur état fondamental. Toutes ces espèces constituent l'empreinte spectrale observée par SM. Les fragmentations respectant des mécanismes de chimie en phase gazeuse¹⁰³, l'analyse des fragments induits informe sur la structure initiale de la molécule. Chacun des fragments ionisés est caractérisé par son rapport masse sur charge (m/z) et le spectromètre est capable de séparer ces ions puis de les détecter/caractériser (qualitativement et aussi quantitativement).

Le principe général de fonctionnement d'un spectromètre de masse est représenté en Figure 2-3.

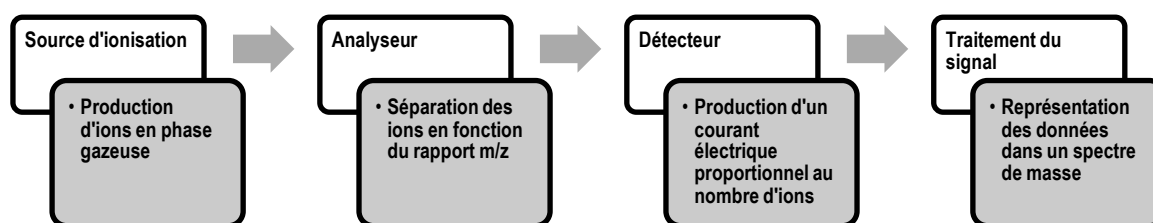


Figure 2-3 : Principe général de fonctionnement d'un spectromètre de masse.

Outre un système d'introduction de l'échantillon, un spectromètre de masse est composé de trois parties essentielles : une source d'ionisation, un analyseur et un système de détection d'ions. Ces éléments peuvent être individualisés ou indissociables.

- Le système d'introduction de l'échantillon permet de faire entrer la substance à analyser dans le spectromètre de masse : son fonctionnement dépend de la nature de l'échantillon (gaz, liquide, solide) et de la méthode d'ionisation choisie.
- La source d'ionisation a pour rôle la production d'ions à l'état gazeux. Il existe actuellement de nombreuses méthodes d'ionisation, dont le choix est crucial, chacune étant adaptée à la nature de l'échantillon et au type d'analyse à effectuer. Dans le cadre de notre étude l'ionisation a lieu soit par ESI, soit par MALDI ou LDI. La source d'ions a également pour rôle d'extraire les ions formés et de les acheminer vers l'élément analyseur de l'instrument.
- L'analyseur a pour rôle de séparer les ions en fonction de leur rapport m/z . Ce tri est réalisé grâce à l'action, soit d'un champ magnétique, soit d'un champ électrique, soit d'une combinaison des deux, chacun de ces champs pouvant

être fixe ou variable. Dans le cas de l'analyseur FTICR, un champ magnétique fixe \vec{B} permet de piéger les ions sur une orbite circulaire en résonance cyclotronique ; le principe de ces analyseurs repose sur la détection du courant induit par ce mouvement. Les analyseurs à temps de vol combinent généralement plusieurs régions où règnent des champs électriques fixes, ou éventuellement pulsés. Il est clair que les différences de conception de ces divers analyseurs leur confèrent des performances très différentes qu'il convient de prendre en compte dans le choix d'un spectromètre de masse.

- Le détecteur recueille les ions séparés par l'analyseur de manière à produire un courant électrique proportionnel à leur nombre ; il est constitué d'un collecteur et d'un système électronique de traitement du signal.

Le pilotage des divers éléments de l'instrument ainsi que l'acquisition et le traitement des données sont entièrement informatisés.

Les ions produits dans la source doivent pouvoir être extraits puis parcourir l'analyseur et être finalement collectés sans subir de collisions avec des molécules résiduelles, ce qui aurait pour effet de dévier leurs trajectoires et/ou de provoquer leur dissociation. C'est pourquoi les parties analyseur et collecteur du spectromètre de masse sont maintenues sous vide par pompage permanent.

Un spectre de masse consiste en un relevé graphique des quantités d'ions détectés en fonction de leur rapport m/z (généralement sous forme de pics normalisés à celui le plus intense). Ainsi, les deux caractéristiques essentielles d'un ion sont sa masse et sa charge.

La masse s'exprime en masse exacte c.à.d. en unité de masse atomique dont la valeur ($1,66054 \cdot 10^{-27}$ kg) est par définition 1/12 de la masse de l'isotope ^{12}C du carbone. Dans le contexte de la SM, cette unité est également appelée dalton (symbole Da).

La charge s'exprime en nombre entier z de charges élémentaires q où $q = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C. L'analyse des ions est effectuée en fonction du rapport masse sur charge, $m/(zq)$. Toutefois, dans un souci d'exploitation des résultats, les spectres de masse sont représentés en fonction du rapport m/z .

2.1.2.2. Configuration ESI-FTICR

a. Source d'ionisation par électronébulisation

La Figure 2-4 présente un schéma de principe d'une source d'ionisation par électronébulisation [ou Electrospray Ionization (ESI) en anglais]. Le mélange analyte-solvant à étudier pénètre dans la source via un capillaire en acier inoxydable avec un débit contrôlé inférieur à 10 $\mu\text{L}/\text{min}$. Une différence de potentiel de 2 à 4 kV est établie entre le capillaire et une contre-électrode annulaire ; l'intense champ électrique associé électrise les gouttelettes de liquide qui se forment à la sortie du capillaire. Cette différence de potentiel constitue un paramètre important dans l'étude de la stabilité des composés car elle peut provoquer une fragmentation des ions dite dissociation « in source ». Lorsque la solution quitte le capillaire, elle est polarisée par le champ électrique, le diamètre de flux diminue et conduit à la formation d'un cône dit cône de Taylor. Lorsque le champ électrostatique est suffisamment intense, le cône s'étire et conduit à la formation de gouttelettes chargées à leur surface positivement ou négativement. Afin d'assister ce processus et pour aider à l'évaporation du solvant, un flux de gaz inerte (généralement N_2) est injecté dans l'intervalle entre les deux électrodes accélératrices, selon une direction coaxiale au capillaire. Au cours de la progression de l'aérosol, l'évaporation du solvant provoque la diminution de la taille des gouttelettes augmentant ainsi la répulsion électrostatique entre charges de même signe. Lorsque cette répulsion électrostatique devient supérieure aux forces de tension superficielle (limite de Rayleigh), la gouttelette se scinde en gouttelettes de plus petites tailles et le processus peut se reproduire jusqu'à conduire à des ions totalement désolvatés. Une des caractéristiques de cette source d'ionisation est la production d'ions multichargés de type $[\text{M} + n\text{H}]^{n+}$ en mode d'ionisation positif ou $[\text{M} - n\text{H}]^{n-}$ en mode d'ionisation négatif. Ainsi, grâce à la production d'ions multichargés, il est possible d'analyser des composés de masses moléculaires élevées tout en ayant une gamme d'analyse limitée.

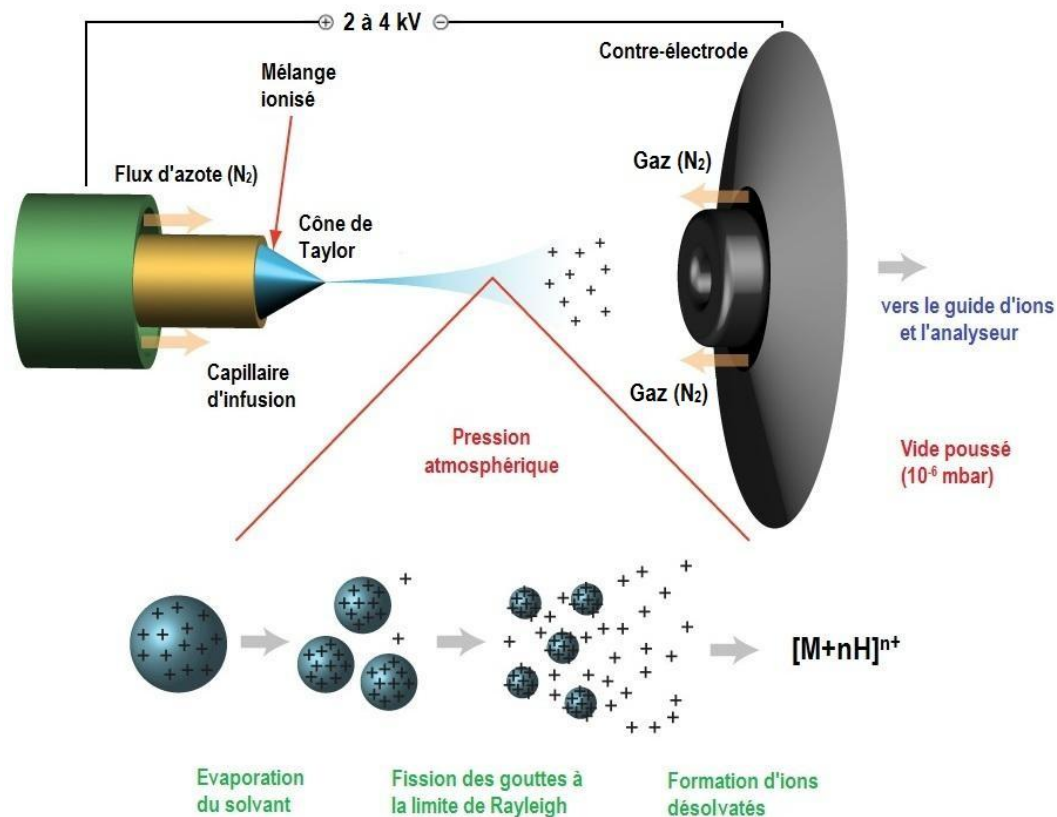


Figure 2-4 : Source d'ionisation par électronébulisation d'un échantillon (ESI).104

Finalement, les ions formés initialement sous pression atmosphérique sont acheminés vers l'analyseur FTICR où règne un vide poussé (10^{-6} mbar).

- b. Analyseur à résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (FTICR)

Dans le cas de l'analyseur à résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier [Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FTICR)], la détection des ions est basée sur la mesure de leur fréquence de rotation lorsque ceux-ci sont piégés dans un champ magnétique à 9,4 T (dans le cas de notre étude). Le principe peut se décrire dans le cas d'une cellule d'analyse cubique constituée de six plaques isolées les unes des autres (Figure 2-5). Chaque paire de plaques parallèles joue un rôle distinct : piégeage, excitation et détection.

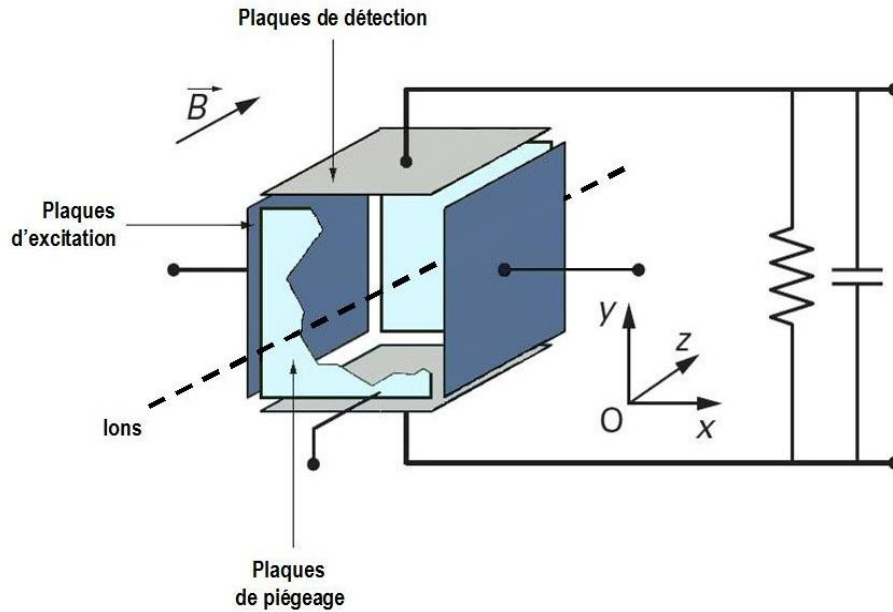


Figure 2-5 : Schéma de principe d'une cellule à résonance cyclotronique ionique (ICR)¹⁰⁵.

La cellule est placée dans un champ magnétique \vec{B} orienté selon l'axe Oz (Figure 2-6), perpendiculairement aux plaques de piégeage. Sous l'effet du champ magnétique, un ion de charge ze et possédant un vecteur vitesse $\vec{v}_{x,y}$, de composantes v_x selon Ox et v_y selon Oy , sera soumis à un mouvement circulaire « cyclotronique » dans le plan xOy .

Ce mouvement résulte de l'action de la force de Lorentz \vec{f}_B de direction centripète et de valeur :

$$f_B = ze v_{x,y} B \quad (2.1)$$

obéissant à l'équation du mouvement :

$$f_B = \frac{m v_{x,y}^2}{r} \quad (2.2)$$

où m et r désignent respectivement la masse de l'ion et le rayon de sa trajectoire.

L'identification de ces deux expressions conduit à la fréquence de rotation cyclotronique ν_C :

$$\nu_C = \frac{v_{x,y}}{2\pi r} = \frac{zeB}{2\pi m} \quad (2.3)$$

La vitesse angulaire s'exprime alors ω_C :

$$\omega_C = 2\pi\nu_C = \frac{zeB}{m} = \frac{eB}{\frac{m}{z}} \quad (2.4)$$

D'après l'équation (2.3), tous les ions de même rapport m/z possèdent la même fréquence cyclotronique, et ceci indépendamment de leur vitesse initiale.

Si le champ confine efficacement les ions dans les directions x et y , il n'assure pas le piégeage dans la direction z . Pour éviter la fuite des ions, on applique une faible différence de potentiel (de l'ordre de 1 V) entre les plaques de piégeage. Une description complète du mouvement des ions dans la cellule fait intervenir la rotation cyclotronique, une oscillation le long de l'axe Oz et une précession autour de l'axe Oz .

Après leur piégeage dans la cellule et à un instant déterminé, les ions se trouvent à des positions aléatoires de leurs trajectoires. Avant de procéder à leur détection, il est nécessaire de mettre en phase tous les ions de même rapport m/z par résonance cyclotronique. Cela consiste à appliquer, entre les plaques d'excitation, une différence de potentiel alternative de fréquence précisément égale à la fréquence cyclotronique des ions considérés. Sous l'effet de ce champ électrique alternatif, les ions sont accélérés et le rayon de leur trajectoire augmente. Durant cette phase d'excitation, tous les ions de même rapport m/z sont mis en phase sur des orbites circulaires de dimensions croissantes. L'excitation est stoppée avant que le diamètre de l'orbite n'excède les dimensions intérieures de la cellule. En pratique, on excite simultanément tous les ions d'une gamme de masse déterminée en balayant très rapidement (\sim quelques millisecondes) le domaine de fréquences correspondant.

En dehors de la préparation à la détection, l'accélération des ions par résonance cyclotronique peut avoir deux autres usages :

- en appliquant une excitation de forte amplitude ou de longue durée à une fréquence déterminée, les ions correspondants sont neutralisés sur les parois de la cellule ; on éjecte ainsi les ions qui ne sont pas d'intérêt ; ce procédé est utilisé pour sélectionner et isoler dans la cellule des ions de m/z déterminés ;
- l'excitation communique aux ions une énergie cinétique appréciable (jusqu'à plusieurs centaines d'électronvolts) qui peut être mise à profit pour induire des dissociations par collision en présence d'un gaz inerte. On peut ainsi réaliser des expériences de spectrométrie de masse dite « en tandem » cités dans la littérature sous les sigles MS/MS ou MS^n .

Le mouvement cohérent de chaque paquet d'ions de même m/z induit un courant image détecté par les plaques de détection. Si la cellule ne contient que des ions de même m/z , le signal transitoire observé en fonction du temps $f(t)$ est une sinusoïde amortie de fréquence ν_C . Dans le cas général d'un ensemble d'ions de rapports m/z différents, le signal $f(t)$ correspond à la superposition des courants induits par chaque m/z . La transformée de Fourier de ce signal temporel fournit le

spectre des fréquences cyclotroniques correspondantes. Ce dernier est ensuite converti en spectre de masse.

2.1.2.3. Analyse des précurseurs Cd₄ et Cd₁₀S₄

L'appareillage employé pour la caractérisation des précurseurs Cd₄ et Cd₁₀S₄ est un spectromètre HiRes Varian-Ionspec FTICR 9,4 Teslas couplé à une source ESI Micromass Z-spray (Figure 2-6).

Les précurseurs « carbone-métal » de type thiophénolates de cadmium sont solubles dans de nombreux solvants organiques (chloroforme, méthanol) mais plus particulièrement dans l'acétonitrile (CH₃CN) du fait de son caractère polaire plus marqué ($\epsilon_r = 38,8$ à 25°C).

Tous les échantillons ont été traités selon le même protocole : quelques milligrammes de poudre de précurseur sont prélevés et placés dans un eppendorf afin de préparer une solution à $\sim 10^{-5}$ M dans CH₃CN. Le tube eppendorf est placé dans un bain à ultra-sons durant 1 minute avant toute analyse pour éviter la présence de bulles d'air en solution, ce qui causerait une certaine instabilité au niveau des tensions appliquées dans la source ESI.

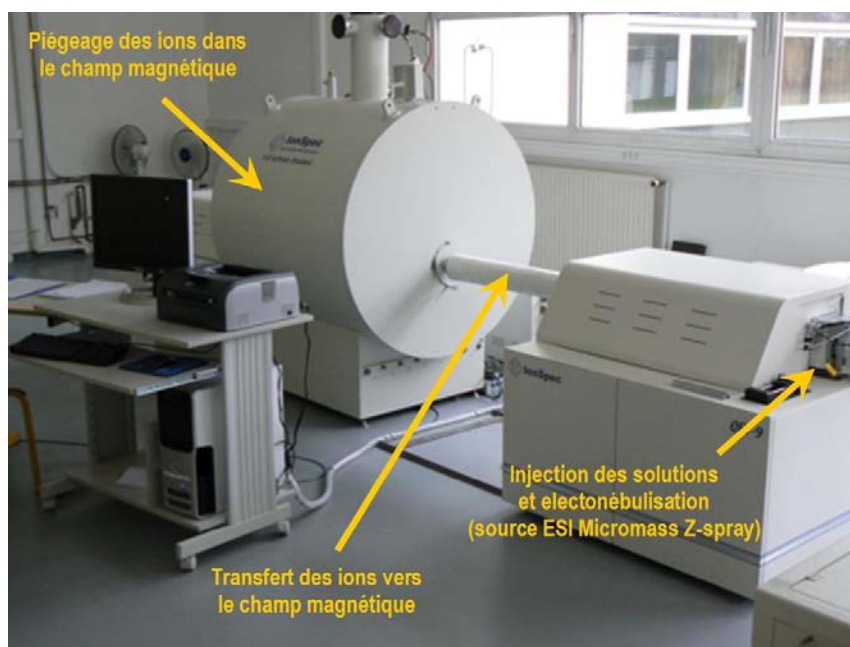


Figure 2-6 : Dispositif HiRes 9,4 Teslas (Varian-Ionspec) utilisé pour la caractérisation des précurseurs par SM ESI-FTICR.

a. Analyse du précurseur Cd₄

Une validation systématique par SM ESI-FTICR de la synthèse du précurseur Cd₄ a été mise en œuvre afin de préparer l'étape de synthèse suivante, c.à.d. l'insertion du soufre dans Cd₄ pour obtenir le précurseur unique Cd₁₀S₄. Nous présentons ci-après les résultats significatifs de ces analyses, réalisées en mode d'ionisation négatif car le mode positif ne conduit pas à l'obtention de spectres de masses satisfaisants²⁶.

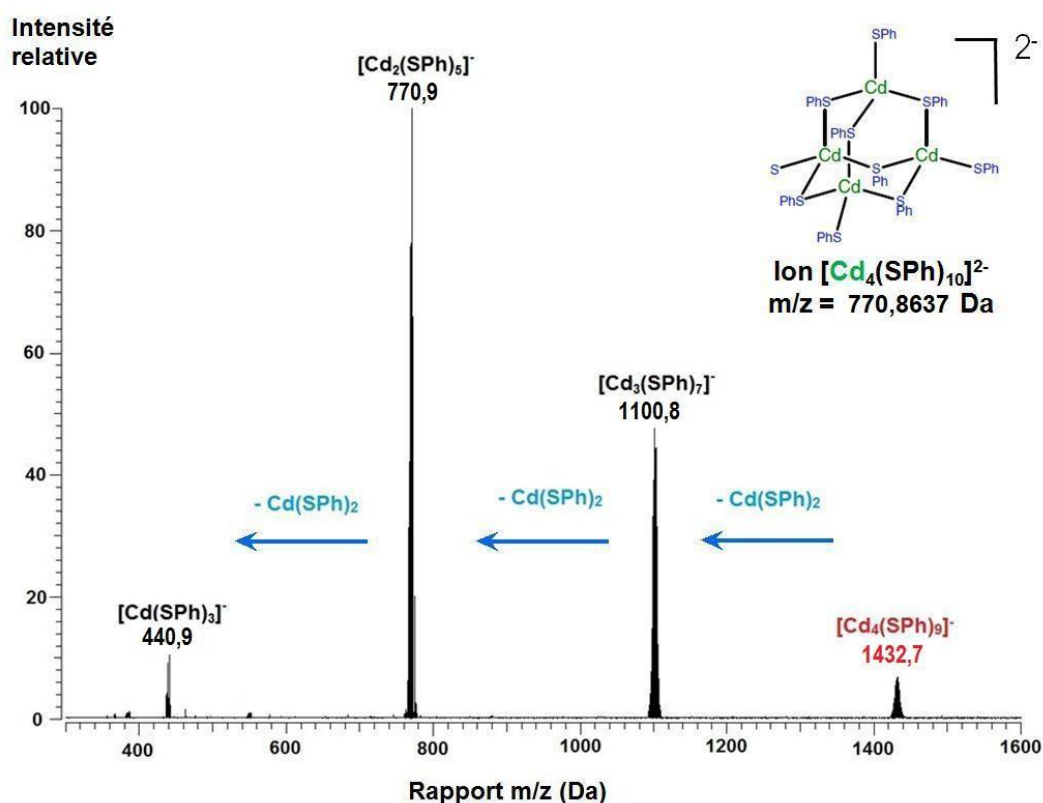


Figure 2-7 : Spectre de masse ESI-FTICR du composé Cd₄ ≡ [Cd₄(SPh)₁₀][(CH₃)₄N]₂ à une tension de cône Vc = -15 V en mode négatif.

La Figure 2-7 présente le spectre de masse du précurseur Cd₄ ≡ [(CH₃)₄N]₂[Cd₄(SPh)₁₀] obtenu avec une tension de cône (tension accélératrice) de -15 V en mode négatif. L'ion pseudo-moléculaire [Cd₄(SPh)₉]⁻ caractéristique du précurseur Cd₄ est observé à m/z 1432,716. Les écarts en masse sont représentés par des flèches partant du pic correspondant à l'ion pseudo-moléculaire. Nous pouvons remarquer la répétition d'une variation de masse de 331 entre plusieurs pics attribuée à l'espèce neutre Cd(SPh)₂. Ainsi, les pics détectés correspondent aux différents ions caractéristiques de ce composé à savoir [Cd₃(SPh)₇]⁻, [Cd₂(SPh)₅]⁻ et [Cd(SPh)₃]⁻.

Par ailleurs, une information supplémentaire spécifique au composé Cd₄ a été mise au jour avec la présence de l'ion pseudo-moléculaire bi-chargé [Cd₄(SPh)₁₀]²⁻ à m/z 770,863. La très haute résolution mise en œuvre a permis d'observer la double contribution isotopique des 2 ions [Cd₂(SPh)₅]⁻ à m/z 770,862 et [Cd₄(SPh)₁₀]²⁻ à m/z 770,863²⁶. Ceci représente une information supplémentaire permettant de confirmer la qualité du précurseur fabriqué. Au contraire, l'absence de cette signature spécifique dans certains lots de Cd₄ synthétisés est une caractéristique de rejet du complexe carbone-métal. La validation de pureté de synthèse des précurseurs « carbone-métal » passe donc aussi par cette vérification systématique.

En conclusion, la détection de l'ion pseudo-moléculaire monochargé [Cd₄(SPh)₉]⁻ à m/z 1432,716 et/ou bi-chargé [Cd₄(SPh)₁₀]²⁻ à m/z 770,863 ainsi que les pics caractéristiques de la famille [Cd_x(SPh)_{2x+1}]⁻ (0 ≤ x ≤ 4) permettent de valider la première étape de synthèse.

Après injection du soufre dans le précurseur Cd₄ pour former le précurseur Cd₁₀S₄, une nouvelle caractérisation par SM s'avère indispensable avant d'effectuer l'étape de grossissement thermique, ce qui est l'objet du paragraphe suivant.

b. Analyse du précurseur Cd₁₀S₄

La Figure 2-8 présente le spectre de masse ESI-FTICR de caractérisation du composé Cd₁₀S₄ ≡ [Cd₁₀S₄(SPh)₁₆][(CH₃)₄N]₄, en mode négatif. L'ion pseudo-moléculaire du composé Cd₁₀S₄ est détecté à m/z 1390,54 pour [Cd₁₀S₄(SPh)₁₄]²⁻. Comme précédemment, l'indication des écarts en masse correspond aux décalages entre le pic de l'ion pseudo-moléculaire et les autres pics caractéristiques (flèches bleues).

La validation de cette étape de synthèse passe, comme précédemment, par la détection des pics des ions pseudo-moléculaires, mais aussi par la présence des autres espèces caractéristiques bi-chargées et mono-chargées : [Cd₉S₄(SPh)₁₂]²⁻ à m/z 1225,08, [Cd₈S₄(SPh)₁₀]²⁻ à m/z 1059,6146, [Cd₄(SPh)₁₀]²⁻ à m/z 770,863 et [Cd(SPh)₃]⁻ à m/z 440,94. En outre, l'empreinte spécifique du précurseur Cd₁₀S₄ montre la perte régulière de groupements Cd(SPh)₂ entourant un noyau Cd₄S₄ très stable détecté auparavant par spectrométrie de masse « en tandem » de type MS/MS par D. Arl et coll.²⁶. La différence de masse observée entre les espèces caractéristiques bi-chargées [Cd₈S₄(SPh)₁₀]²⁻ à m/z 1059,6146, [Cd₄(SPh)₁₀]²⁻ à m/z 770,863 correspond bien au noyau Cd₄S₄. Ce résultat peut donner quelques informations sur les processus impliqués dans l'activation thermique des thiophénolates de cadmium

2.1. Synthèse par source unique de précurseur

pour l'élaboration de NC de CdS. À partir de ces données de SM, le processus de croissance de NC de CdS pourrait être décrit comme une association de petits noyaux Cd_4S_4 après éliminations successives de groupements thiophénolates lors des phases d'activation thermique ; cette approche⁷ de type « polymère », sera développée dans la sous section suivante.

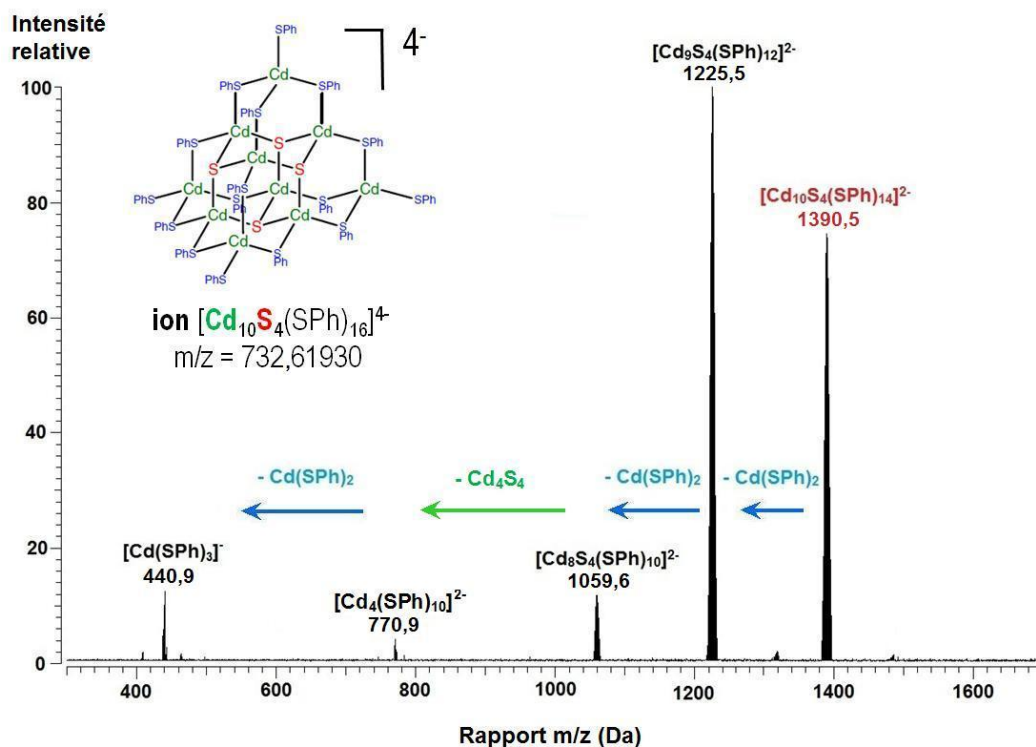


Figure 2-8 : Spectre de masse ESI-FTICR du composé $Cd_{10}S_4 \equiv [(CH_3)_4N]_4[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}]$ à une tension de cône $V_c = -15$ V en mode négatif.

En conclusion, l'ensemble de ces résultats valide le protocole de synthèse des précurseurs et montre tout l'intérêt, par l'intermédiaire de ce noyau Cd_4S_4 , de l'utilisation du thiophénolate de cadmium en tant que source unique pour la croissance de NC de CdS.

2.1.3. Croissance du précurseur unique par thermolyse

2.1.3.1. Principe et mécanisme de croissance

La voie d'élaboration de NC basée sur l'utilisation d'une source unique de précurseur permet d'obtenir, à l'issue d'un processus de croissance relativement rapide, des NC stables sous conditions ambiantes, de taille inférieure à la moyenne couramment obtenue, tout en préservant une précision compétitive en terme de

dispersion de taille (5%)⁷. Les NC de CdS sont obtenus par injection du précurseur unique Cd₁₀S₄ dans un solvant de type alkylamine (HDA). La Figure 2-9 illustre le mécanisme de formation le plus probable des NC de CdS à partir du précurseur Cd₁₀S₄. Proposé par S. L. Cumberland et coll.⁷, la croissance se décrit comme la combinaison de deux phénomènes : l'ouverture du précurseur par thermolyse libérant l'espace autour des atomes de Cd, puis réaction de ceux-ci, alors exposés, avec la tête polaire amine du solvant. Ce processus entraîne la perte d'ions Cd(SPh)₃⁻ présents en surface de la structure du précurseur. En conséquence, le complexe va se reconstruire à partir de son noyau tétraédrique Cd₄S₄, véritable fragment de cristal de CdS de structure ZB pour former une structure cristalline de CdS.

Ainsi la réaction de formation de NC de CdS emploie simplement le précurseur unique Cd₁₀S₄ et les molécules d'HDA jouant le rôle de solvant coordinant, selon la réaction :

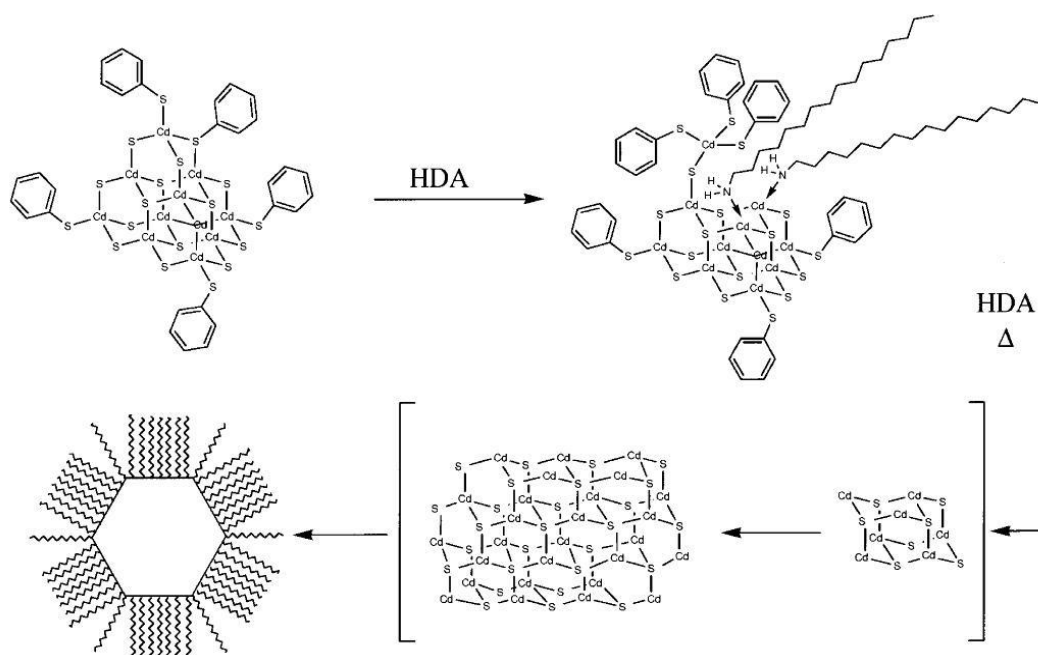


Figure 2-9 : Mécanisme de réaction proposé par S. L. Cumberland et coll.⁷ pour la formation de NC de CdS par source unique de précurseur. Les ligands thiols et amines sont minimisés pour plus de clarté.

2.1.3.2. Profil de chauffage par paliers

La synthèse utilisée pour l'obtention de NC de CdS est inspirée des travaux de S. L. Cumberland et coll.⁷ qui se déroulaient en deux étapes : (i) introduction du

précurseur à 120°C et (ii) chauffage de l'ensemble du mélange réactionnel à 250°C. Les échantillons étaient prélevés uniquement au cours du temps avec un suivi par spectrométrie d'absorption. Les avantages de cette technique résident essentiellement dans la large gamme de taille de NC disponible, dans la distribution en taille relativement restreinte (5 à 10%) après précipitation sélective et dans la stabilité des produits de synthèse à température ambiante. Du fait de leur encapsulation dans la couronne organique d'HDA, les NC synthétisés peuvent être conservés à température ambiante sans précautions particulières. Toutefois, cette méthode présentait une durée de manipulation pouvant atteindre plusieurs heures pour les plus grandes tailles de NC et ne permettait pas d'obtenir de petites particules.

En observant le comportement du milieu réactionnel lors de la rampe de température 120-250°C pour l'élaboration de NC de CdSe, D. Arl et coll.²⁴ ont noté une modification de la couleur de la solution de croissance en dessous de 250°C, suggérant que la croissance avait déjà lieu en dessous de cette température-palier. Dans ces conditions, ils ont émis l'hypothèse de pouvoir obtenir des NC de plus petites tailles, dans un temps de réaction sensiblement inférieur, en opérant à température croissante et en procédant à des prélèvements réguliers de NC à différents paliers. C'est ce procédé initialement adapté à la synthèse de NC de CdSe que nous avons étendu à la synthèse de NC de CdS.

Le montage expérimental utilisé est illustré sur la Figure 2-10. Il est constitué d'un tricol associé à un réfrigérant, lui-même surmonté d'un bulleur. La température intérieure du milieu réactionnel est contrôlée par un thermocouple, cette entrée servant également au prélèvement des différents échantillons. La troisième entrée du tricol sert d'arrivée du flux de gaz inerte (argon ou azote). A l'origine, le système était placé dans un bain d'huile thermostaté, régulé par un thermocouple (pour $T < 250^\circ\text{C}$), ou dans un chauffe-ballon (pour $T > 250^\circ\text{C}$). Toutefois, le contrôle de la température s'avérait délicat au moment du passage d'une méthode de chauffage à l'autre et conduisait souvent à de fortes fluctuations de la solution de croissance. Il a donc été développé un système de régulation en température directement adaptable sur le chauffe-ballon couplé à un thermocouple plongeant dans le mélange réactionnel. Ce système, outre un bon contrôle de la température, permet de s'affranchir des problèmes évoqués précédemment.

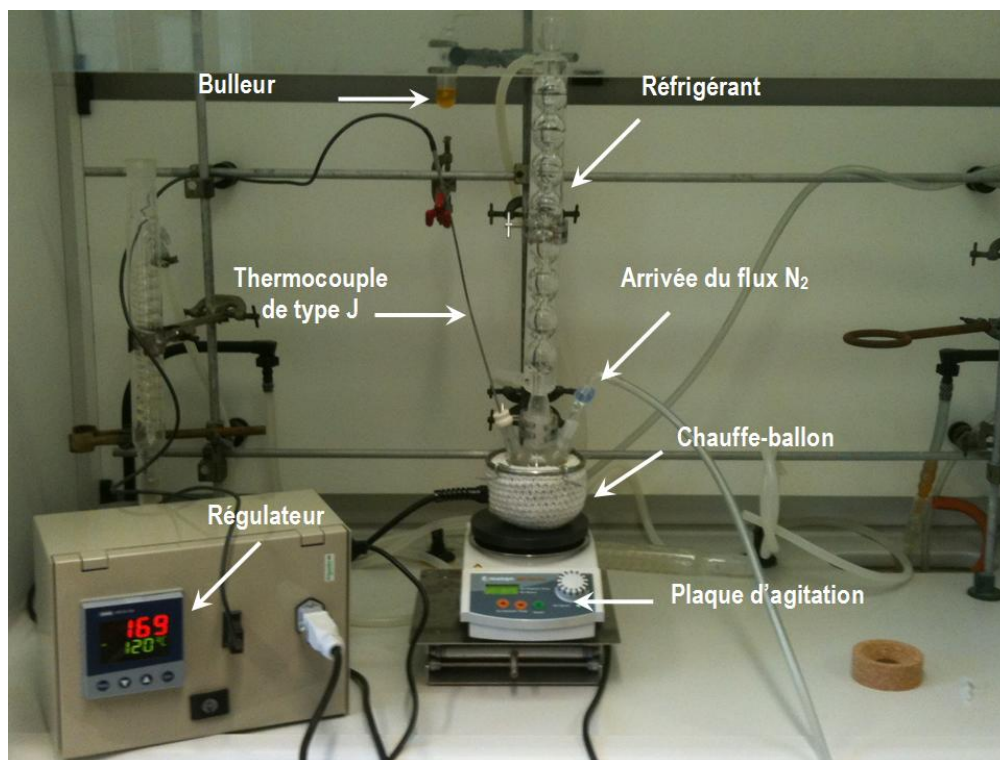


Figure 2-10 : Photographie du montage expérimental utilisé pour la croissance de NC de CdS par source unique de précurseur.

Les proportions en réactifs utilisées sont : 0,099 g de Cd₁₀S₄ (0,03 mmol) et 5,5 g d'HDA, solvant coordinant. L'HDA est introduite sous forme de poudre dans le tricol puis celui-ci est placé à 120°C sous agitation et sous atmosphère inerte (N₂) pendant 10 à 15 minutes afin d'éliminer toute trace éventuelle d'oxygène qui pourrait affecter la qualité des cristaux, notamment par oxydation. Le précurseur Cd₁₀S₄ est ensuite injecté dans la solution d'HDA et la température du milieu réactionnel est portée à T ~180°C (température du premier prélèvement), à une vitesse de montée en température de l'ordre de 1 à 2°C/min. Des tests ont révélé qu'au dessous de cette température limite, la croissance des NC n'avait pas lieu. Lorsqu'un palier de température est atteint, celui-ci est maintenu durant 7 minutes avant prélèvement, afin d'uniformiser les différents avancements de réaction pouvant être présents dans le milieu réactionnel. La durée de 7 minutes résulte d'un compromis entre la lenteur de croissance des NC et l'avancement continu de la réaction dû à l'activation thermique permanente du système²⁵. La solution prélevée à haute température, composée des NC dispersés dans l'HDA (point de fusion : 43°C), se solidifie lors de son refroidissement à température ambiante. Les NC de CdS sont isolés de ce mélange en utilisant les méthodes de précipitation sélective : suspension dans le toluène et addition d'un excès de méthanol afin de précipiter les NC. La Figure 2-11 représente le profil de température par paliers adopté pour la croissance de NC de

CdS à partir du précurseur Cd_{10}S_4 . Le respect du temps de maintien en température permet le prélèvement de NC à divers stades de leur croissance.

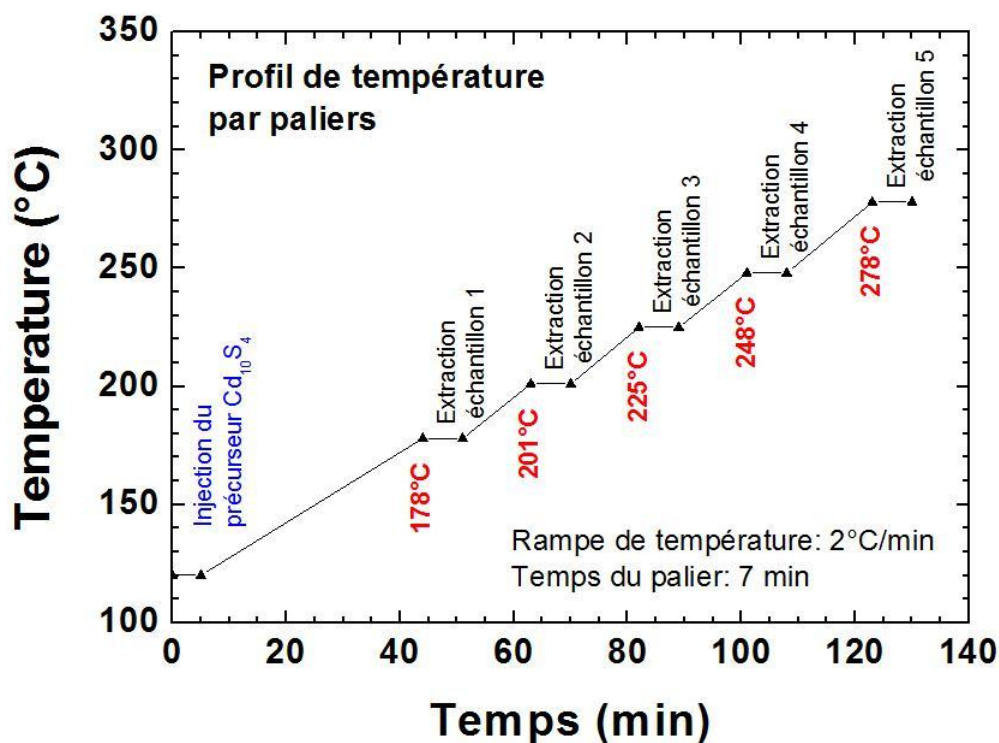


Figure 2-11 : Profil de température par paliers adopté pour la croissance de NC de CdS à partir du précurseur Cd_{10}S_4 .

Le Tableau 2-1 rassemble les températures d'extraction des différents échantillons de CdS obtenus par croissance thermique par paliers. La gamme de température s'étend sur 100°C et les temps de réaction sont relativement courts puisque le premier échantillon de chaque série a été prélevé au bout d'un temps inférieur à une heure, à comparer aux 24 heures de la méthode de S. L. Cumberland et coll.⁷.

Temps de réaction (min)	Série d'échantillons (lot)	Température d'extraction (°C)
51	A	178
52	B	181
70	A	201
77	B	208
89	A	225
110	B	231
108	A	248
130	A	278

Tableau 2-1 : Temps de réaction et températures d'extraction des échantillons obtenus par source unique de précurseur. Deux lots de précurseur Cd₁₀S₄ (A et B) ont été utilisés pour la croissance.

Finalement, les résultats de caractérisation (chapitre 3) montreront que le choix d'un profil de température en paliers permet de produire des NC de tailles modérées en un temps de réaction relativement court.

2.2. Synthèse par voie micro-ondes en solvant non-coordinant

2.2.1. Principe de la synthèse par voie micro-ondes

Depuis le début des années 2000, une voie alternative pour l'élaboration des nanoparticules de CdS¹⁰⁶ est l'utilisation des micro-ondes en tant que source d'activation. Cette technique, déjà très employée en synthèse organique, possède plusieurs avantages : rapidité de réaction, sélectivité de l'activation thermique ainsi que possibilité de travailler sur de petites quantités de matière^{27,107}.

Des études récentes ont démontré le lien entre la dispersion de taille des NC et le mode de croissance. Les principaux facteurs influençant la croissance sont les conditions de chauffage, l'ajout d'additifs et la diffusion des réactifs dans le milieu réactionnel^{4,6,75,89,108-113}. La dispersion de taille est commandée par l'équilibre entre la quantité de monomère à la surface du NC et la concentration en monomère dans le milieu réactionnel. Les réactions où la libération de monomère (chalcogénure) est lente produisent une diffusion contrôlée et une bonne maîtrise de la dispersion¹¹⁴. Bien que de nombreux additifs organiques sont reconnus pour avoir un effet sur la diffusion, les taux de croissance et la réactivité, peu d'efforts ont porté sur l'activation directe du monomère. Les composés de type alkylphosphines,

contrairement aux amines et aux précurseurs utilisés précédemment, sont reconnus pour absorber sélectivement les micro-ondes. Leur utilisation dans des synthèses par voie micro-onde a conduit à une nette amélioration des vitesses de réactions pour former des NC⁹⁵. Ceci a été mis à profit dans la synthèse de NC de CdS. TOPS, excellent donneur de soufre, est difficile à activer par chauffage convectif. Ceci peut être attribué à l'importante énergie de la liaison P-S ($444 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$) comparée aux énergies des liaisons P-Se ($364 \pm 10,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$), et P-Te ($280 \pm 10,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$)¹¹⁵. De plus, cette importante énergie de liaison limite la possibilité pour TOPS d'agir en tant que donneur de soufre. Elle affecte également la capacité de former des noyaux stables dans la solution car cette énergie de liaison contrôle l'activité du monomère et influence directement les taux de croissance^{23,89}. Cependant, l'absorption sélective des micro-ondes par ce type de complexes permet de rompre la liaison P-S de TOPS. Cette excitation sélective permet de dépasser la barrière énergétique et thermodynamique nécessaire à l'activation de molécule^{116,117}.

2.2.2. Protocole de synthèse

Toutes les synthèses ont été réalisées dans les conditions normales de température et de pression à l'aide d'un réacteur micro-onde CEM Discover fonctionnant à 300W et 2,45 GHz. Les réactions ont été effectuées dans un récipient borosilicaté de 10 mL (volume réactionnel de 4 à 5 mL maximum). La température du solvant est contrôlée en continu par l'intermédiaire d'un capteur infrarouge (IR).

La Figure 2-12 illustre la synthèse type de NC de CdS qui consiste à mélanger une solution contenant du stéarate de cadmium (135,2 mg, 0,2 mmol dans 4 mL de décane), 0,2 mL d'une solution mère 1 M TOPS (0,2 mmol) et 48,3 mg d'HDA (0,2 mmol). Le mélange réactionnel, préalablement placé sous atmosphère inerte (N_2), est alors excité dans le réacteur à micro-ondes de puissance 300W, depuis la température ambiante jusqu'à une température de réaction prédéterminée. La température de consigne est maintenue pendant 5 minutes (Figure 2-14) pour (i) homogénéiser celle du milieu réactionnel, (ii) s'assurer d'une bonne reproductibilité des échantillons et (iii) obtenir une bonne qualité cristalline. La solution de synthèse est ensuite refroidie à température ambiante en 1 à 2 minutes.

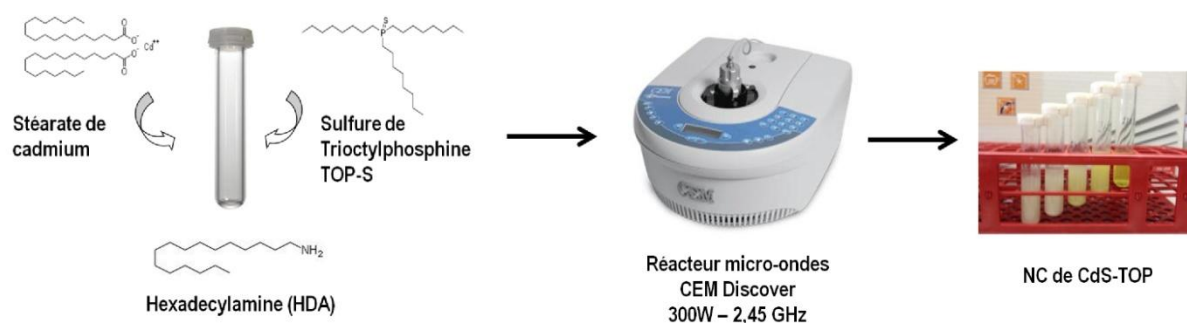


Figure 2-12 : Synthèse des NC de CdS-TOP par voie micro-ondes.

Les NC de CdS sont isolés du mélange réactionnel en utilisant encore des procédés de précipitation standards : suspension dans le toluène et addition d'un excès de méthanol afin de précipiter la totalité des NC. Contrairement aux NC de CdS obtenus par source unique de précurseur, il est nécessaire de conserver les solutions de synthèse sous atmosphère inerte afin d'éviter les éventuels phénomènes d'oxydation.

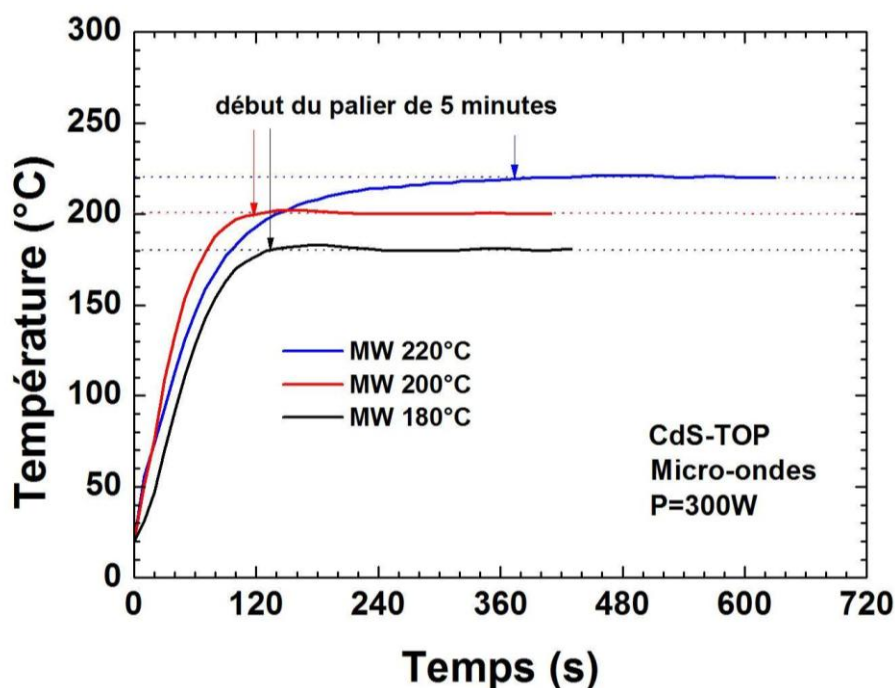


Figure 2-13 : Profil type de température lors de la synthèse de NC par voie micro-ondes. Les NC sont obtenus au bout de 430, 410, et 630 s pour des températures de réactions respectives de 180, 200 et 220°C

Le contrôle de la croissance des NC est réalisé par l'activation sélective du précurseur chalcogénure, TOPS, par « l'effet spécifique micro-ondes ». La polarisabilité élevée de cette molécule permet une activation instantanée et une nucléation rapide conduisant à la synthèse de NC de CdS dans un solvant de type alcane qui n'absorbe pas les micro-ondes. Indépendamment du contrôle de la taille qui s'effectue par la température de réaction, les NC obtenus sont élaborés en

2.2. Synthèse par voie micro-ondes en solvant non-coordinant

quelques minutes. La réaction ne nécessite pas une étape d'injection à haute température, et le solvant alcane peut être facilement éliminé. En outre, cette technique présente une bonne reproductibilité et, sous réserve de tests à grande échelle, pourrait s'exporter facilement dans le domaine industriel.

Chapitre 3

3. Caractérisation physique et physico-chimique de nanocristaux de sulfure de cadmium

Afin de valider les protocoles d'élaboration de NC de CdS décrits dans le chapitre précédent, un protocole de caractérisation a été mis au point sur la base de techniques physique et physico-chimique conjointes et complémentaires. Ce chapitre va décrire l'application de ce protocole aux deux séries d'échantillons de CdS élaborées respectivement par thermolyse du précurseur unique Cd_{10}S_4 et par voie micro-ondes. La première technique intervenant après élaboration est de nature physico-chimique ; il s'agit de la spectrométrie de masse (SM) à temps de vol (TOF) couplée à la désorption/ionisation laser assistée par matrice (MALDI) ; en appliquant un processus d'ionisation douce, elle permet le contrôle de la composition chimique et de la stabilité des particules élaborées et offre même un accès à leur taille qui valide leur qualité de nanoparticules (NP). Dans un deuxième temps, la microscopie électronique en transmission (MET) permet de confirmer la taille et la distribution de taille des NP tout en apportant des informations complémentaires sur leur forme. Dans une troisième étape, la diffraction des rayons X (DRX) permet de contrôler la nature cristalline des NP et d'en valider ainsi leur qualité de NC ; dans le même temps, la structure cristalline est déterminée. Enfin la spectrométrie optique (absorption et photoluminescence - PL) valide les propriétés optiques des NC dans la perspective de leurs applications potentielles en observant leurs réponses optiques en

corrélation avec les effets de confinement quantique ; à ce stade, les NC sont désignés sous la terminologie spécialisée de boîtes quantiques (BQ).

Malgré les distinctions de dénomination des objets étudiés par souci de rigueur dans l'énumération ci-dessus des étapes successives du protocole de caractérisation, la terminologie NC sera le plus souvent utilisée dans la description de chacune de ces étapes, tout comme cela a été le cas au chapitre précédent consacré à leur élaboration, non seulement par simplicité mais également parce que cette terminologie correspond au but recherché dès la première étape de leur synthèse.

3.1. Caractérisation des NC de CdS par spectrométrie de masse

L'utilisation de la SM pour la caractérisation des NC est une démarche récente avec un très grand potentiel de développement. La littérature concernant ce sujet est donc assez limitée¹¹⁸. Les principales difficultés rencontrées dans l'étude des NC concernent l'optimisation de l'ionisation, la préservation de l'intégrité des NP et le traitement des distributions de masse. Ces problèmes sont également observés dans la caractérisation des polymères par SM et le couplage de la désorption/ionisation laser assistée par matrice (MALDI, Matrix Assisted Laser Desorption Ionization) avec un détecteur à temps de vol (TOF, Time Of Flight) a prouvé son efficacité sur ces composés de poids moléculaires élevés¹¹⁹⁻¹²¹. Il paraît alors logique de caractériser les NC de CdS par SM MALDI-TOF en s'inspirant des méthodes d'analyse des polymères. En assimilant un système de NC à un ensemble de macromolécules de tailles variées, il est ainsi envisageable d'utiliser la SM de type MALDI-TOF en tant que technique d'analyse non seulement chimique mais aussi métrologique, de manière indirecte, en accédant aux informations telles que les dimensions et la dispersion de taille des NC. Cette approche sera détaillée dans cette section 3.1.

3.1.1. Présentation de la technique de SM MALDI-TOF

La technique d'ionisation douce MALDI s'applique idéalement aux composés dont le poids moléculaire est supérieur à 1 000 Da et qui ne se prêtent pas à l'ESI. Le principe de l'ionisation MALDI repose sur la désorption d'ions caractéristiques d'un analyte après irradiation par un faisceau laser d'un mélange cristallisé de cet analyte dans une matrice. L'analyseur couplé à la source MALDI est un analyseur à temps de

vol (TOF) dont la gamme d'analyse est, en théorie, illimitée. En réalité, la gamme de masse accessible par le spectromètre de masse utilisé dans cette étude peut atteindre 500 000 Da. Cet analyseur peut être utilisé selon deux modes de fonctionnement : le mode réflectron et le mode linéaire. Le premier n'est utilisable que pour des composés de poids moléculaire inférieur à 20 000 Da et permet en général une bonne résolution isotopique. Les NC étant des objets constitués de plusieurs centaines à plusieurs milliers d'atomes, notre choix s'est porté sur le mode linéaire, permettant l'analyse des macromolécules de très haute masse mais sans résolution isotopique. La principale difficulté était alors d'ioniser efficacement ces nanoparticules possédant des masses de plusieurs kDa tout en préservant leur intégrité non seulement lors du processus d'ionisation MALDI mais aussi lors de l'extraction et de l'accélération des ions dans le tube à temps de vol.

3.1.1.1. Processus MALDI / LDI

La technique MALDI est une méthode d'ionisation douce qui permet d'analyser aussi bien des solides organiques que des composés inorganiques, minéraux ou des molécules biologiques. Elle repose sur la désorption/ionisation laser (LDI) qui consiste à focaliser un faisceau laser, généralement UV pulsé (durées d'impulsions de 1 à 10 ns) sur une surface, ce qui entraîne l'ablation de particules neutres ou ionisées (Figure 3-1). Les analytes sont généralement déposés dans des matrices à raison de 10 à 100 ppm pour augmenter l'efficacité d'ionisation et diminuer le risque de fragmentation. Des irradiances (puissance du rayonnement électromagnétique par unité de surface) relativement faibles ($10^6 - 5.10^7 \text{ W.cm}^{-2}$) sont utilisées pour effectuer une analyse. Dans cette gamme d'irradiance, l'échantillon étudié sera ionisé majoritairement soit par transfert de protons avant désorption soit par collisions après désorption avec la matrice excitée ou avec d'autres molécules pour former des ions mono- ou plus rarement multichargés de type $[M+nH]^{n+}$. La qualité de ce transfert de protons conditionne l'effet MALDI ; plus la différence d'affinités protoniques entre l'échantillon et la matrice est importante plus l'ionisation est favorisée. Il est donc nécessaire de choisir une matrice qui répond idéalement aux critères suivants :

- posséder une masse moléculaire faible afin que ses adduits et/ou ses fragmentations soient les plus faibles possibles ;
- préserver les analytes d'une dégradation photochimique lors des impulsions laser tout en étant inerte chimiquement ;

- assurer une compatibilité entre le milieu de solvatation et celui de l'échantillon pour un bon transfert d'énergie et pour une co-cristallisation homogène et complète ;
- présenter une absorption préférentielle de la source laser d'ionisation, constituant ainsi un centre de transfert d'énergie entre le rayonnement laser et le composé analysé. Ceci favorise l'ionisation en induisant notamment des transferts de protons de la matrice vers l'échantillon ;
- avoir une faible enthalpie de sublimation avec, toutefois, une vitesse d'ablation relativement importante, afin de créer un jet supersonique permettant la co-désorption des molécules cibles.

L'ensemble de toutes ces caractéristiques montre qu'une matrice universelle n'est pas envisageable et, à titre d'exemple, le Tableau 3-1 donne une liste non-exhaustive des matrices les plus utilisées. Ce tableau regroupe les abréviations, noms, structures, affinités protoniques et applications potentielles de ces différentes matrices.

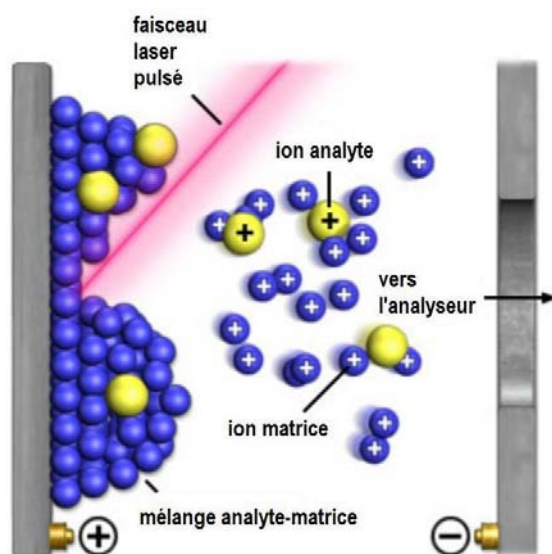


Figure 3-1 : Schéma de principe d'une source de désorption/ionisation laser assistée par matrice (MALDI)¹²².

Après avoir choisi une matrice spécifique à chaque type d'échantillon à analyser, il convient de sélectionner le meilleur type de dépôt en fonction du type de solvant utilisé pour l'échantillon et la matrice. Chacun des modes de dépôt entraîne une cristallisation différente et par conséquent une réponse MALDI différente. Les deux modes de dépôts les plus fréquemment employés sont détaillés ci-après :

- La goutte sèche (dried droplet), appelée aussi dépôt en mélange intime, est la méthode la plus fréquemment employée. La matrice et l'échantillon sont

mélangés le plus souvent à volume équivalent puis déposés sur la plaque d'analyse. Ce mode de dépôt nécessite que la matrice et l'échantillon soient préférentiellement solubles dans des solvants identiques afin d'éviter la migration de l'échantillon lors du séchage, ce qui entraînerait une hétérogénéité du dépôt.

- La couche mince (thin layer) est un type de dépôt qui se déroule en deux étapes : la matrice et l'échantillon sont déposés successivement en couches. Deux variantes sont exploitées : soit l'échantillon est recouvert de la matrice après évaporation du solvant, soit l'échantillon est déposé sur la fine pellicule de matrice cristallisée. Le recours à ce mode de dépôt se fait dans le cas où les milieux de solvatation de la matrice et de l'échantillon ne sont pas miscibles. La méthode dite « sandwich » est une variante de la couche mince. De manière successive, une couche de matrice est déposée, suivie d'une couche d'échantillon et enfin d'une couche de matrice. Chaque dépôt est effectué après la cristallisation de la couche précédente.

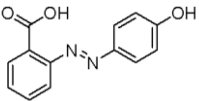
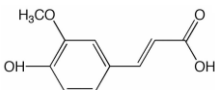
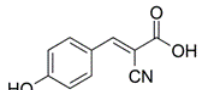
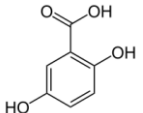
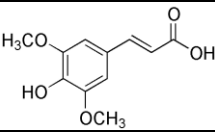
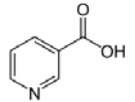
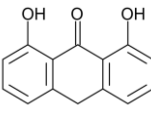
Abréviations	Nom(s)	Structure	Affinité protonique (kcal.mol ⁻¹)	Longueur d'onde d'utilisation (nm)	Applications
HABA	Acide 2-(4-hydroxyphenylazo)-benzoïque		183 ± 2	337/355	Peptides, protéines, polymères synthétiques,
FA	Acide 4-hydroxy-3-méthoxycinnamique, ou acide férulique		183 ± 2	337	Protéines, peptides
α-CHCA	α-cyano-4-hydroxycinnamique		183 ± 2	337	Peptides, protéines, lipides, oligonucléotides
2,5-DHB	Acide 2,5-dihydroxybenzoïque, ou acide gentisique		202,9	337	Peptides, protéines, lipides
SA	Acide 3,5-diméthoxy-4-hydroxycinnamique, ou acide sinapinique		204 ± 4	337	Peptides, protéines
NA	Acide 3-pyridinecarboxylique, ou acide nicotinique		215 ± 4	266	Oligonucléotides, glycopeptides
dithranol	1,8,9-anthracènetriol		211,5 ± 1	337	Oligonucléotides, protéines, polymères apolaires

 Tableau 3-1 : Principales matrices utilisées couramment en spectrométrie de masse MALDI^{123,124}.

Enfin, l'échantillon déposé sur la plaque d'analyse est placé en face d'une fente d'extraction des ions. Le faisceau laser est focalisé à travers une fenêtre sous un angle incident de 45° entraînant l'éjection des ions de la surface avec une faible distribution en énergie. Ils sont accélérés par le champ d'extraction et pénètrent dans l'analyseur à temps de vol du spectromètre de masse.

3.1.1.2. Analyseur à temps de vol (TOF)

L'analyseur à TOF est conçu sur un principe simple : des ions de même énergie cinétique, formés ou accélérés de manière pulsée, traversent une région sans champ électrique, sous vide (de l'ordre de 10⁻⁵ Pa), durant un intervalle de temps proportionnel à la racine carrée de leur rapport m/z. Le détecteur recueille des ions qui arrivent à des temps différents permettant ainsi, après calibration, l'enregistrement d'un spectre de masse. Les premiers spectromètres de masse à TOF ont été décrits dans les années 1950. Ces systèmes sont devenus très performants à

partir des années 1980, d'une part grâce à des améliorations électroniques notables, et d'autre part grâce à l'émergence de la désorption/ionisation laser assistée par matrice (MALDI) décrite précédemment. La sensibilité et la compatibilité avec de nombreux types d'échantillons (inorganiques, organiques ou biologiques) nous a naturellement permis d'envisager son utilisation dans le cas des NC.

a. Principe de l'analyseur à TOF

Des ions de masse m et de charge ze accélérés par une différence de potentiel V acquièrent une énergie cinétique donnée par :

$$\frac{1}{2}mv^2 = zeV \quad (3.1)$$

Ils évoluent alors à une vitesse égale à :

$$v = \sqrt{\frac{2zeV}{m}} \quad (3.2)$$

et, s'ils se déplacent à vitesse constante sur une longueur L , leur temps de parcours sera donné par :

$$t = L \sqrt{\frac{m}{2zeV}} = k \sqrt{\frac{m}{z}} \quad (3.3)$$

Par conséquent, après accélération et libération dans un tube où ne règne aucun champ électrique ou magnétique, des ions de masses différentes sont collectés à des temps différents sur le détecteur.

Les ions légers sont détectés les premiers, les ions plus lourds parviennent au détecteur après un délai plus long. Un schéma de principe d'un spectromètre à TOF est présenté sur la Figure 3-2.

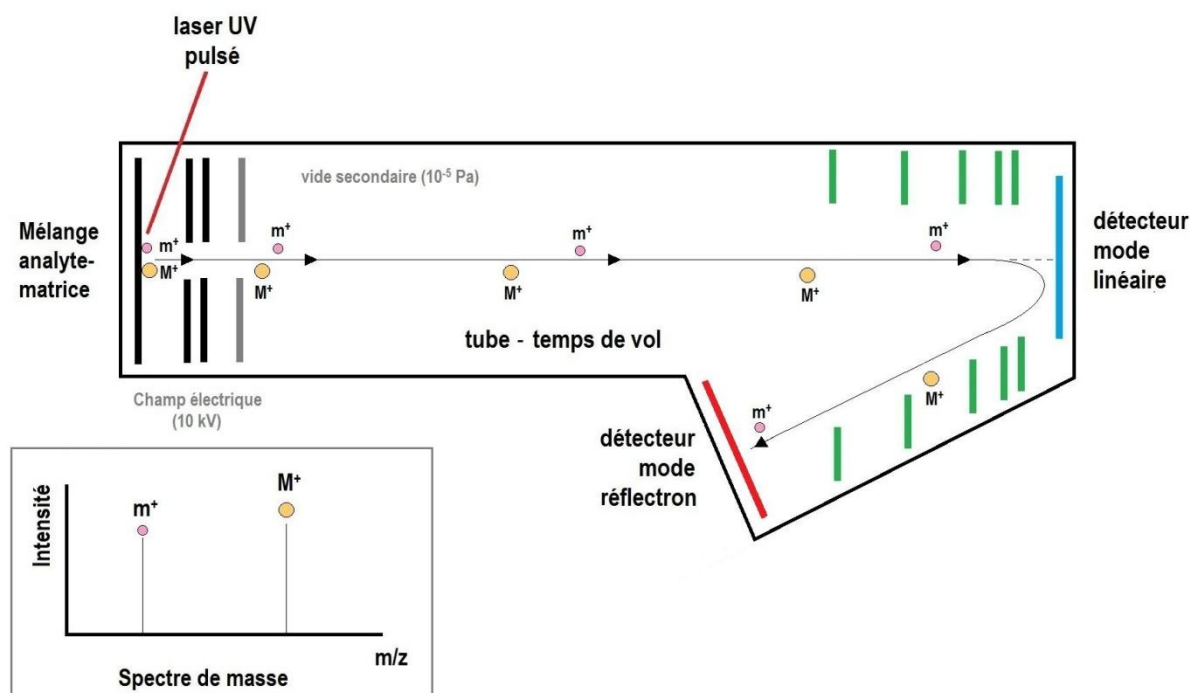


Figure 3-2 : Représentation schématique d'un analyseur à temps de vol (Time Of Flight - TOF). L'encart représente schématiquement le spectre de masse obtenu pour les ions m^+ et M^+ de masses respectives m et M avec $m < M$.

b. Pouvoir de résolution d'un TOF

Pour réaliser une séparation des ions selon leur TOF, il faut créer au départ un paquet d'ions de faible largeur spatiale et temporelle. Cela peut être réalisé en créant les ions de façon continue et en les injectant par impulsion vers le tube de vol.

Le pouvoir de résolution d'un tel dispositif est donné par :

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \quad (3.4)$$

où Δm est la largeur à mi-hauteur du pic de masse m et Δt la résolution temporelle de l'appareil.

En pratique, la résolution est essentiellement limitée par le fait que des ions de même rapport masse/charge peuvent ne pas atteindre le détecteur au même instant. Ceci peut avoir trois origines :

- la durée de l'impulsion de formation des ions : si les ions sont produits durant un temps Δt trop important, le pic de masse correspondant sera logiquement élargi (Figure 3-3 a). Les ions formés par les derniers photons émis à la fin de l'impulsion laser atteindront le détecteur avec un retard de l'ordre de Δt par rapport à ceux formés en début d'impulsion. Pour remédier à cette difficulté,

on utilise des impulsions d'ionisation de très courte durée (impulsion laser de l'ordre de la nanoseconde). Dans notre cas, le laser utilisé est un laser à azote de longueur d'onde de 337 nm, avec une durée d'impulsion de 4 ns et une fréquence de 8 Hz.

- L'épaisseur de la zone où s'effectue l'ionisation : la distribution spatiale des ions au moment de leur formation se traduit par une dispersion en énergie cinétique puisqu'ils ne subissent pas les effets de la tension d'accélération sur la même distance. La Figure 3-3 b illustre cette situation pour deux ions « a » et « b » : ce dernier possède une énergie cinétique plus faible que l'ion a puisqu'il est formé plus près de la grille de sortie de la région d'accélération. Il arrivera donc plus tard sur le détecteur. Notons qu'il existe un plan appelé plan de focalisation spatiale où a rattrapera b ; ce plan de focalisation spatiale est indiqué en pointillé sur la Figure 3-3 b. En jouant sur les paramètres d'extraction des ions, on pourra déplacer ce plan pour améliorer la résolution spectrale en plaçant ce plan de focalisation au niveau du détecteur. Pour minimiser la perte de résolution due à cet effet dans le cas d'une analyse MALDI, il convient de s'assurer d'une bonne homogénéité des dépôts analysés.
- La distribution initiale en énergie cinétique : lorsque les ions sont formés en phase gazeuse ou par désorption, ils possèdent une distribution en énergie cinétique qui s'ajoutera à l'énergie cinétique communiquée par la tension d'accélération. Comme les directions initiales des vecteurs vitesse sont aléatoires, cela se traduit, après accélération, par une distribution en énergie cinétique autour d'une valeur moyenne et, par conséquent, par un élargissement du pic correspondant (Figure 3-3 c). Les effets de ces dispersions énergétiques peuvent être corrigés par l'utilisation de l'extraction retardée ou le mode réflecteur électrostatique du spectromètre de masse. Or, un tel réflecteur, pour des raisons de masses très élevées des nanoparticules ($m/z > 30\ 000$), ne serait pas adapté à nos échantillons (§ 3.1.2).

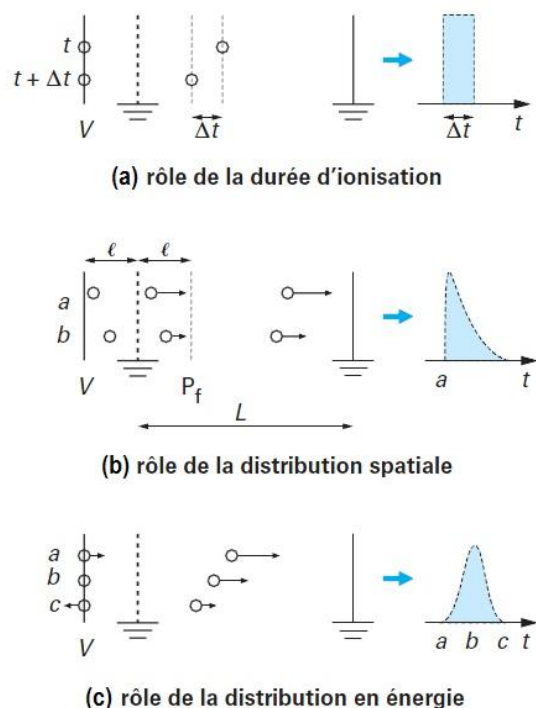


Figure 3-3 : Limitation de la résolution avec un spectromètre de masse à TOF d'après G. Bouchoux et coll.¹⁰⁵.

Toutefois, l'extraction pulsée retardée (ou PIE pour Pulsed Ion Extraction) est utilisée afin de compenser l'effet de distribution initiale de vitesse du paquet d'ions produit par effet MALDI, permettant aux ions de même m/z d'arriver simultanément sur le détecteur. Pour cela, un délai entre l'ionisation et l'extraction des ions est introduit. Lors de l'interaction laser-matière, les ions de même m/z sont formés avec des vitesses initiales différentes. Pendant un délai d'extraction τ de quelques centaines de nanosecondes, les ions formés évoluent à vitesses différentes entre la cible et la lentille d'extraction électrostatique, ces deux éléments étant à un même potentiel. Puis, au bout du temps τ , ils sont extraits par un faible champ électrique, puis sont accélérés dans une deuxième zone et finalement traversent une région sans champ électrique au bout de laquelle ils arrivent pratiquement simultanément sur le détecteur. Des distributions plus étroites de temps d'arrivée des ions de même rapport m/z au détecteur sont ainsi obtenues, ce qui se traduit par une meilleure résolution par rapport à celle obtenue lors de l'extraction immédiate. Selon la masse des ions à analyser, différentes valeurs de délais d'extraction pourront être appliquées. Deux paramètres peuvent ainsi être optimisés : le délai τ et la tension d'extraction intermédiaire. Dans le cadre de nos recherches, pour la détection de composés de hautes masses, le délai d'extraction choisi est de 200 ns et la tension d'extraction intermédiaire est optimisée dans une gamme comprise entre 17 et 18 kV.

3.1.2. Dispositif expérimental

Le spectromètre de masse (MALDI-TOF) utilisé au cours de cette étude (Figure 3-4) est un appareil Reflex IV (Bruker-Daltonics) équipé d'une source SCOUT 384, utilisant un laser à azote pulsé (modèle VSD-337ND, Laser Science Inc.), de longueur d'onde 337 nm avec une énergie de sortie de $400 \mu\text{J}\cdot\text{pulse}^{-1}$ et une irradianance variable entre 2 et $5\cdot 10^7 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$.

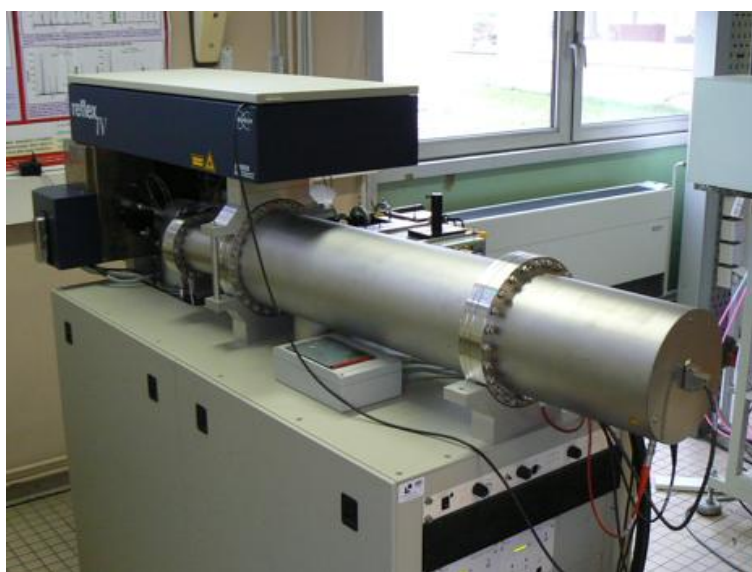


Figure 3-4 : Spectromètre de masse MALDI-TOF (Reflex IV, Bruker-Daltonics) utilisé pour la caractérisation de NC de CdS.

3.1.2.1. Constitution du dépôt à irradier

Le choix de la matrice pour l'analyse des NC de CdS s'est porté sur le dithranol (ou 1,8,9-anthracènetriol). En effet, une étude antérieure¹¹⁸ sur des NC de ZnS-HDA a montré que ce composé était particulièrement adapté pour ce type d'échantillon : (i) il permet une bonne préservation des NC même sous forte irradianance contrairement à d'autres matrices (anthracène)¹¹⁸ et (ii) il permettrait l'ionisation des NC sans couronne organique car cette dernière serait éliminée dans la plume induite par le flux laser¹¹⁸, comme cela a déjà été observé précédemment par SM LDI-TOF^{125,126} sur des NC d'or fonctionnalisés par des thiols. Cet aspect est fondamental pour une approche métrologique comparative avec la MET où les atomes légers (C,H,O), et donc la couronne organique, ne sont également pas observés.

Dans notre cas, les rapports molaires analyte/matrice sont de 1/10 à 2/1 pour la préparation des échantillons. Différents modes de dépôts ont été employés au cours de ces manipulations, mais les meilleures cristallisations ont été obtenues avec la technique de la goutte sèche : 1 μL de solution de matrice à 1 M dans du chloroforme est ajouté à quelques μL d'une suspension de NC dans du chloroforme ($\sim 10 \text{ g.L}^{-1}$) puis 1 μL de ce mélange est déposé sur la plaque d'analyse. L'utilisation ici d'un solvant unique pour l'analyte et la matrice favorise une cristallisation rapide des dépôts sous forme de cristaux de petites tailles (Figure 3-5 a).

Enfin, pour comparaison, des mesures ont été réalisées par SM LDI-TOF, c'est-à-dire en l'absence de la matrice : dans ce cas, 1-2 μL de la suspension de NC dans du chloroforme est déposé directement sur la plaque MALDI (Figure 3-5b). Ces résultats seront discutés au chapitre 4 (§ 4.3.2.).

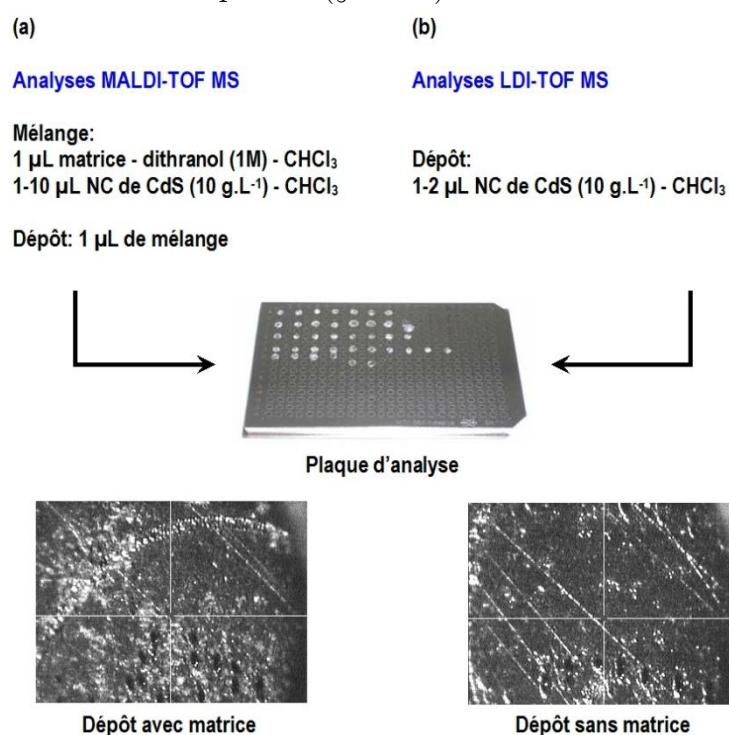


Figure 3-5 : Récapitulatif des modes de préparation des plaques d'analyse dans le cas d'une analyse par SM (a) MALDI-TOF et (b) LDI-TOF.

3.1.2.2. Paramètres instrumentaux du spectromètre de masse MALDI-TOF pour la détection des NC

Les analyses sur les NC de CdS sont réalisées en mode de détection linéaire particulièrement adapté à la détection des très hautes masses (plusieurs dizaines de kDa). Les ions ont été accélérés sous des conditions d'extraction

retardée (200 ns) avec une tension d'accélération de 20 kV (17,2 kV d'accélération intermédiaire), et détectés en mode positif.

Les signaux des détecteurs sont traités par le programme Flex Control (3.0), édité par Bruker-Daltonics. La résolution moyenne est d'environ 100 dans cette gamme de très hautes masses. Tous les spectres de masse MALDI-TOF présentés dans ce manuscrit ont été obtenus par accumulation de signaux correspondants à au moins 5 séries de 200 impulsions laser (8 Hz, 4 ns). La puissance laser d'ionisation a été ajustée pour (i) optimiser le signal des NC et (ii) éviter la fragmentation des NC en raison de l'intense énergie photonique nécessaire à l'obtention d'un signal exploitable : entre 50 et 100% de la puissance nominale soit une irradiance comprise entre 3,5 et $5 \cdot 10^7 \text{ W.cm}^{-2}$.

3.1.3. Analyse de NC de CdS par SM MALDI-TOF

3.1.3.1. Empreinte spectrale des NC par SM MALDI-TOF

a. Cas des NC obtenus par source unique de précurseur

La Figure 3-6 montre les spectres de masses MALDI TOF (traits pleins épais) de NC obtenus par source unique de précurseur (CdS-HDA) avec extraction du milieu réactionnel à des températures comprises entre 178 et 278°C.

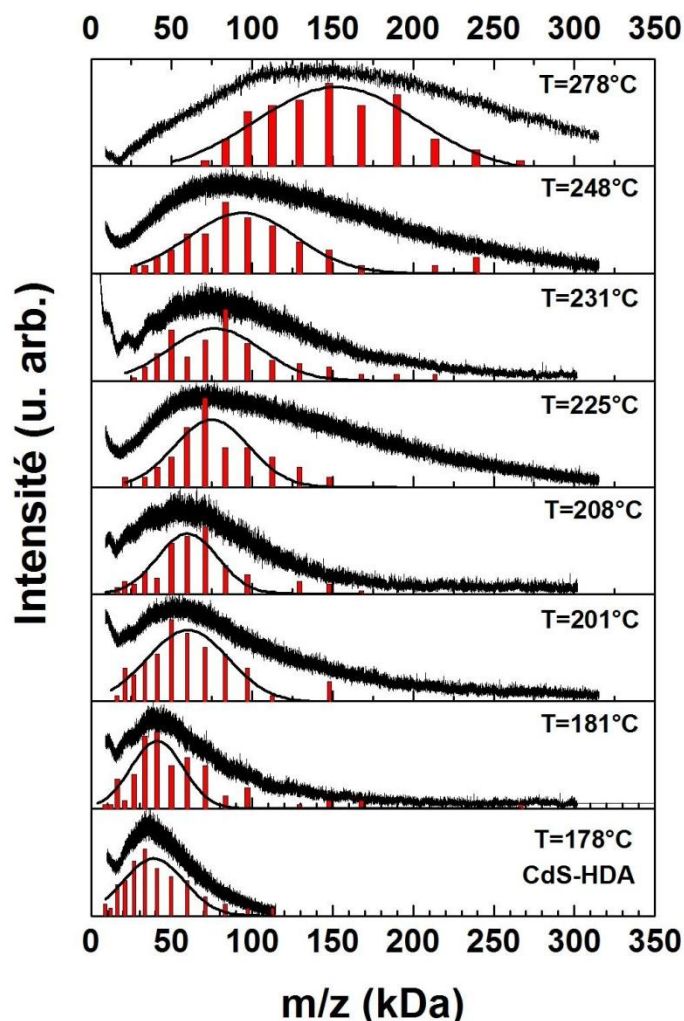


Figure 3-6 : Spectres de masse MALDI-TOF (traits épais) de NC de CdS-HDA obtenus par source unique de précurseur, inclus dans une matrice dithranol et extraits en mode positif avec $\lambda=337$ nm. Les histogrammes sont déduits des distributions de taille obtenues des clichés MET en supposant des espèces monochargées (§ 3.1.3.2).

Toutes les empreintes spectrales se présentent sous la forme d'un large profil gaussien qui se décale vers les hautes masses lorsque la température d'extraction augmente. Ceci est parfaitement cohérent avec une augmentation de la taille des nanoparticules par processus collisionnels accrus par l'agitation thermique pendant la phase de croissance. Par ajustement gaussien, il est possible d'extraire la masse moyenne et la largeur à mi-hauteur de sa distribution : ces valeurs sont reportées dans le Tableau 3-2. Le nombre de motifs CdS dans le NC est estimé par le rapport de la masse moyenne de la distribution sur la masse d'un motif (144,48 Da). Dans cette démarche qui constitue une première approche, les NC sont considérées purement inorganiques c.à.d. constituées uniquement de CdS. D'autres outils physico-chimiques (analyse thermogravimétrique) seront nécessaires dans le futur pour appréhender quantitativement la contribution des ligands organiques.

Température d'extraction (°C)	Position du maximum de la distribution (Da)	Largeur à mi-hauteur de la distribution (Da)	Estimation du nombre de motifs CdS contenus dans le NC
178	36 200	37 800	251
181	39 200	31 800	271
201	55 200	60 700	382
208	57 600	36 000	399
225	71 700	85 900	496
231	70 500	25 100	488
248	101 200	120 300	701
278	134 400	173 500	930

Tableau 3-2 : Résultats extraits des spectres de masse MALDI-TOF en mode positif avec $\lambda=337$ nm sur les NC obtenus par source unique de précurseur (CdS-HDA).

Notons que les distributions en masse tendent à s'élargir lorsque la température d'extraction augmente. Cet élargissement peut s'expliquer par la présence de nombreux isotopes (8 pour le Cd et 4 pour le S) ainsi que par un processus de fragmentation des NC pendant l'ionisation et le transfert des ions dans le tube à temps de vol. En effet, comme mentionné plus haut, à cause du nombre élevé de motifs de CdS qui les constituent (Tableau 3-2), ces NC sont très sensibles aux collisions et aux perturbations et peuvent avoir tendance à facilement se fragmenter malgré les précautions observées concernant la puissance laser d'ionisation. Ces aspects seront discutés de manière plus détaillée au chapitre 4.

b. Cas des NC obtenus par voie micro-ondes

La Figure 3-7 montre les spectres de masse MALDI TOF (traits pleins épais) de NC obtenus par voie micro-ondes (CdS-TOP) pour différentes températures de réaction.

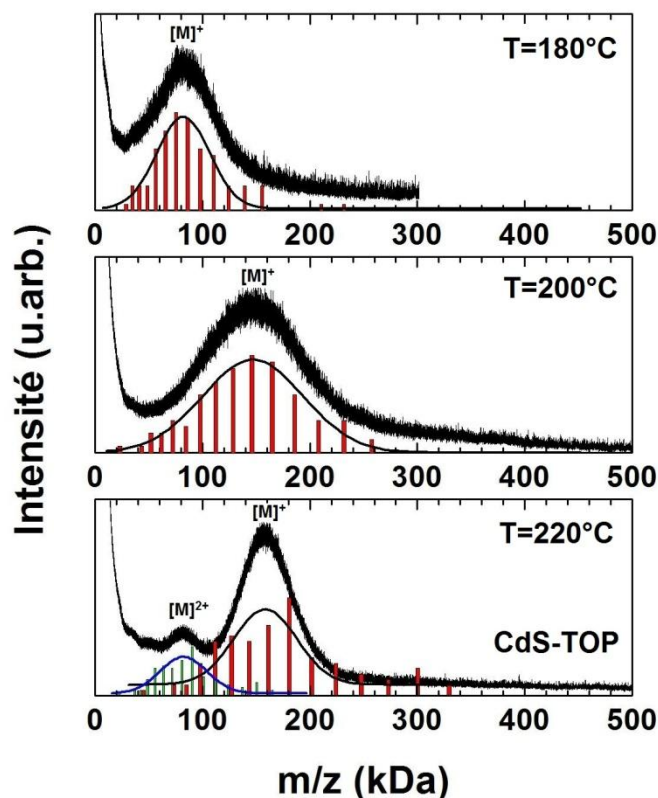


Figure 3-7 : Spectres de masse MALDI-TOF (traits épais) de NC de CdS-TOP obtenus par voie micro-ondes, inclus dans une matrice dithranol et extraits en mode positif avec $\lambda=337$ nm. Les histogrammes sont déduits des distributions de taille obtenues à partir des clichés MET, en supposant des espèces monochargées ($z=1$, $[M]^+$) et bichargées ($z=2$, $[M]^{2+}$) (§ 3.1.3.2).

Comme précédemment, les trois empreintes spectrales se présentent sous la forme d'un large profil gaussien qui se décale vers les hautes masses lorsque la température de réaction augmente. Dans le cas de l'échantillon obtenu à 220°C, deux profils gaussiens respectivement centrés à m/z 79 400 et m/z 158 300 sont observés. Ils sont attribués, respectivement, à la détection d'une espèce bichargée $[M]^{2+}$ et d'une espèce monochargée $[M]^+$. La formation d'ions multiples peut être influencée par certains paramètres comme la puissance laser utilisée lors de l'ionisation des NC ou les rapports (NC:matrice) lors du dépôt sur la plaque MALDI. Ces aspects seront discutés plus particulièrement au chapitre 4 (§ 4.3.2). Notons simplement ici que G. A. Khitrov et coll.¹¹⁸ ont observé la signature de NC de ZnS sous forme d'ions exclusivement bichargés alors que nos résultats impliquent simultanément les espèces mono- et bichargées.

Par ajustement gaussien, il est possible d'extraire la masse moyenne et la largeur à mi-hauteur de sa distribution : ces valeurs sont reportées dans le Tableau 3-3 ainsi que l'estimation du nombre de motifs CdS contenus dans le NC. Ici encore, en première approximation, les nanoparticules sont considérées purement

inorganiques c.à.d. constituées uniquement de CdS. Notons que le rapport signal sur bruit est globalement meilleur sur ces spectres que sur ceux observés sur les NC obtenus par source unique de précurseur (Figure 3-6).

Température de réaction (°C)	Position du maximum de la distribution (Da)	Largeur à mi-hauteur de la distribution (Da)	Estimation du nombre de motifs CdS contenus dans le NC
180	86 200	68 600	597
200	143 000	120 900	990
220	158 300 (z=1) 79 400 (z=2)	58 900 (z=1) 34 400 (z=2)	1096

Tableau 3-3 : Résultats extraits des spectres de masse MALDI-TOF sur les NC obtenus par voie micro-ondes (CdS-TOP).

3.1.3.2. Estimation du diamètre des NC de CdS

L'étude menée par G. A. Khitrov et coll.¹¹⁸ sur des NC de sulfure de zinc (ZnS) a démontré que les spectres de masse MALDI-TOF permettaient d'estimer non seulement le nombre de motifs contenus dans les NC mais également d'évaluer leur taille. De plus, la résolution disponible en mode linéaire permet d'évaluer la largeur à mi-hauteur de la distribution de masse donnant accès à la dispersion de taille des NC.

Cette approche a été appliquée aux NC de CdS obtenus pour nos deux voies de synthèse. Contrairement aux données antérieures sur ZnS¹¹⁸ la corrélation masse/diamètre est considérée en supposant une espèce monochargée.

Ainsi, en supposant une forme sphérique et en négligeant l'épaisseur de la couche de ligands, le diamètre d du NC et le nombre $(CdS)_n$ de motifs de CdS qu'il contient sont liés par la relation :

$$d^3 = \frac{6V_m}{\pi N_a} (CdS)_n \quad (3.5)$$

où $V_m = 3.03 \times 10^{22} \text{ nm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ est le volume molaire du CdS massif¹²⁷ et N_a le nombre d'Avogadro.

Les tailles déduites des spectres de masse MALDI-TOF sont reportées dans le Tableau 3-4.

Synthèse	Température d'extraction (°C)	Température de réaction (°C)	Diamètre déduit des spectres MALDI-TOF (nm)
Source unique de précurseur	178		$2,9 \pm 0,5$
	181		$3,0 \pm 0,8$
	201		$3,3 \pm 0,6$
	208		$3,4 \pm 0,7$
	225		$3,6 \pm 0,7$
	231		$3,6 \pm 0,6$
	248		$4,0 \pm 0,8$
	278		$4,5 \pm 1,0$
Micro-ondes		180	$3,8 \pm 0,5$
		200	$4,5 \pm 0,6$
		220	$4,7 \pm 0,4$

Tableau 3-4 : Diamètres des NC de CdS obtenus par source unique de précurseur et par voie micro-ondes déduits des spectres MALDI-TOF.

Les diamètres obtenus à partir des spectres MALDI-TOF seront comparés à ceux obtenus par MET (§ 3.2.4) et discutés au chapitre 4 (§ 4.2.1). Néanmoins, pour illustrer d'ores et déjà la comparaison MET/MALDI-TOF, les distributions de masse (histogrammes) déduites des distributions de taille obtenues à partir des clichés MET (§ 3.2.4) ont été superposées en dessous de chaque spectre de masse (Figure 3-6 et Figure 3-7).

3.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

La technique de microscopie électronique en transmission (MET) est un outil particulièrement adapté à l'étude des nanomatériaux. L'intérêt premier de cette technique réside dans l'obtention d'informations structurales et morphologiques. Dans le cadre de cette section, la caractérisation est essentiellement morphologique et consiste à observer la forme des NC, puis mesurer leur taille et leur distribution de taille.

3.2.1. Généralités sur la MET

Selon la théorie d'Abbe, la limite de résolution (transverse) d'un microscope notée d , peut être exprimée simplement à l'aide de la longueur d'onde d'illumination

3.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

λ , de l'indice de réfraction n en sortie d'objectif, et du demi-angle du cône de lumière maximum accessible α :

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha} \quad (3.6)$$

La longueur d'onde associée au faisceau d'électrons étant beaucoup plus faible que celle d'un faisceau de lumière, la résolution en microscopie électronique est nettement plus importante qu'en microscopie optique.

Néanmoins, il existe des contraintes liées à l'utilisation des électrons telles que la nécessité d'un vide poussé dans la colonne du microscope ou l'utilisation d'échantillons ultra-minces (~ 100 nm) afin d'être le plus transparent possible aux électrons.

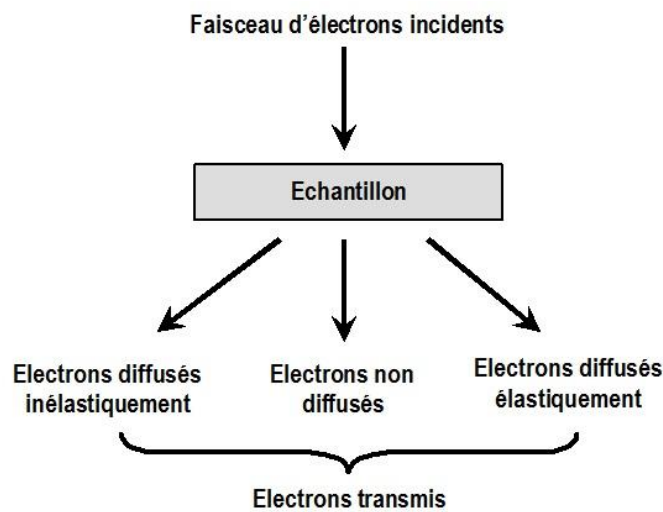


Figure 3-8 : Schématisation de l'interaction électron-matière en MET¹²⁸.

Le microscope électronique en transmission fonctionne sur le même principe qu'un microscope optique. Les différences tiennent dans le fait que la microscopie électronique implique l'utilisation (i) d'une source d'électrons accélérés sous vide qui interagit avec l'échantillon à analyser et (ii) de lentilles électromagnétiques dont on peut ajuster la distance focale en jouant sur l'intensité du courant dans les bobines. Les différents types d'interactions entre les électrons incidents et l'échantillon sont résumés sur la Figure 3-8. Seuls les électrons traversant l'échantillon sont analysés. On distingue à la sortie de l'échantillon trois types d'électrons :

- les électrons non diffusés n'ayant pas interagi avec l'échantillon ;
- les électrons diffusés élastiquement (sans perte d'énergie) résultant de l'interaction des électrons incidents avec les atomes de l'échantillon. Dans le cas où ce dernier est cristallin, les électrons sont diffractés par les plans réticulaires selon la loi de Bragg (§ 3.3.1.) ;

- les électrons diffusés inélastiquement (avec perte d'énergie) provenant de l'interaction des électrons incidents avec les cortèges électroniques des atomes de l'échantillon.

La distinction entre les électrons transmis et les électrons diffusés permet de créer le contraste des images en MET. Il est à noter que la diffusion inélastique des électrons est essentiellement concentrée autour de la direction incidente, alors que la diffusion élastique est beaucoup plus étalée.

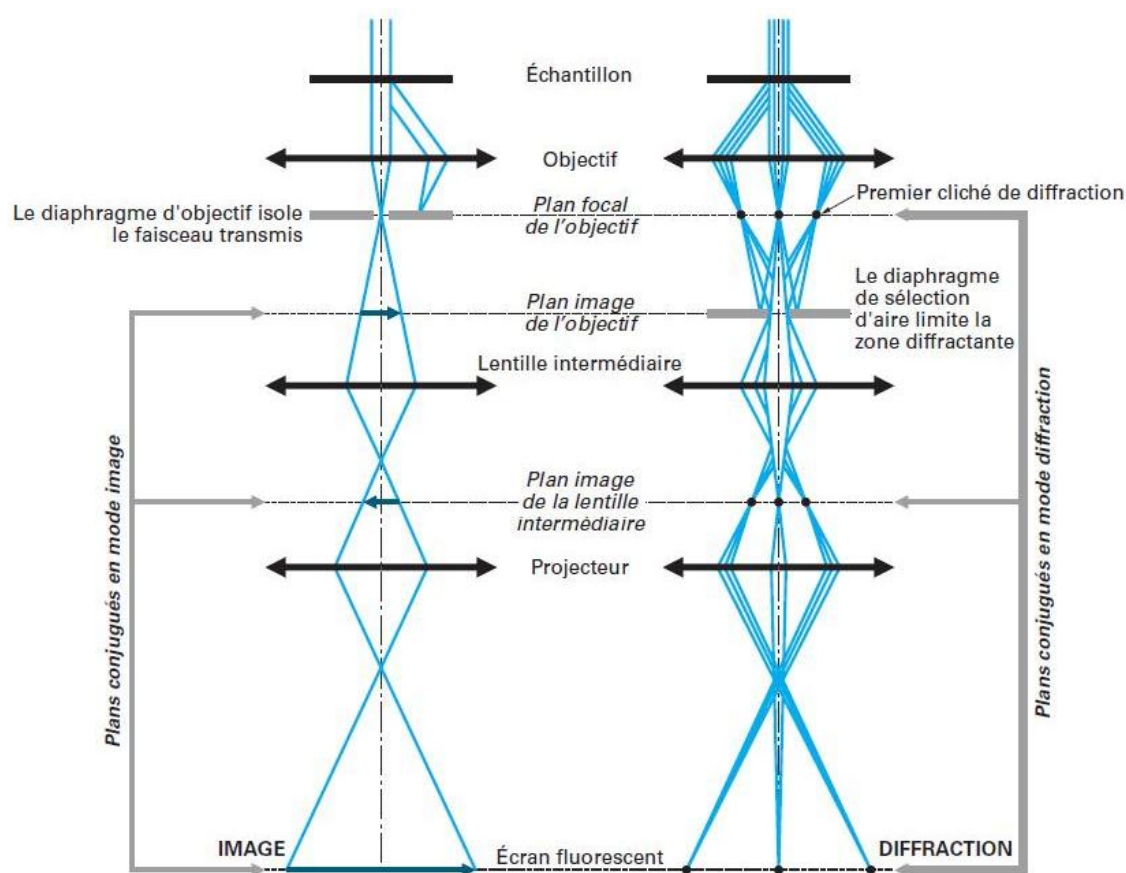


Figure 3-9 : Trajets des électrons en modes « image » (champ clair, partie gauche) et « diffraction » (champ sombre, partie droite) en aire sélectionnée dans le cas d'un faisceau incident parallèle¹²⁹.

Après interaction électron-matière, une lentille « objectif » permet de collecter les électrons transmis pour former une figure de diffraction dans le plan focal de l'objectif et une première image agrandie de l'échantillon dans son plan image. Deux lentilles supplémentaires viennent s'ajouter entre la lentille « objectif » et l'écran d'observation de sorte à obtenir, sur un écran fluorescent, une vue très agrandie de l'image de l'objet (mode image) ou de la figure de diffraction (mode diffraction). La résolution du microscope dépend alors de la qualité de la lentille « objectif ». La

représentation détaillée des éléments du microscope et le trajet du faisceau d'électrons sont présentés en Figure 3-9.

Deux modes d'imagerie peuvent ainsi être utilisés : champ clair ou champ sombre, correspondant respectivement aux modes « image » et « diffraction ». En mode de champ clair, utilisé lors de notre étude, la tâche centrale de diffraction est sélectionnée avec un diaphragme placé dans le plan focal de la lentille « objectif ». En mode de champ sombre le diaphragme sélectionne une aire limitée de la première image de l'échantillon et seules les sélections d'images de régions cristallines font apparaître une figure de diffraction finale claire.

3.2.2. Dispositif expérimental

Un partenariat avec le Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux de l'Université de Lorraine (LEM3 - UMR CNRS°7239) a permis d'effectuer des mesures MET sur nos échantillons. L'équipement mis à disposition est un microscope Philips FEI CM 200 (Figure 3-10) avec une source à émission de champ d'électrons opérant à 200 kV (filament en hexaborure de lanthane LaB₆). Ce microscope est équipé d'une caméra CCD Gatan pour les acquisitions numériques. Les images ont été acquises à grandissement maximal (480 000 x) en mode champ clair et en utilisant le mode semi-automatique du logiciel d'acquisition (Gatan Digital Micrograph). Le traitement statistique des images a été fait manuellement par mesure du diamètre de 100 particules isolées. Un lissage de ces mesures par une loi normale de type gaussienne a permis d'obtenir la taille moyenne et la distribution de taille des NC.



Figure 3-10 : Microscope électronique en transmission Philips FEI CM 200.

3.2.3. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons en MET est une étape cruciale car elle conditionne la qualité des images obtenues. Dans le cas de NC en suspension dans un solvant, la technique la plus adaptée¹²⁸, est la méthode des matériaux divisés. Elle vise à obtenir des particules isolées sur un film de carbone déposé sur une grille support. Cette technique est applicable à tous les types de matériaux présentant des dimensions inférieures à 10 μm .

Les NC de CdS issus des deux types de synthèse se présentent sous la forme d'une poudre de cristaux agrégés. La première étape consiste à les mettre en suspension dans un solvant volatil adapté aux spécificités du matériau (toluène) avec une concentration appropriée : compromis entre une concentration en NC suffisante pour effectuer une observation et une concentration inférieure à la limite d'agrégation des NC sous l'effet des forces de liaisons inter-particulaires (électrostatique, ion-dipôle, soluté-solvant...). La suspension est agitée de façon à séparer les particules agglomérées et rendre le mélange homogène. Une dilution est souvent nécessaire pour avoir sur le film support suffisamment de particules bien isolées les unes des autres. On prélève alors une goutte de suspension que l'on dépose sur le film support. La préparation est prête après évaporation complète du solvant. Le processus peut être accéléré par séchage^{130,131} mais dans notre cas, les grilles étaient préparés la veille de l'analyse MET et laissées toute la nuit dans un dessiccateur pour s'assurer de l'évaporation totale du solvant. L'ensemble de la procédure est schématisé sur la Figure 3-11.

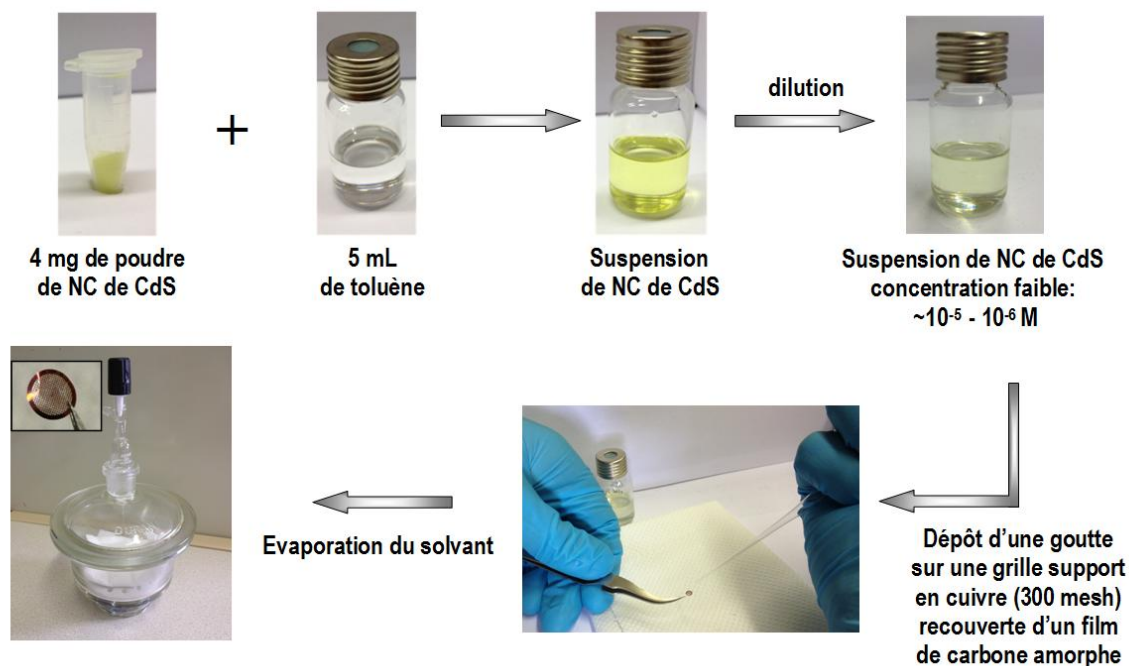


Figure 3-11 : Procédure de préparation d'une grille support pour l'observation de NC de CdS en MET.

Cette technique de préparation, du fait de sa rapidité, présente l'avantage de ne pas exposer les NC de manière prolongée au contact de l'air ambiant.

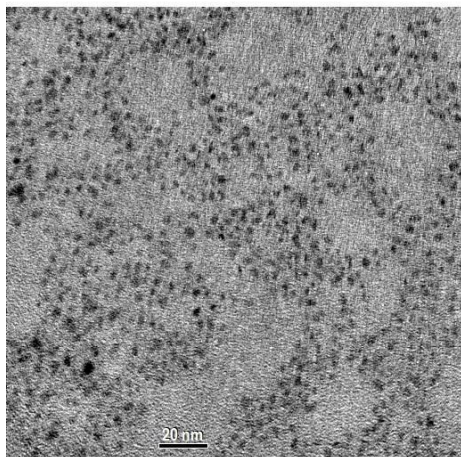
Par contre, en fonction de la zone d'analyse, des agrégats résiduels de NC peuvent être observés ; dans ce cas, ils ne seront pas pris en compte dans les 100 mesures effectuées lors du traitement statistique.

3.2.4. Tailles et distributions de tailles de NC de CdS

3.2.4.1. Analyse par MET des NC obtenus par source unique de précurseur

Les mesures de MET ont été effectuées sur les huit populations de NC obtenus par source unique de précurseur (CdS-HDA). La Figure 3-12 présente les clichés MET (a) obtenus pour trois échantillons extraits à 181°C, 208°C et 231°C, respectivement, ainsi que les histogrammes (b) de distribution de taille correspondants (§ 3.2.2.). Les clichés montrent que les NC de CdS produits par cette voie d'élaboration sont sphériques. Les tailles moyennes et dispersions de taille des NC sont rassemblées dans le Tableau 3-5.

(a)



(b)

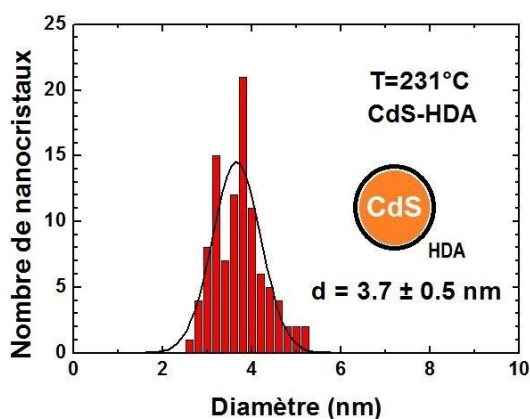
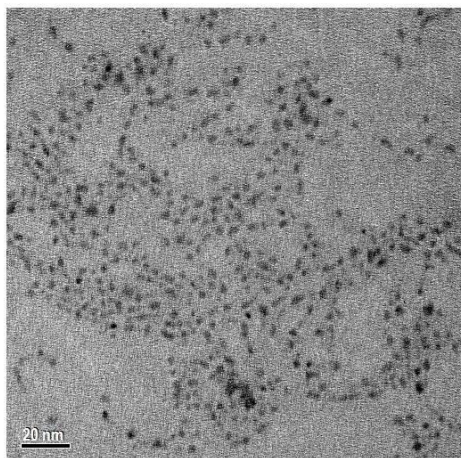
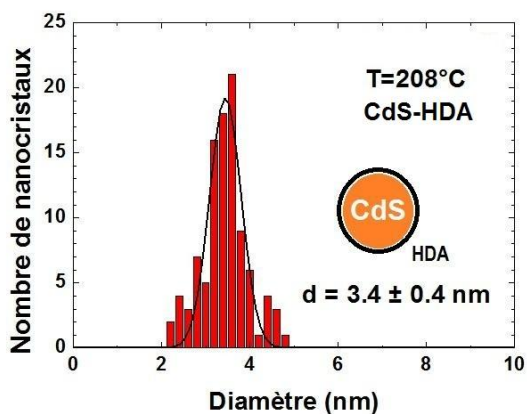
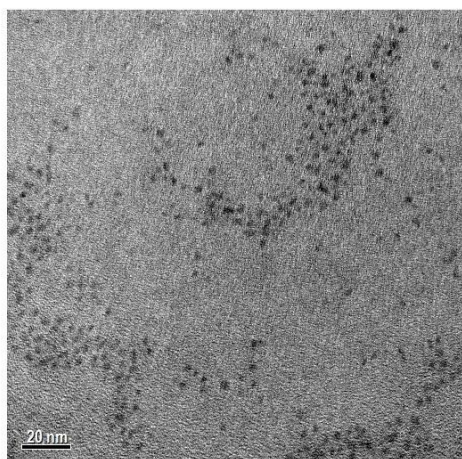
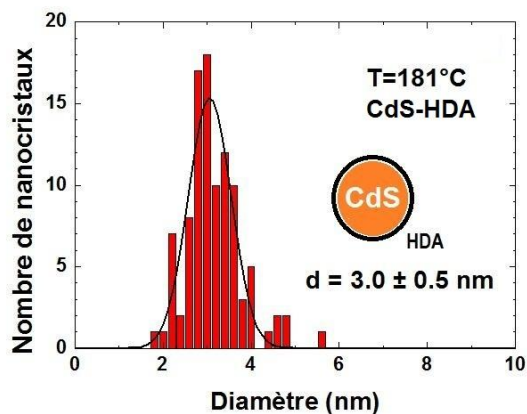


Figure 3-12 : Clichés MET (a) et histogrammes de distribution de taille (b) de NC de CdS synthétisés par source unique de précurseur (CdS-HDA) et extraits à (de haut en bas) 181°C, 208°C et 231°C, respectivement.

3.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les tailles des NC obtenus par cette méthode d'élaboration sont modérées par rapport à celles généralement publiées (2,5 -9 nm)^{7,118}. La distribution de taille tend à diminuer (de 18% à 12%) lorsque la taille des NC (et la température d'extraction) augmente. Ces valeurs sont néanmoins supérieures à celles observées dans la littérature où les dispersions en taille sont plutôt comprises entre 5 à 13%⁷. Ce point sera discuté au chapitre 4.

Température d'extraction (°C)	Série d'échantillons (lot)	Diamètre déduit des clichés MET (nm)	Dispersion de taille (%)
178	A	2,8 ± 0,5	18
181	B	3,0 ± 0,5	17
201	A	3,3 ± 0,55	17
208	B	3,4 ± 0,4	12
225	A	3,6 ± 0,5	14
231	B	3,7 ± 0,5	14
248	A	3,9 ± 0,5	13
278	A	4,5 ± 0,55	12

Tableau 3-5 : Diamètres moyens et dispersions de taille des NC de CdS-HDA obtenus par source unique de précurseur à diverses températures d'extraction. Deux séries d'échantillons se distinguent par l'utilisation de deux lots respectifs de précurseur Cd₁₀S₄ (A et B) pour la croissance.

Enfin, remarquons qu'il existe une relation de linéarité entre le diamètre moyen et la température d'extraction des NC (Figure 3-13). L'imbrication des deux séries d'échantillons obtenus lors de deux croissances différentes dans cette même tendance confirme la bonne reproductibilité de cette voie d'élaboration par source unique de précurseur.

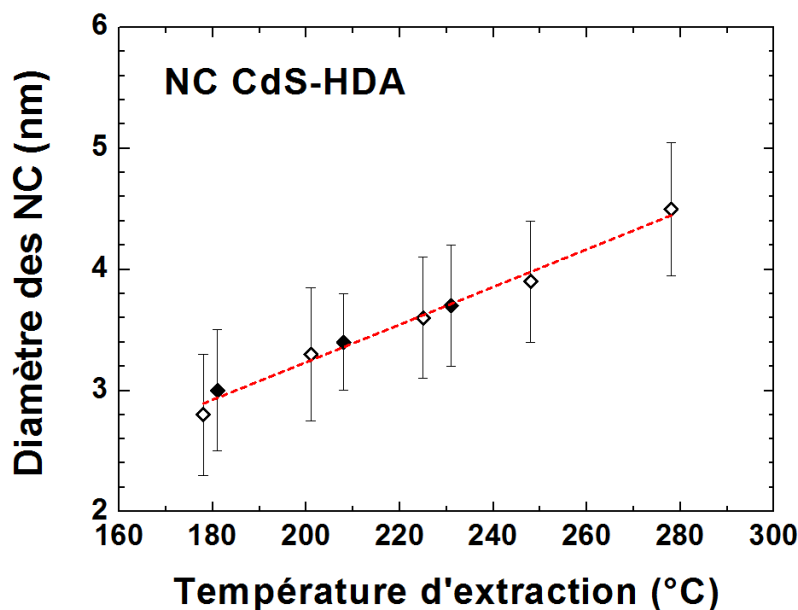


Figure 3-13 : Relation de linéarité entre le diamètre des NC et la température d'extraction dans le cadre de la synthèse par source unique de précurseur. Les deux séries d'échantillons (voir tableau 3-6) se distinguent par l'utilisation de symboles différents : losanges blancs et noirs pour les séries A et B, respectivement.

3.2.4.2. Analyse par MET des NC obtenus par voie micro-ondes

De manière identique, la MET a permis d'étudier les caractéristiques de taille de trois populations de NC obtenus par voie micro-ondes. La Figure 3-14 présente les clichés MET (a) réalisés sur ces trois échantillons obtenus aux températures de réaction de 180°C, 200°C et 220°C, respectivement, ainsi que les histogrammes (b) de distribution de taille correspondant. A priori, les images semblent montrer que les NC de CdS produits par cette voie d'élaboration sont sphériques.

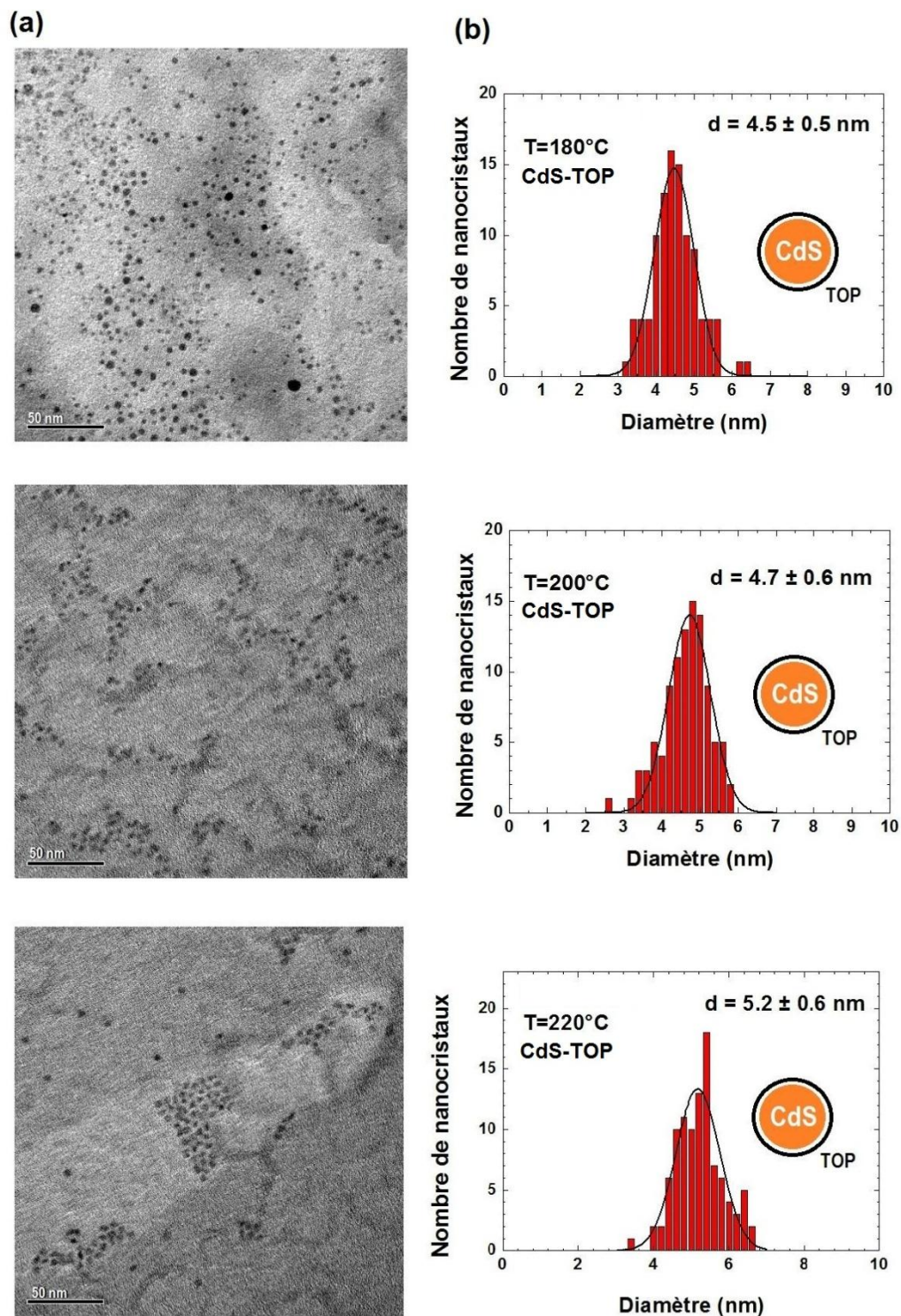


Figure 3-14 : Clichés MET (a) et histogrammes de distribution de taille (b) de NC de CdS synthétisés par voie micro-ondes (CdS-TOP). Les températures de réaction sont (de haut en bas) 180°C, 200°C et 220°C.

En fait, une observation plus précise des images MET montre un allongement de ces NC obtenus par voie micro-ondes (Figure 3-15). L'importance de cet

allongement est chiffrée par le rapport entre les longueurs du grand axe et du petit axe de la nanoparticule, que nous nommerons par la suite « facteur correctif ». Les données concernant le diamètre moyen, la dispersion en taille et le facteur correctif sont reportées dans le Tableau 3-7.

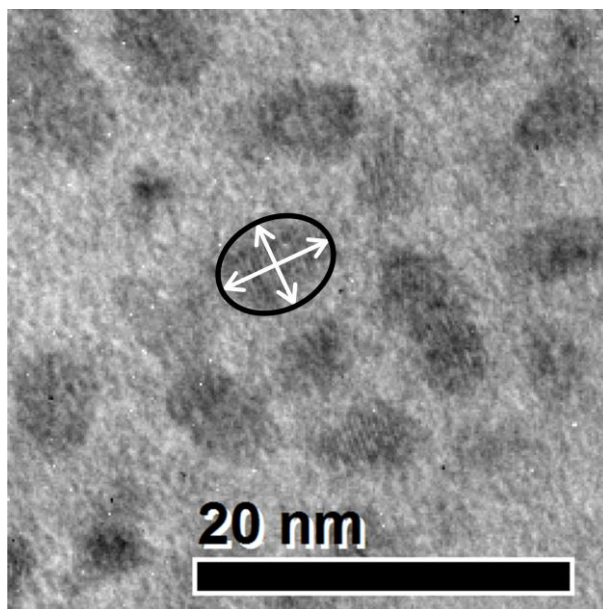


Figure 3-15: Agrandissement d'un cliché MET montrant la forme ellipsoïdale des NC de CdS-TOP obtenus par voie micro-ondes.

Température de réaction (°C)	Diamètre moyen déduit des clichés MET (nm)	Dispersion de taille (%)	Facteur correctif
180	4,5 ± 0,5	11	1,2
200	4,7 ± 0,6	13	1,1
220	5,2 ± 0,6	12	1,1

Tableau 3-7 : Diamètres moyens, dispersions de taille et facteurs correctifs des NC de CdS-TOP obtenus par voie micro-ondes en fonction de la température de réaction.

Tout comme pour les NC obtenus par source unique de précurseur, la taille des NC augmente lorsque la température de réaction augmente. Cette voie d'élaboration nous a conduits à l'obtention de NC avec des diamètres moyens plus élevés que les NC obtenus par source unique de précurseur. En fait, dans le cas de la synthèse monosource, nous n'avons pu étendre davantage la rampe de température pour cause d'épuisement des réactifs ainsi que de rapprochement de la température d'ébullition de l'HDA. Par ailleurs, dans la synthèse par voie micro-ondes, le minimum de température requis pour amorcer la réaction ne nous a pas permis d'obtenir des NC de plus petite taille.

Notons enfin que la distribution de taille comprise entre 11 et 13% est supérieure à celle obtenue par Washington et Strouse²⁸ (5%). Ce point sera discuté au chapitre 4.

3.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une méthode d'analyse non destructive des matériaux monocristallins, polycristallins ou partiellement cristallins. Elle permet notamment d'identifier les différentes phases cristallines ou variétés allotropiques présentes dans l'échantillon.

Pour l'étude des NC, l'utilisation de la DRX nous renseigne sur la cristallinité de nos échantillons et permet de déterminer leur structure cristalline. Rappelons à ce titre que le CdS massif cristallise principalement en phase würtzite (W) ; le matériau peut aussi exister en phase zinc blende (ZB).

3.3.1. Principe de la DRX

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, les interférences des rayons diffractés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire un flux très faible. Ces variations selon les directions de l'espace forment le phénomène de diffraction X.

Un cristal peut être vu comme la répétition périodique tridimensionnelle d'atomes. La Figure 3-16 représente une coupe de plans réticulaires, espacés d'une distance d_{hkl} . L'angle θ détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur ces plans réticulaires.

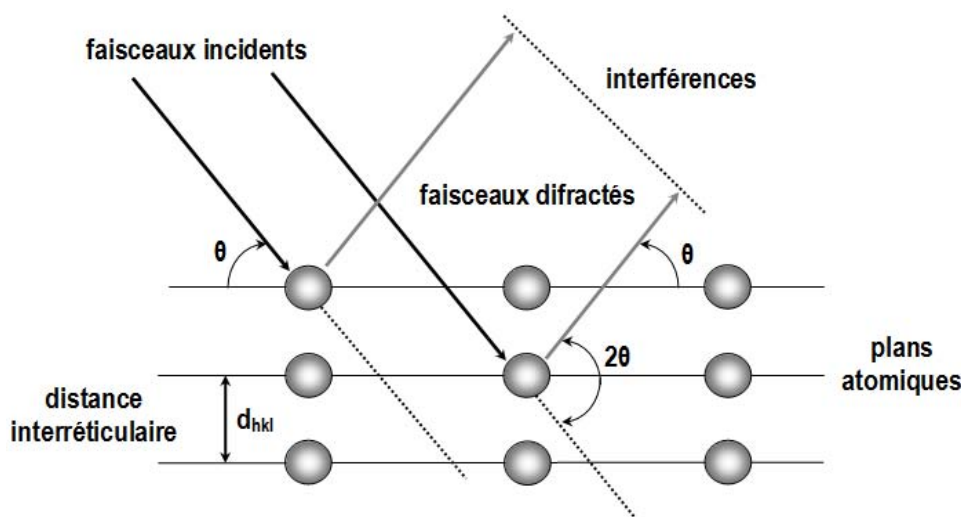


Figure 3-16 : Réflexions des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d_{hkl} .

La différence de chemin optique entre les deux rayons représentés vaut $2 d_{hkl} \sin \theta$. Ils interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier n de longueur d'onde λ . Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives sont déterminées par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (3.7)$$

Elles correspondent à des « pics de diffraction » dans les diffractogrammes représentant l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle d'incidence.

La détermination de la structure cristalline d'un échantillon s'effectue alors par analyse des diffractogrammes sur la base de données répertoriées.

Les NC étant de petite taille et d'orientations cristallines aléatoires, leur étude par DRX impose des mesures sur un très grand nombre de NP. Un échantillon sous forme de poudre répond à ce critère car il contient un nombre suffisant de NC d'orientation conforme à la géométrie de l'appareil de mesure.

Par ailleurs, en relation directe avec le processus d'élaboration de NC par voie chimique, le signal mesuré peut provenir partiellement des ligands en surface en plus de celui provenant du cœur cristallin des NC.

3.3.2. Dispositif expérimental

Un partenariat avec le Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations de l'Université de Lorraine (CRM² - UMR CNRS°7036) a permis d'effectuer des mesures de DRX sur nos échantillons. L'équipement utilisé, représenté en Figure 3-17, est un diffractomètre X'Pert PRO (Panalytical) équipé d'un tube

3.3. Diffraction des rayons X (DRX)

scellé Cu ($K\alpha_1$, $\lambda=0.15406$ nm), d'un monochromateur Ge (111) et d'un détecteur X'Celerator. La collecte des données a été réalisée pour 2θ compris entre 5 et 90° avec un pas de 0,0167° pendant environ 12 h.

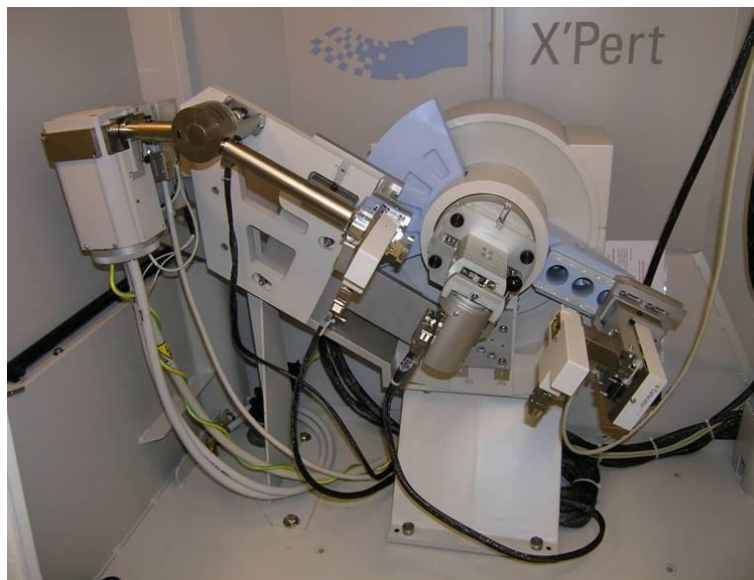


Figure 3-17 : Diffractomètre X'Pert PRO (Panalytical) utilisé pour l'analyse des NC de CdS.

3.3.3. Préparation des échantillons

Comme précisé auparavant, l'analyse par DRX nécessite une grande quantité de NC préparés sous forme de poudre. Par ailleurs, ces derniers sont encapsulés dans une couronne organique d'HDA ou de TOP. Un protocole de préparation des échantillons a donc été mis en place pour (i) éliminer l'excès de ligands et (ii) obtenir une poudre par précipitation sélective :

- introduction de quelques centaines de milligrammes de la poudre obtenue après synthèse dans un tube eppendorf 1 mL ;
- ajout de 0,8 mL toluène ;
- agitation pendant quelques minutes et éventuellement sonication ;
- ajout de 0,2 mL méthanol pour faciliter la précipitation ;
- centrifugation à 13 000 tours.min⁻¹ pendant 60 s ;
- élimination du surnageant qui contient l'excès de ligand dissout dans le mélange toluène/méthanol.

Ce protocole de précipitation sélective par ajout de toluène et méthanol est réalisé à cinq reprises, ce qui constitue un bon compromis entre la qualité des diffractogrammes ainsi obtenus et la perte de matière de CdS lors des lavages, d'après une étude antérieure²⁴ détaillée de l'évolution des diffractogrammes de rayons X au fur et à mesure des lavages successifs. Enfin, la poudre est séchée puis ameublie finement avant d'être déposée sur le porte-échantillon pour analyse.

3.3.4. Analyse de NC de CdS par DRX

Les diffractogrammes de trois échantillons de NC élaborés par source unique de précurseur (a) et de trois échantillons obtenus par voie micro-ondes (b) sont reportés sur la Figure 3-18. Pour les deux séries d'échantillons, les diagrammes sont dominés par de larges pics de diffractions caractéristiques de structures cristallines de taille réduite^{132,133} ; à noter aussi l'existence de pics de diffraction plus fins, principalement aux faibles angles, associés aux ligands organiques résiduels qui entourent les NC¹³⁴.

Malgré la largeur des pics de diffraction, il est possible de déterminer la structure cristalline des échantillons. En effet, la superposition des diffractogrammes avec les pics caractéristiques des structures de CdS massif (W ou ZB), représentés également sur la Figure 3-18, permet une comparaison immédiate.

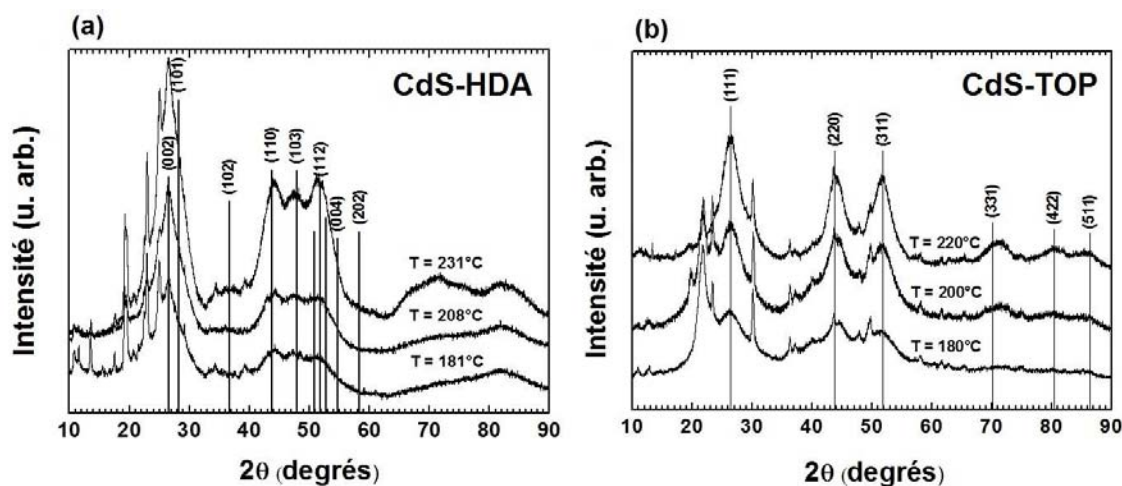


Figure 3-18 : Diffractogrammes de NC de CdS synthétisés par (a) source unique de précurseur et par (b) voie micro-ondes. Les lignes verticales indiquent les positions des pics représentatifs des structures W (a) et ZB (b) dans le cas de CdS massif. Les températures (a) d'extraction et (b) de réactions sont précisés pour chaque échantillon.

Dans le cas des NC élaborés par thermolyse du précurseur unique, la présence des trois pics (110), (103) et (112) est caractéristique de la structure hexagonale W. Pour les NC obtenus par voie micro-ondes, la présence des deux pics (220) et (311) est caractéristique de la structure ZB. On retrouve ainsi dans ces NC les mêmes structures cristallines que celles du matériau massif. Dans le cadre de notre étude, tous les échantillons obtenus par source unique de précurseur cristallisent sous forme W et tous ceux synthétisés par voie micro-ondes sous forme ZB.

3.4. Spectrométrie optique

Un des principaux intérêts des NC de CdS réside dans leurs possibilités d'applications à l'optoélectronique. Il est donc légitime de procéder à une étude spectrométrique de leurs propriétés optiques. Les deux techniques employées ici sont les spectrométries d'absorption et de photoluminescence (PL). Les mécanismes d'absorption et de PL dans un NC ont été décrits au chapitre 1 (§ 1.1.2.2).

3.4.1. Principe des mesures

La spectrométrie d'absorption consiste à mesurer le rapport entre l'intensité lumineuse I_t transmise par l'échantillon, d'épaisseur d , et l'intensité lumineuse incidente I_0 en fonction de la longueur d'onde :

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-\alpha d} \quad (3.8)$$

où α est le coefficient d'absorption de l'échantillon. L'exposant αd représente l'absorbance brute de l'échantillon. Ce dernier est constitué de NC en suspension dans un solvant (§ 3.4.2). Afin de cerner l'absorbance des NC, les spectres obtenus sont normalisés par rapport à un spectre de référence obtenu sur le solvant pur :

$$\frac{I_{t_{ref}}}{I_0} = e^{-\alpha_{ref} d} \quad (3.9)$$

où α_{ref} est le coefficient d'absorption du solvant. Le rapport des intensités transmises :

$$\frac{I_t}{I_{t_{ref}}} = e^{-(\alpha - \alpha_{ref})d} \quad (3.10)$$

donne accès à l'absorbance nette $(\alpha - \alpha_{ref})d$ des NC en suspension. C'est cette absorbance nette qui est représentée dans les spectres d'absorption reproduits ci-après.

La spectrométrie de PL consiste à mesurer, en fonction de la longueur d'onde, l'intensité lumineuse émise par l'échantillon lorsqu'il est excité par un rayonnement à énergie de photons supérieure à celle de la transition fondamentale.

3.4.2. Préparation des échantillons

Les échantillons obtenus par source unique de précurseur et par voie micro-ondes contiennent des NC de CdS mais ceux-ci sont encapsulés dans leur couronne organique respective : HDA et TOP. Un excès de ces ligands peut générer des pièges de surface altérant les spectres de PL ou plus généralement compromettre la netteté de réponse des NC. Il est donc nécessaire, ici aussi, de procéder à des lavages successifs de la poudre contenant les NC avant analyse. Dans le cas présent, le protocole adopté pour l'élimination de l'excès de ligands avant la mise en suspension est le suivant :

- introduction de 30 mg de la poudre obtenue après synthèse pour les échantillons obtenus par source unique de précurseur ou 8 mg pour les échantillons obtenus par voie micro-onde dans un tube eppendorf de 1 mL ;
- ajout de 0,8 mL de toluène pour dissoudre le composé ;
- agitation vortex du tube pendant 1 minute et éventuellement sonication ;
- ajout de 0,2 mL de méthanol pour faciliter la précipitation ;
- centrifugation 13 000 tours.min⁻¹ pendant 60 s ;
- élimination du surnageant qui contient l'excès de ligand dissout dans le mélange toluène/méthanol.

Ce protocole est répété trois fois, ce qui constitue un bon compromis entre la qualité de signal optique et la perte de matière de CdS lors du lavage, d'après une étude antérieure détaillée de l'évolution des spectres optiques au fur et à mesure des lavages successifs²⁴. De même, l'utilisation d'ultrasons sur de courtes durées pendant la phase de préparation des NC ne semble pas affecter leur réponse optique. Enfin, les NC sont mis en suspension dans une cuve en quartz contenant 3,5 mL de toluène et scellée par un bouchon en polytétrafluoroéthylène (PTFE).

3.4.3. Dispositif expérimental

La Figure 3-19 présente le montage expérimental utilisé pour la caractérisation optique des NC de CdS. Pour l'absorption (a), la source est une lampe blanche à

3.4. Spectrométrie optique

Xénon de puissance 75 W assurant le maximum de brillance. L'excitation de PL (b) est réalisée par un laser He-Cd à 325 nm, de puissance 20 mW. La dispersion est assurée par un monochromateur Horiba Jobin-Yvon iHR550 équipé d'un réseau de 1200 traits/mm blazé à 500 nm. La détection s'effectue par une caméra CCD Horiba Symphony refroidie par module Peltier offrant une résolution de 0,23 nm. Les mesures présentées ici ont toutes été réalisées à température ambiante.

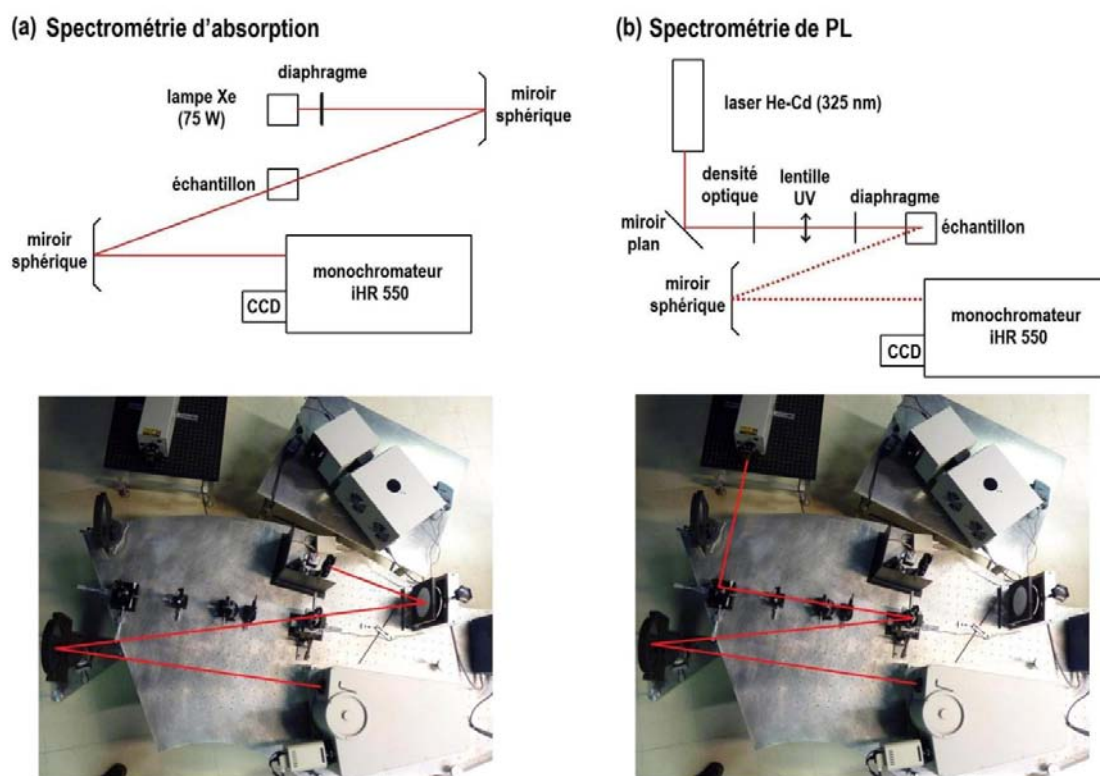


Figure 3-19 : Montage expérimental utilisé pour la caractérisation optique des NC de CdS par (a) spectrométrie d'absorption et par (b) spectrométrie de PL

Lors de l'excitation de l'échantillon par le laser, l'interaction laser-matière peut altérer, même en solution, l'intégrité et/ou la surface des NC. Afin d'optimiser le signal de détection et d'assurer la reproductibilité des mesures, des essais de spectrométrie de PL ont été pratiqués en fonction de la puissance laser et du temps d'excitation, sur la base d'études antérieures systématiques²⁴. Il en ressort qu'une irradiation prolongée au laser à pleine puissance dégrade les NC en réduisant progressivement leurs tailles. Par contre, les mesures à puissances intermédiaires (5 - 10 mW) se révèlent adaptées à l'étude sous excitation prolongée d'un échantillon de NC de CdS. Cette puissance constitue un compromis permettant un signal suffisant sans dégradations majeures.

3.4.4. Analyse de NC de CdS par spectrométrie optique

3.4.4.1. Analyse des NC de CdS obtenus par source unique de précurseur

Les résultats présentés ci-dessous ont été obtenus immédiatement après la mise en suspension des NC. Une évolution de ces résultats au cours du temps sera détaillée au chapitre 4.

La Figure 3-20 présente les spectres d'absorption (a) et de PL (b), obtenus à température ambiante sur 8 échantillons de NC de CdS-HDA, obtenus par source unique de précurseurs, extraits à différentes températures et dispersés dans du toluène.

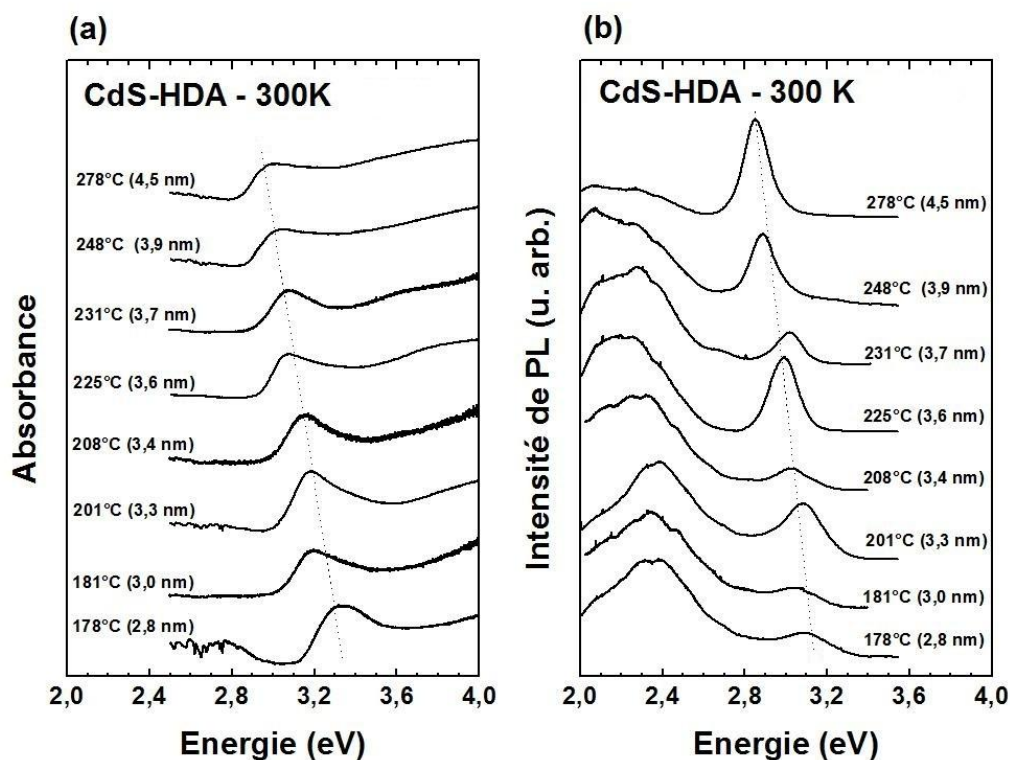


Figure 3-20 : Spectres d'absorption (a) et de PL (b) de NC de CdS-HDA, obtenus par source unique de précurseur, dispersés dans du toluène. La température d'extraction et les diamètres moyens déduits des clichés MET sont affichés à côté des spectres. Le glissement d'énergie associé aux effets de confinement quantique est mis en évidence par les lignes en pointillés.

Les spectres d'absorption présentent un maximum dans la gamme d'énergie 3,00 - 3,34 eV suivi d'un continuum légèrement ascendant (Figure 3-20 a). Cette forme de spectre est couramment observée sur les NC SC⁷ et est attribuée à la

transition fondamentale excitonique ($n=1$). Sa position énergétique bien au-delà du gap du CdS massif (W) à 2,42 eV et son glissement vers les basses énergies quand la taille des NC augmente témoignent des effets de confinement quantique. Sa manifestation sous forme d'une bande en est également caractéristique et correspond à une transition impliquant les premiers niveaux de confinement d'électrons et de trous. Un ajustement gaussien permet d'extraire les énergies de ces transitions fondamentales (Tableau 3-8). Par contre, les transitions impliquant les niveaux de confinement supérieurs ($n>1$) ne sont pas résolues ; la dispersion de taille des NC¹³⁵ pourrait en être la cause.

Les spectres de PL (Figure 3-20 b) présentent une bande de recombinaison significative proche de la transition d'absorption fondamentale (2,80 – 3,10 eV) et qui glisse également vers les basses énergies quand la taille des NC augmente. Cette bande de recombinaison est également couramment observée⁷ et interprétée en terme de recombinaison excitonique. La position énergétique et la largeur à mi-hauteur de ces bandes sont rassemblées dans le Tableau 3-8.

Le décalage énergétique entre les transitions excitoniques observées en absorption et en PL (Stokes shift), du même ordre que la largeur de la bande d'émission, est en moyenne deux fois plus important que celui habituellement rapporté^{49,85}. La même situation a été observée antérieurement sur des NC de CdSe^{24,136,137} et sera discutée au chapitre 4.

Température d'extraction (°C)	Diamètre déduit des analyses MET (nm)	Maximum d'absorption (eV)	Maximum de PL (eV)	Largeur à mi-hauteur du pic de PL (eV)	Stokes shift (eV)
178	2,8 ± 0,5	3,34	3,07	0,220	0,273
181	3,0 ± 0,5	3,20	3,05	0,254	0,157
201	3,3 ± 0,55	3,19	3,04	0,171	0,152
208	3,4 ± 0,5	3,16	3,03	0,178	0,131
225	3,6 ± 0,5	3,08	2,95	0,144	0,124
231	3,7 ± 0,5	3,09	2,99	0,152	0,097
248	3,9 ± 0,5	3,04	2,88	0,127	0,162
278	4,5 ± 0,55	3,00	2,83	0,136	0,171

Tableau 3-8 : Données extraites des spectres d'absorption et de PL réalisés à température ambiante sur les NC de CdS-HDA obtenus par source unique de précurseur.

En outre, nous observons une large bande d'émission à basse énergie dans la gamme 2,0 - 2,5 eV. Cette bande, située à $\sim 0,7$ eV au-dessous de l'émission excitonique, est souvent rapportée dans la littérature^{68,88,138} et attribuée à des états

de surface, notamment à des lacunes de soufre (S)¹³⁸⁻¹⁴¹. Ce point sera également discuté au chapitre 4.

3.4.4.2. Analyse des NC de CdS obtenus par voie micro-ondes

La Figure 3-21 présente les spectres d'absorption (a) et de PL (b), réalisés à température ambiante, sur 3 échantillons de NC de CdS-TOP, obtenus par voie micro-ondes, aux températures de réactions de 180, 200 et 220°C, respectivement.

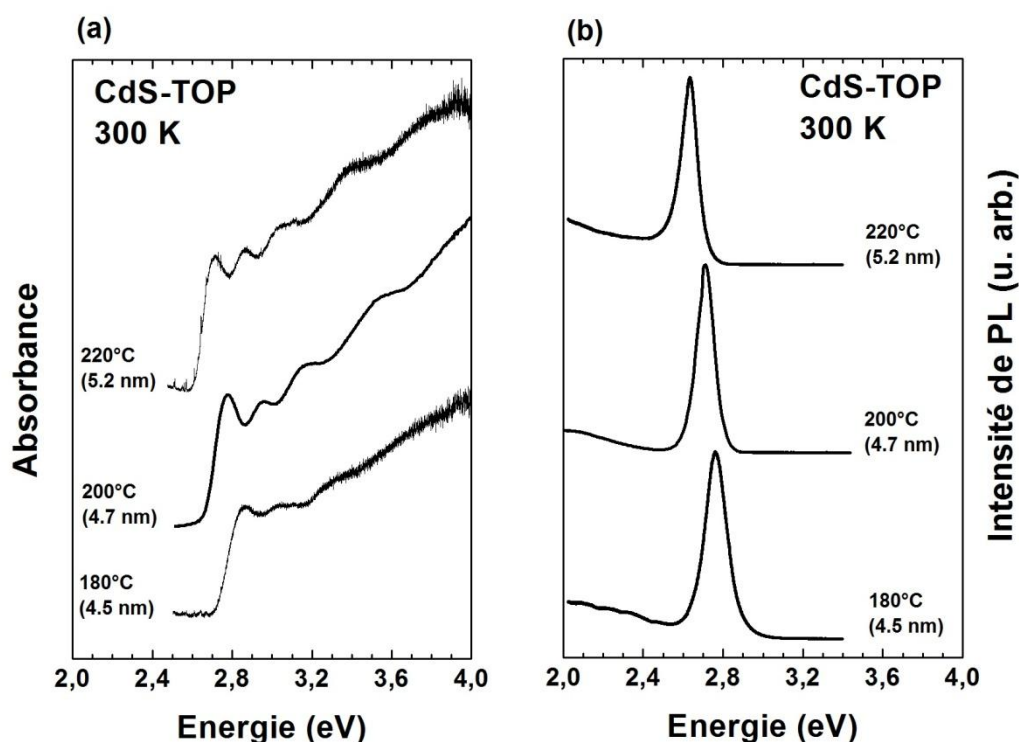


Figure 3-21 : Spectres d'absorption (a) et de PL (b) de NC de CdS-TOP obtenus par voie micro-ondes dispersés dans du toluène. La température de réaction et les diamètres moyens déduits des clichés MET sont affichés à côté des spectres.

Ici encore, la transition fondamentale ($n=1$) d'absorption excitonique (Figure 3-21 a) dans la gamme d'énergie 2,72 - 2,86 eV (Tableau 3-9) présente les caractéristiques des effets de confinement quantique. Contrairement aux échantillons obtenus par sources uniques de précurseur, les premières transitions impliquant les niveaux de confinement supérieurs ($n>1$) sont résolues ; ceci pourrait correspondre à une dispersion de taille globalement meilleure que celle obtenue par source unique de précurseur ; une meilleure qualité cristalline est probablement impliquée aussi dans cette observation.

3.4. Spectrométrie optique

Les spectres de PL (Figure 3-21 b) sont nettement dominés par la bande de recombinaison excitonique. L'effet de Stokes shift (Tableau 3-9) est réduit approximativement de moitié par rapport à celui observé pour les NC obtenus par source unique de précurseur. Une bande d'émission résiduelle à basse énergie s'amorce aux environs de 2 eV. Sa faible intensité pourrait confirmer une meilleure qualité cristalline pour ces NC obtenus par voie micro-ondes. Toutefois, dans la mesure où cette bande à basse énergie serait associée à des états de surface, la présence de ligands résiduels différents selon la méthode de croissance (HDA ou TOP) pourrait influencer sur l'émission dans ce domaine d'énergie.

Température de réaction (°C)	Diamètre déduit des analyses MET (nm)	Maximum d'absorption (eV)	Maximum de PL (eV)	Largeur à mi-hauteur du pic de PL (eV)	Stokes shift (eV)
180	4,5 ± 0,5	2,86	2,76	0,141	0,102
200	4,7 ± 0,6	2,82	2,70	0,153	0,117
220	5,2 ± 0,6	2,72	2,64	0,107	0,081

Tableau 3-9 : Données extraites des spectres d'absorption et de PL réalisés à température ambiante sur les NC de CdS-TOP obtenus par voie micro-ondes.

Chapitre 4

4. Discussion générale

La première partie de ce chapitre traitera de l'optimisation des protocoles de croissance décrits au chapitre 2. La deuxième partie sera consacrée à une discussion sur l'ensemble des résultats de caractérisation exposés au chapitre 3 ainsi qu'aux améliorations à apporter au protocole. Enfin, la dernière partie traitera plus particulièrement des problèmes de stabilité des NC en relation avec leur mode d'élaboration et le type de ligand impliqué.

4.1. Optimisation de croissance

Dans un souci permanent de qualité, la fabrication de NC de taille donnée nécessite la maîtrise de leur dispersion de taille et de leur qualité optique. Dans ce cadre, les synthèses par source unique de précurseur et par voie micro-ondes permettent d'obtenir des NC de CdS sur une gamme de taille comprise entre 2,8 et 5,2 nm avec un bon contrôle de la taille moyenne en relation avec les températures d'extraction et de réaction, respectivement.

Ainsi, la Figure 4-1 présente les gammes de diamètres potentiellement accessibles par les deux méthodes d'élaboration pour les NC de CdS. Il apparaît alors que ces méthodes ont des spécificités propres mais sont également complémentaires :

- La croissance par source unique de précurseur semble particulièrement adaptée à l'obtention d'une large gamme de NC : diamètres de 2,8 à ~ 5 nm (taille maximale déduite d'une extrapolation des données de la Figure 3-13 jusqu'à la température d'extraction de 330°C - température

d'ébullition du solvant HDA). Des tentatives d'extraction de NC à des températures inférieures à $T \sim 180^\circ\text{C}$ n'ont pas permis d'étendre la gamme vers de plus petites tailles. En dessous de cette « température seuil », l'énergie thermique ne semble pas suffisante pour activer la réaction de croissance.

- La croissance par voie micro-ondes, outre le gain de temps considérable, semble plutôt adaptée à la fabrication de NC de plus grande taille $\varnothing > 4 \text{ nm}^{28}$. Des essais ont été menés pour tenter d'étendre la gamme vers de plus petites tailles. En utilisant le protocole de A. L. Washington et coll.²⁸ ou en doublant les proportions de Cd par rapport au S, des NP de CdS jusqu'à 3,6 nm ont pu être obtenues avec une bonne distribution de taille (§ 4.2.1.2) mais elles ne présentaient pas de caractère monocristallin. Par ailleurs, l'appareillage utilisé ne nous a pas permis de synthétiser des NC de diamètres moyens supérieurs à 5,2 nm.

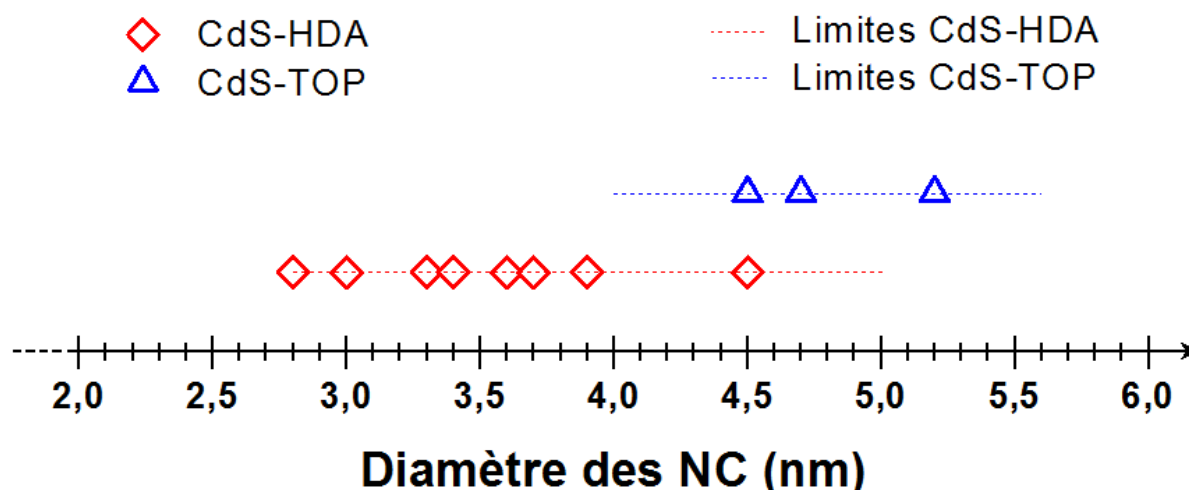


Figure 4-1 : Gammes de diamètres accessibles pour des NC de CdS obtenus (i) par source unique de précurseur (pointillés rouges) et (ii) par voie micro-ondes (pointillés bleus). Ces valeurs sont déduites (i) d'une extrapolation des données de la Figure 3-13 jusqu'à la température d'extraction de 330°C (température d'ébullition du solvant HDA) et (ii) des données rapportées dans la littérature²⁸. Pour comparaison, les diamètres issus de l'analyse des clichés de MET (§ 3.2.4.1 et § 3.2.4.2) sont reportés par des losanges rouges et des triangles bleus, respectivement.

Ces différences observées sur les diamètres moyens s'expliquent par l'utilisation de deux modes d'activation de croissance différents. Contrairement au chauffage convectif, l'excitation micro-onde permet une activation sélective des réactifs (notamment TOPS) ce qui entraîne la croissance quasi-instantanée des NC avec des taux de croissance très élevés dès les premières secondes. Ceci expliquerait la difficulté à obtenir des NC de taille inférieure à 4 nm.

En revanche, la distribution de taille des NC de CdS ne semble pas affectée par la méthode d'élaboration. En effet, à diamètres équivalents, les dispersions de taille des NC obtenus par source unique de précurseur et par voie micro-ondes sont du même ordre (Tableau 4-1). Notons d'ores et déjà que la dispersion de taille diminue lorsque le diamètre moyen du NC augmente : cette observation fera l'objet d'une discussion au § 4.2.1.2.

Synthèse	Diamètre déduit des clichés MET (nm)	Dispersion de taille (%)
Source unique de précurseur	$2,8 \pm 0,5$	18
	$3,0 \pm 0,5$	17
	$3,3 \pm 0,55$	17
	$3,4 \pm 0,4$	12
	$3,6 \pm 0,5$	14
	$3,7 \pm 0,5$	14
	$3,9 \pm 0,5$	13
	$4,5 \pm 0,55$	12
Micro-ondes	$4,5 \pm 0,5$	11
	$4,7 \pm 0,6$	13
	$5,2 \pm 0,6$	12

Tableau 4-1 : Dispersion de taille en fonction de la méthode d'élaboration et du diamètre des NC déduit des clichés MET.

Ainsi, la réponse optique des échantillons de NC dépendant de la distribution de taille, les NC de plus grandes tailles (ayant les dispersions de taille les plus faibles) présentent de meilleures propriétés optiques (§ 3.4.4). Par ailleurs, les NC obtenus par source unique de précurseur étant plus petits, ces derniers présentent une fraction d'atomes de surface plus importante que ceux obtenus par voie micro-ondes (§ 1.2). Ils sont alors beaucoup plus sensibles aux états de surface (§ 4.2.5) et probablement à l'oxydation (§ 4.3.1). Ce sont deux pistes, étudiées dans ce chapitre 4, pour expliquer la supériorité des NC obtenus par voie micro-ondes au point de vue optique.

En outre, pour les deux voies de synthèse, une amélioration des propriétés optiques des NC en émission passe par un meilleur contrôle de l'atmosphère du milieu réactionnel non seulement lors de la croissance mais également lors des phases de préparation pour les différentes analyses physiques et physico-chimiques.

Enfin, il serait envisageable de reprendre l'activation de croissance par chauffage convectif avec les réactifs utilisés jusqu'à présent en voie micro-onde.

4.2. Protocole de caractérisations conjointes

La comparaison des résultats obtenus par différentes techniques de caractérisation physique et physico-chimiques et les améliorations à apporter à ce protocole sont absolument nécessaires dans la perspective d'applications potentielles des NC dans les domaines de la biologie ou de l'optoélectronique ainsi que dans un contexte plus général de métrologie.

4.2.1. Comparaison MET/MALDI

4.2.1.1. Tailles moyennes

Les diamètres des NC obtenus à partir des analyses de SM MALDI-TOF (§ 3.1.3.2) et MET (§ 3.2.4) sont rassemblés dans le Tableau 4-2. L'ensemble de ces résultats est globalement cohérent, tout particulièrement dans le cas des échantillons obtenus par source unique de précurseur.

Synthèse	Température d'extraction (°C)	Température de réaction (°C)	Diamètre déduit des spectres MALDI-TOF (nm)	Diamètre déduit des clichés MET (nm)
Source unique de précurseur	178		2,9 ± 0,5	2,8 ± 0,5
	181		3,0 ± 0,8	3,0 ± 0,5
	201		3,3 ± 0,6	3,3 ± 0,55
	208		3,4 ± 0,7	3,4 ± 0,4
	225		3,6 ± 0,7	3,6 ± 0,5
	231		3,6 ± 0,6	3,7 ± 0,5
	248		4,0 ± 0,8	3,9 ± 0,5
	278		4,5 ± 1,0	4,5 ± 0,55
Micro-ondes		180	3,8 ± 0,5	4,5 ± 0,5
		200	4,5 ± 0,6	4,7 ± 0,6
		220	4,7 ± 0,4	5,2 ± 0,6

Tableau 4-2 : Diamètres des NC de CdS obtenus par source unique de précurseur et par voie micro-ondes déduits des spectres de masse MALDI-TOF et des clichés MET.

Ceci est illustré sur la Figure 4-2 où le rapport m/z obtenu par SM MALDI-TOF est reporté en fonction du diamètre obtenu par MET pour chaque échantillon

de NC. La correspondance masse/diamètre exprimée par l'équation (3.5) (§ 3.1.3.2), tracée en trait plein en supposant une forme sphérique des NC telle qu'observée par MET sur les échantillons obtenus par source unique de précurseur, décrit bien les résultats concernant ces échantillons.

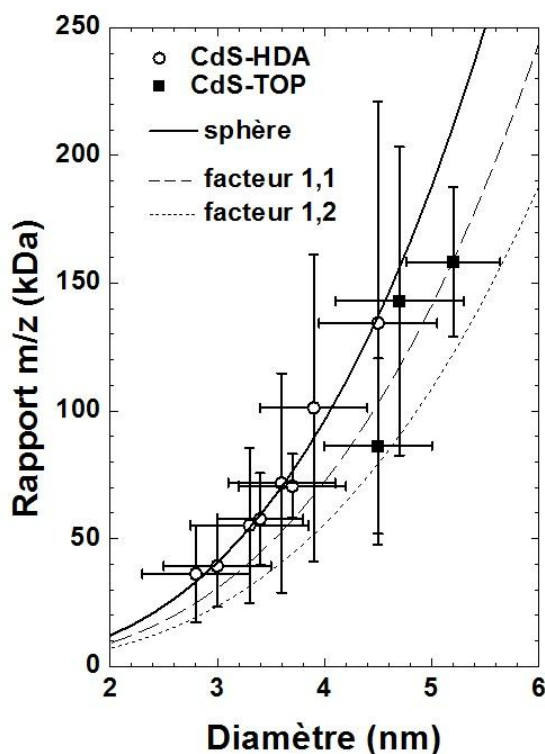


Figure 4-2 : Rapport m/z des NC de CdS obtenus par source unique de précurseur (cercles blancs) et par voie micro-ondes (carrés noirs) en fonction du diamètre moyen obtenu par MET. Les barres d'erreurs correspondent aux largeurs de distributions gaussiennes utilisées dans l'analyse des résultats de mesures. Les courbes en traits pleins, tirets et pointillés représentent la correspondance masse/diamètre exprimée par l'équation (3.5) (§ 3.1.3.2) dans les cas de NC sphériques et allongés (facteurs correctifs 1,1 et 1,2), respectivement.

En revanche, même avec les barres d'erreur, cette correspondance masse/diamètre pour des NC sphériques décrit imparfaitement les résultats concernant les échantillons obtenus par voie micro-ondes. En fait, une forme allongée a été observée sur les images MET de ces échantillons (Figure 3-15, § 3.2.4.2). Cette géométrie peut être prise en compte dans l'équation (3.5) en y insérant les facteurs correctifs¹¹⁸ issus de l'analyse des clichés MET (§ 3.2.4) et listés dans le Tableau 4-3. Les diamètres obtenus par MALDI-TOF en tenant compte de cette forme allongée sont reportés également dans le Tableau 4-3 et comparés à ceux estimés à partir des images de MET. Les courbes en tirets et en pointillés sur la Figure 4-2 représentent la correspondance masse/diamètre pour des NC de forme allongée avec facteurs

correctifs 1,1 et 1,2, respectivement. Compte tenu des barres d'erreurs, la description des résultats est satisfaisante.

Température de réaction (°C)	Diamètre déduit des spectres MALDI-TOF (nm)		Diamètre déduit des clichés MET (nm)	Facteur correctif issu de l'analyse MET
	Forme sphérique	Forme allongée		
180	3,8 ± 0,5	4,6 ± 0,6	4,5 ± 0,5	1,2
200	4,5 ± 0,6	4,9 ± 0,7	4,7 ± 0,6	1,1
220	4,7 ± 0,4	5,2 ± 0,5	5,2 ± 0,6	1,1

Tableau 4-3 : Diamètres des NC de CdS obtenus par voie micro-ondes extraits des spectres de masse MALDI-TOF selon une géométrie des NC supposée sphérique (Tableau 4-2) ou allongée avec facteur correctif issu de l'analyse MET.

Ainsi, l'ensemble des résultats obtenus par SM MALDI-TOF et par MET s'avère cohérent en ce qui concerne les mesures de diamètre moyen des NC. La SM constitue ainsi une bonne alternative à la MET pour une approche métrologique sur les dimensions des NC. D'autre part, la confrontation systématique des résultats obtenus par SM MALDI-TOF et par MET peut permettre une estimation de l'ellipticité des NC, en alternative aux tentatives d'observation directe sur images MET.

4.2.1.2. Dispersions de taille

Pour comparer les dispersions de taille révélées respectivement par les analyses SM MALDI-TOF et MET, les distributions de masse déduites des distributions de taille obtenues à partir des clichés MET ont été superposées à chaque spectre de masse des Figures 3-6 (NC synthétisés par source unique de précurseur) et 3-7 (NC synthétisés par voie micro-ondes). L'accord global entre les deux séries de données est ainsi clairement illustré.

Concernant les NC synthétisés par source unique de précurseur, la Figure 4-3 compare les dispersions de taille obtenues à partir des spectres de masse MALDI-TOF (triangles) et celles obtenues à partir des clichés de MET (cercles). Au delà de la taille de $3,3 \pm 0,6$ nm, obtenue à la température d'extraction de 201°C, les deux séries de données s'écartent. La dispersion de taille déduite des spectres de masse

MALDI-TOF augmente avec la température d'extraction (et donc avec la taille des NC). A priori, cela semblerait indiquer un mécanisme de croissance des NC par maturation d'Ostwald^{64,65}. Par contre, la dispersion de taille déduite des clichés MET diminue au cours du même processus de croissance.

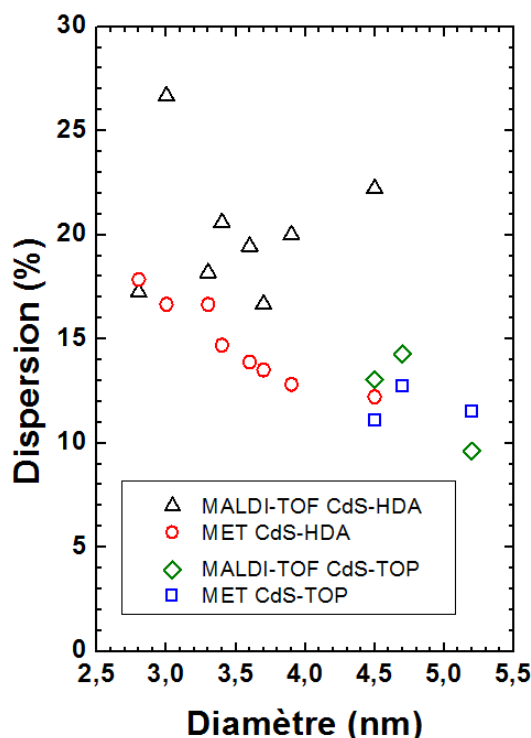


Figure 4-3 : Comparaison entre les dispersions de taille obtenues à partir des spectres de masse MALDI-TOF (triangles et losanges) et celles obtenues à partir des clichés de MET (cercles et carrés) sur des NC de CdS obtenus par source unique de précurseur et par voie micro-ondes, respectivement.

Les conditions de croissance des NC par source unique de précurseur sont qualifiées de réactions sous apport limité de monomères⁶³. En terme de dispersion de taille, elles peuvent se décomposer en deux étapes: (i) pendant les premières minutes, la distribution de taille diminue, « focusing step »⁶³, puis (ii) elle tend à s'élargir, maturation d'Ostwald ou « defocusing step »⁶³. En fait, le processus de croissance de NC peut se produire différemment selon la concentration en monomère présente en solution (Figure 4-4). Pour chaque concentration en monomère, il existe donc une taille critique donnée :

- si la concentration en monomère est élevée, la taille critique est faible de sorte que toutes les particules vont croître. Dans cette situation, les plus petites particules croissent plus vite que les plus grandes et par conséquent la dispersion de taille diminue (échantillon monodisperse) : « focusing step »

- si la concentration en monomère est inférieure au seuil critique, les plus petits NC sont consommés au profit des plus grands et la distribution de taille s'élargit (maturation d'Ostwald) : « defocusing step ».

Ainsi, la préparation d'échantillons monodisperses peut être obtenue en stoppant la réaction pendant la phase de « focusing » ou en ajoutant une forte concentration de monomère.

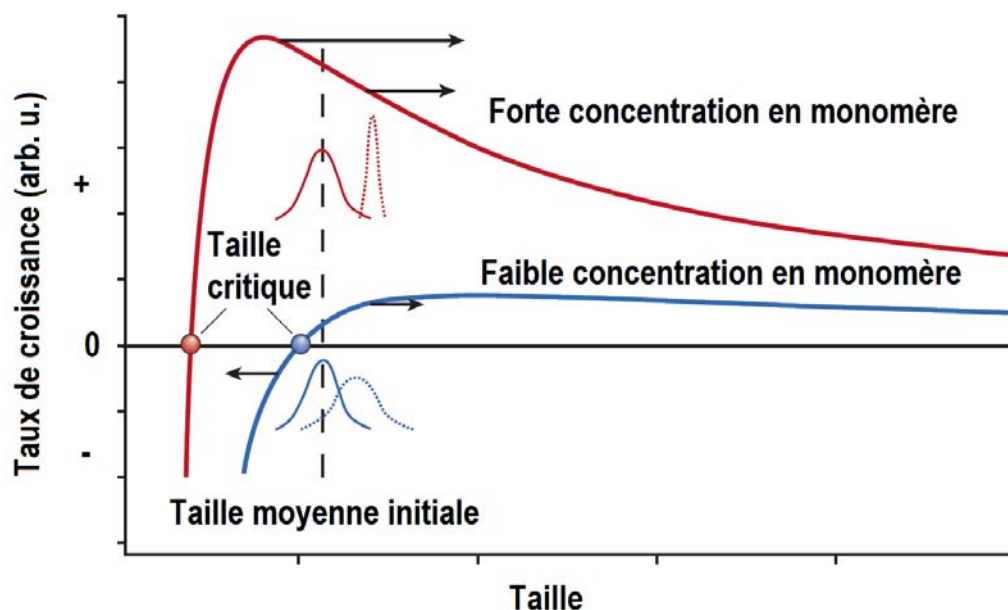


Figure 4-4 : Phénomène de « focusing » et « defocusing » de la distribution de taille en fonction de la concentration en monomère d'après Y. Yin et A. P. Alivisatos¹⁴². Le sens et la longueur des flèches illustrent l'évolution de la taille des NP. Les courbes en traits pleins et pointillés représentent, à titre indicatif dans les deux cas, les largeurs des distributions de taille initiale et en fin de croissance, respectivement.

Dans notre cas, le protocole avec la rampe de température serait si rapide que l'étape de maturation ne serait pas encore atteinte à l'instant de l'extraction des NC, ce qui expliquerait la diminution continue de la dispersion de taille observée par analyse MET. Dans ce cas, l'augmentation de dispersion de taille observée en SM ne résulterait pas d'une croissance des NC sous maturation d'Ostwald, mais serait plutôt attribuée à la méthode d'analyse. En effet, comme évoqué au chapitre 3, la SM MALDI-TOF implique des processus de fragmentation car les NC analysés sont composés d'un nombre élevé d'atomes, ce qui les rend très sensibles aux collisions et/ou perturbations. De même, le rapport isotopique des atomes de cadmium peut facilement conduire à un élargissement des spectres de masse. Ceci sera vrai systématiquement dès que la taille du NC augmente. Ces deux facteurs pourraient expliquer l'élargissement des spectres de masse observés pour les NC de diamètre supérieur à 3,3 nm. Par conséquent, la SM peut avoir tendance à surestimer la

dispersion de taille des plus grosses particules obtenues par source unique de précurseur. Pour vérifier ce point, la synthèse de NC de CdS avec un seul isotope puis sa caractérisation en SM est envisageable.

A l'issue de cette comparaison, il faut noter que les analyses de SM MALDI-TOF et de MET ont révélé des dispersions de tailles relativement importantes sur les NC obtenus par source unique de précurseur. Ces dispersions de tailles pourraient être responsables de l'absence de résolution des transitions ($n > 1$) sur les spectres d'absorption à température ambiante (Figure 3-20, § 3.4.4.1). Elles doivent être corrélées au protocole d'élaboration des NC par source unique de précurseur. Comme mentionné au chapitre 3 (§ 3.2.4.1), leurs valeurs, 12-18%, sont supérieures à celles observées dans la littérature où elles sont plutôt comprises entre 5 à 13%⁷. Toutefois, ces études faisant état d'une dispersion de taille réduite, utilisait un protocole d'élaboration où l'extraction des NC s'effectuait à une température fixe au cours du temps et non lors d'une rampe de température. De plus, dans ces mêmes études, le mélange réactionnel était refroidi de 20°C puis maintenu pendant une nuit avant extraction, ce qui produisait un effet de recuit sur les NC. Or, notre protocole consiste à appliquer une rampe de température lors de la décomposition thermique des précurseurs, puis à prélever régulièrement sans recuit des NC de tailles différentes. Ainsi, l'absence de recuit peut être responsable de la dispersion de taille obtenue. Toutefois, ce protocole original offre des avancées significatives : l'obtention (i) de NC de diamètre aussi petit que ~ 2,8 nm et (ii) d'un ensemble complet de NC de diamètres compris entre ~ 2,8 et ~ 4,5 nm au cours d'un processus de croissance qui ne dépasse pas 130 minutes. Enfin, même les plus petits NC présentent une structure cristalline nette (structure hexagonale W).

Dans le cas des NC synthétisés par voie micro-ondes, cet écart entre les résultats de SM et de MET n'apparaît plus (losanges verts et carrés bleus sur la Figure 4-3). Ceci indiquerait une meilleure stabilité des NC élaborés par cette méthode. Cette stabilité pourrait être corrélée avec une meilleure qualité cristalline et optique ainsi qu'à une insensibilité au vieillissement ; ces points seront étudiés dans les sous-sections suivantes. La dispersion de taille déduite de l'analyse SM MALDI-TOF est même inférieure à celle obtenue par MET sur l'échantillon contenant les plus gros NC (T=220°C). En fait, les distributions de taille ont été déduites des profils gaussiens associés à l'empreinte de l'ion monochargé ($z=1$) alors que dans le cas de cet échantillon, le spectre de masse comportait les empreintes des ions mono-

($z=1$) et bichargés ($z=2$). L'existence du processus de double ionisation pourrait réduire l'importance des fragmentations présumées responsables de la surestimation de dispersion de taille sur les plus gros NC réalisés par source unique de précurseur. Ainsi, la dispersion de taille pour les NC synthétisés par voie micro-ondes, bien que fluctuante (Figure 4-3) reste du même ordre que celle relevée pour les plus gros NC obtenus par source unique de précurseur. La dispersion de taille ne peut donc être tenue comme unique responsable de l'absence des transitions $n>1$ dans le spectre d'absorption des NC réalisés par source unique de précurseur (Figure 3-20 a) alors que ces transitions sont au moins partiellement résolues sur les NC réalisés par voie micro-ondes (Figure 3-21 a). La qualité cristalline (§ 4.2.2) pourrait être à l'origine de cette différence dans les formes respectives des spectres d'absorption excitonique après synthèse selon chacune des deux méthodes. Néanmoins, ces dispersions de tailles, comprise entre 11 et 13%, sont plus importantes que celles obtenues par Washington et Strouse²⁸ (5%), comme mentionné au chapitre 3 (§ 3.2.4.2). Toutefois, cette étude antérieure montrant une dispersion de taille réduite utilisait un protocole d'élaboration où le milieu réactionnel, excité par voie micro-ondes, ne subissait pas le palier de température cible de 5 minutes introduit ici par souci d'homogénéisation et de qualité cristalline (§ 2.2.2). Des essais ont été réalisés ici selon ce protocole : des NP de tailles moyennes 3,6 - 4,7 nm ont été obtenues avec des dispersions légèrement améliorées (8 - 11%) ; toutefois, la DRX n'a pu mettre en évidence aucun caractère monocristallin des particules obtenues.

4.2.2. DRX – Würtzite/Zinc Blende

La DRX (§ 3.3.4) a révélé une structure W pour les NC synthétisés par source unique de précurseur (Figure 3-18 a) et une structure ZB pour ceux synthétisés par voie micro-ondes (Figure 3-18 b). Toutefois, la résolution des diffractogrammes semble meilleure dans le cas (b) que dans le cas (a). Ceci correspondrait à une meilleure qualité cristalline pour les NC synthétisés par voie micro-ondes, qui se répercuterait sur les spectres d'absorption (Figure 3-21, § 3.4.4.2) dans lesquels les premières transitions à $n>1$ sont résolues et sur les spectres de PL dans lesquels la recombinaison excitonique domine nettement les recombinaisons résiduelles basse énergie.

Une étude approfondie des mécanismes de croissance respectifs pourrait expliquer cette différence de qualités optiques. Dans le cas de la synthèse par source unique de précurseur (§ 2.1), le noyau Cd_4S_4 détecté indirectement par spectrométrie

de masse, comporte les premiers motifs de CdS qui sont disposés en liaisons tétraédriques tout comme dans le cristal à structure ZB. D'après la loi d'Ostwald¹⁴³, la formation d'une phase métastable a lieu avant la formation d'une phase plus favorable thermodynamiquement pendant le processus de cristallisation. Le début de la croissance par thermolyse pourrait ainsi s'effectuer selon cette structure ZB. Par la suite, sur ce noyau de structure ZB, les énergies de surface de nucléation conduiraient à la formation d'un réseau hexagonal. Ainsi, la croissance se poursuivrait en phase W, généralement plus stable que la phase ZB pour CdS^{75,110,144,145}. De plus, ce schéma sous-entendrait (i) le dépôt d'une phase W sur une phase ZB avec les défauts cristallins résultant du désaccord de mailles (défauts d'empilements, lacunes)^{110,144,145} et (ii) une discontinuité orientationnelle de la phase W résultant de son anisotropie alors que le « dépôt » des couches cristallines doit s'effectuer sur une surface (nominalement) sphérique. Cette situation pourrait être à l'origine d'une limitation de la qualité cristalline révélée en DRX et confirmée en spectrométrie optique.

Dans le cas de la synthèse par voie micro-ondes (§ 2.2), le temps de croissance relativement bref par rapport à celui de la synthèse par source unique de précurseur limiterait la cristallisation à un simple assemblage tétraédrique régulier correspondant à une structure ZB, isotrope. Les problèmes de désaccord de mailles et d'anisotropie seraient alors absents de ce schéma, ce qui conduirait à la meilleure qualité cristalline révélée en DRX et confirmée en spectrométrie optique.

4.2.3. Résonance excitonique et correspondance empirique taille/énergie

La Figure 4-5 représente les diamètres moyens des NC déterminés par SM MALDI-TOF et par MET en fonction des énergies de transition fondamentale extraites des spectres d'absorption pour les deux séries d'échantillons. Pour comparaison, la courbe empirique de correspondance taille/énergie, établie par W. W. Yu et coll.¹⁴⁶ d'après les données expérimentales de la littérature, a été reproduite sur cette figure. Les données de taille à l'origine de cette courbe ont été déterminées par MET sauf pour les plus petites tailles, déterminées par DRX. Les énergies correspondent à l'absorption fondamentale ($n=1$).

Considérant la dispersion de taille (représentée par les barres d'erreur), les résultats obtenus sur nos deux séries d'échantillons sont globalement cohérents avec cette correspondance empirique taille/énergie.

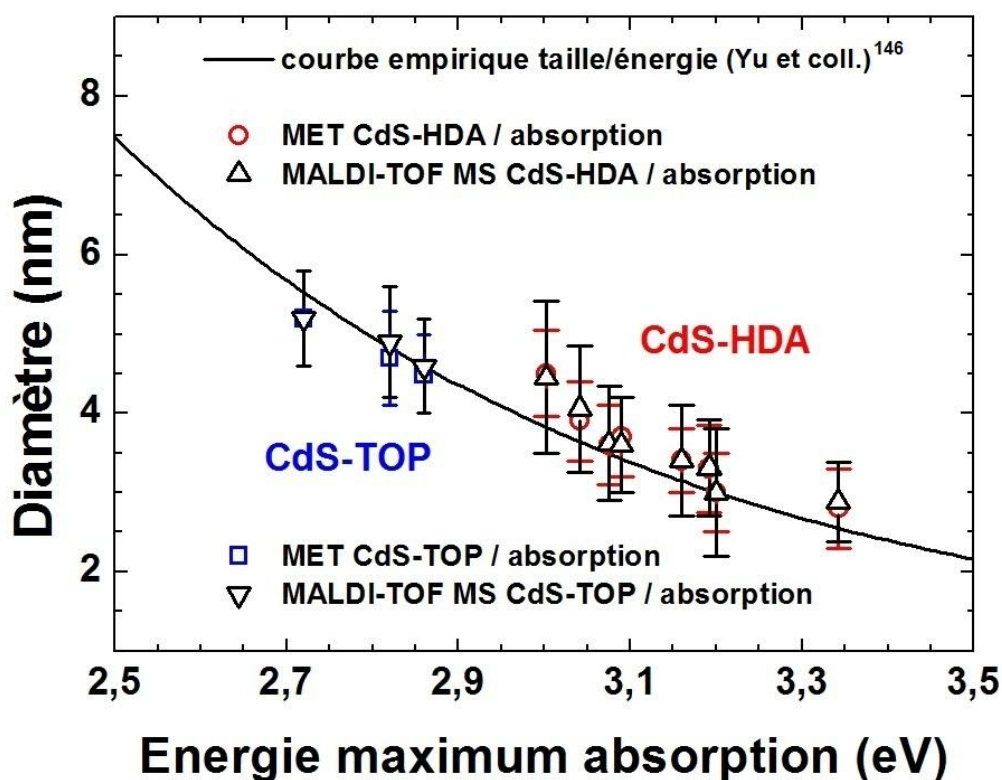


Figure 4-5 : Diamètres moyens des NC de CdS, synthétisés par source unique de précurseurs et par voie micro-ondes, obtenus par MET (cercles rouges et carrés bleus, respectivement) et à partir des spectres de masse MALDI-TOF (triangles noirs et triangles noirs inversés, respectivement), en fonction des énergies d'absorption fondamentales. Les barres d'erreur visualisent les dispersions de tailles. La courbe en trait plein est reproduite d'après la correspondance empirique taille/énergie proposée par W. W. Yu et coll.¹⁴⁶.

4.2.4. Analyse excitonique

Du fait de la dispersion de taille dans nos échantillons de NC de CdS, les spectres de PL et d'absorption obtenus (Figure 3-20 et Figure 3-21) résultent de la superposition des réponses optiques des NC de différentes tailles. Malgré la résolution de quelques transitions à énergies supérieures à celle de la transition fondamentale dans le cas des NC synthétisés par voie micro-ondes (Figure 3-21), la structure fine n'a pu être entièrement résolue. Ceci nécessite d'opérer sur un contingent limité de NC à dispersion de taille très étroite. Cette démarche expérimentale fait appel à des techniques telles que la spectrométrie d'excitation de PL (PLE) ou le rétrécissement de ligne de fluorescence (FLN)^{46,49} permettant une excitation et une détection fortement sélectives. Ne disposant pas de l'équipement nécessaire, elle n'a pu être entreprise dans le cadre de ce travail.

Or, l'analyse des résultats de spectrométrie optique dans le cadre d'un modèle multibandes (§ 1.1.2.3.b) est précisément destinée à des spectres présentant cette structure fine. Sa mise en œuvre n'a donc pas été abordée dans le cadre de ce travail. Toutefois, nous avons procédé à une première approche dans l'analyse de nos résultats de spectrométrie optique dans le domaine excitonique en calculant les énergies de transitions fondamentales dans le cadre du modèle à deux bandes indépendantes.

4.2.4.1. Energies de transition

La Figure 4-6 représente les résultats de calcul de l'énergie de transition fondamentale (traits pleins, équation (1.14)) en fonction du rayon R du NC de CdS supposé sphérique, dans les cas d'une structure W (a) et d'une structure ZB (b). Les paramètres de calcul sont rassemblés dans le Tableau 4-4. Pour comparaison, les énergies de transition fondamentales mesurées par PL et absorption sont reportées sous forme de symboles en fonction des valeurs de R obtenue par MET dans les cas des NC synthétisés par source unique de précurseur (structure W, partie a) et par voie micro-ondes (structure ZB, partie b), respectivement. Les dispersions de tailles déterminées également par MET sont visualisées sous forme de barres d'erreurs horizontales.

Paramètres de calcul	Structure W	Structure ZB
E_g (eV)	2,42 ²⁹	2,5 ³²
m_e / m_0	0,21 ⁴⁰	0,2 ³⁷
m_h / m_0	0,64 ⁴⁰	0,75 ^{37,38}
ϵ_r	5,7 ^{38,49}	5,7 ^{38,49}

Tableau 4-4 : Paramètres utilisés pour le calcul des énergies de transition fondamentales (modèle à deux bandes) dans le cas des structures W et ZB.

Dans le cas des NC synthétisés par source unique de précurseur (a), compte tenu des marges d'erreur associées aux dispersions de tailles, les résultats de calcul semblent concorder avec la plupart de ceux de PL. Cet accord est particulièrement net dans le cas des NC synthétisés par voie micro-ondes (b), ce qui pourrait être corrélé à une meilleure qualité cristalline et optique déjà mentionnée. Par contre, les énergies mesurées en absorption sont dans l'ensemble supérieures à celles calculées. Cette situation surprenante, dans laquelle l'énergie de transition excitonique calculée

correspondrait à celle d'émission et non à celle d'absorption, ne semble pas conforme au schéma habituel du Stokes shift dû au piégeage des excitons sur des défauts du cristal. Ce constat nous amène à recentrer la discussion autour de ce phénomène.

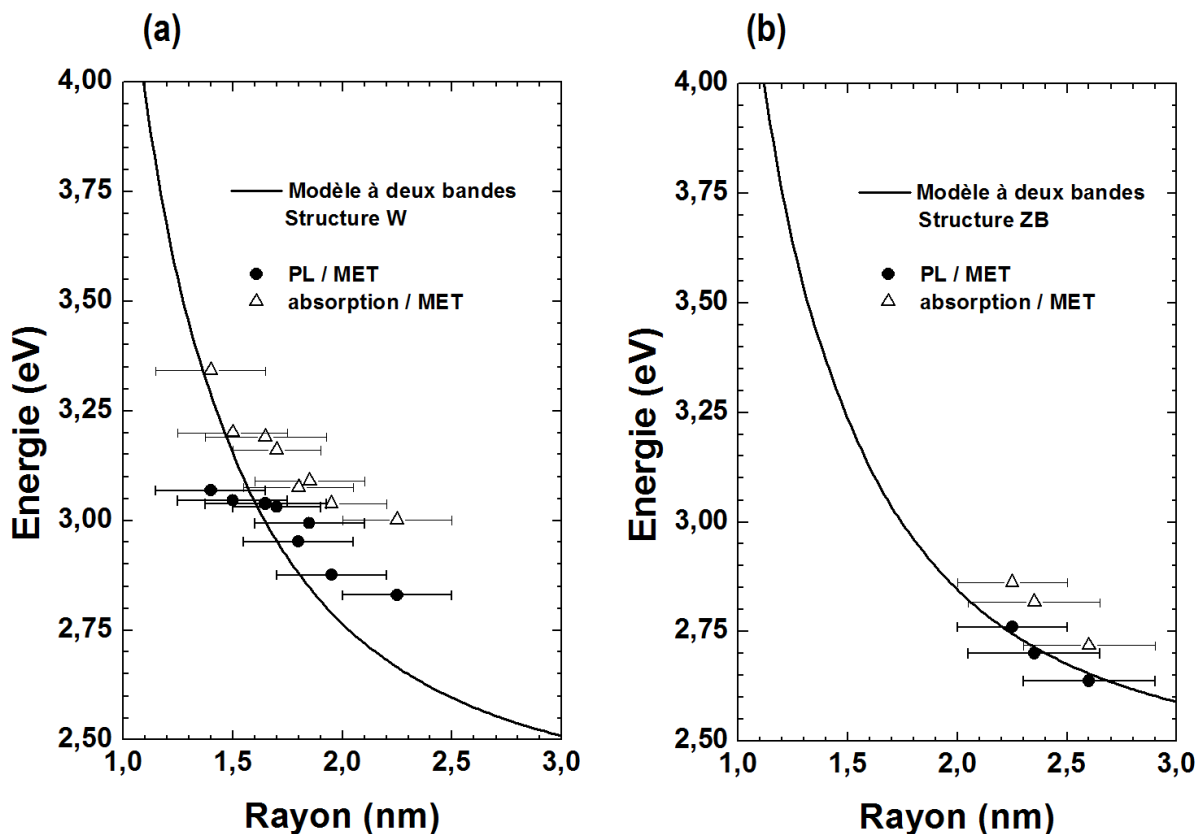


Figure 4-6 : Energies de transition fondamentale calculées (traits pleins) dans le cadre du modèle à deux bandes indépendantes (équation (1.14)) et mesurées par PL (cercles) et absorption (triangles) en fonction du rayon R du NC de CdS supposé sphérique, dans les cas de synthèses par source unique de précurseur (structure W, partie a) et par voie micro-ondes (structure ZB, partie b). Les valeurs expérimentales de R sont celles obtenue par MET. Les dispersions de tailles déterminées également par MET sont visualisées sous forme de barres d'erreurs horizontales.

4.2.4.2. Stokes shift

D'une façon générale, le Stokes shift désigne le décalage vers les basses énergies de l'émission excitonique par rapport au seuil d'absorption. Comme mentionné au chapitre 1 (§ 1.1.1.3), dans les cristaux massifs, le Stokes shift est dû au piégeage des excitons sur des défauts ou des impuretés et sa valeur excède rarement quelques meV dans des matériaux de qualité optique avérée¹⁴⁷. Une situation analogue est observée dans les puits quantiques¹⁴⁸. Par contre, dans les NC, le Stokes shift peut atteindre quelques dizaines de meV^{46,49}. Il a d'abord été attribué à des états de surface⁴⁹, ces derniers pouvant être plus nombreux que ceux associés à des défauts de volume dans des cristaux de faible dimension (§ 1.1.2.3). En fait, le développement du calcul

multibande a montré que la transition observée en PL pouvait ne pas relever d'un quelconque piégeage des excitons mais correspondre véritablement à la transition fondamentale, le pic de seuil d'absorption correspondant, quant à lui, à une transition à énergie supérieure^{46,49,52,53,149-151}. En effet, même si certains calculs antérieurs⁴⁹ ont abouti à l'état $1S_{3/2}$ comme niveau fondamental des trous, la prise en compte (i) de la structure cristalline (levée de dégénérescence par champ cristallin), (ii) de l'interaction d'échange entre l'électron et le trou (interaction des spins) et (iii) d'une géométrie elliptique du NC conduit à l'état $1P_{1/2}$ comme niveau fondamental des trous⁴⁶. Or, par application des règles de sélection, la transition $1P_{1/2}-1S_e$ est interdite contrairement à la transition $1S_{3/2}-1S_e$. Ainsi, la thermalisation conduirait à un état excitonique optiquement interdit qui ne peut entrer en résonance dans un spectre d'absorption (« dark exciton »^{46,49}) mais qui peut se recombiner avec assistance d'excitations élémentaires annexes telle que des phonons. C'est la transition permise $1S_{3/2}-1S_e$ à énergie immédiatement supérieure qui serait impliquée dans le premier pic du spectre d'absorption (« bright exciton »). D'étroites confrontations expérimentales et théoriques ont validé cette interprétation^{46,49,51,52,152}.

Ainsi ce modèle pourrait interpréter le Stokes shift observé dans le cas de nos NC synthétisés par source unique de précurseur. Le champ cristallin associé à la structure W [(i) ci-dessus] est un facteur significatif⁴⁶ dans la levée de dégénérescence des états excitoniques aboutissant à un « dark exciton » et à un « bright exciton ». Dans le cas des NC synthétisés par voie micro-ondes, leur structure ZB exclut ce facteur. Par ailleurs, la contribution au Stokes shift de l'interaction d'échange entre l'électron et le trou [(ii) ci-dessus] n'est que de l'ordre de 10 meV ⁴⁹. Le Stokes shift observé, de plusieurs dizaines de meV, pourrait donc provenir essentiellement d'une géométrie elliptique des NC⁴⁶ [(iii) ci-dessus]. Ceci serait à corrélérer avec la légère ellipticité observée en MET (§ 3.2.4.2) et permettant l'optimisation de l'accord entre les résultats respectifs de mesures de tailles par MET et SM MALDI-TOF (§ 4.2.1).

Sur un plan plus quantitatif, le modèle prévoit, en accord avec l'expérience, une augmentation du Stokes shift quand la taille des NC diminue^{46,49,52,53}. Or, nos résultats de spectrométrie optique ne reflètent pas cette tendance (Tableau 3-8 et Tableau 3-9) et ne montrent qu'une disparité selon les tailles. En fait, cette dépendance en taille de NC rapportée dans la littérature concerne le Stokes shift dit « résonant »^{46,49}, c.à.d. mesuré par spectrométrie ciblée en taille telle que la PLE ou la FLN et dont la valeur peut se calculer par le modèle multibande. Dans notre cas, il s'agit du Stokes shift dit « non résonant »^{46,49} qui résulte de la réponse globale d'une

population de NC à tailles dispersées. Ce Stokes shift est reconnu plus important que le Stokes shift « résonant »⁴⁹ car les énergies de transition relevées sur ces populations intègrent l'ensemble des énergies de transition de chaque NC. En particulier, le manque de résolution des transitions à énergies supérieures mène à une bande d'absorption (quasi)unique à une énergie sensiblement supérieure à celle de la première transition des NC à taille dominante. C'est en ce sens que le Stokes shift relevé dans nos résultats de mesure est supérieur à celui rapporté dans la littérature. En outre, la disparité dans les dispersions de tailles d'un échantillon à l'autre entraîne une disparité dans ces augmentations apparentes de Stokes shift. C'est la raison pour laquelle l'augmentation du Stokes shift avec la diminution de la taille des NC n'est pas répercutée dans nos observations.

Pour une étude spectrométrique comparable étroitement et quantitativement aux résultats de la littérature, il y aura donc lieu de mettre en œuvre une spectrométrie optique fine telle que la PLE ou le FLN conjointement à une analyse en modèle multibande.

4.2.5. Etats de surface

Dans le cas des NC obtenus par source unique de précurseur, comme mentionné au chapitre 3 (§ 3.4.4.1), les spectres de PL (Figure 3-20 b) présentent, outre la bande d'émission excitonique, une bande à basse énergie (2,0 - 2,5 eV) déjà observée antérieurement^{68,88,138} et généralement attribuée à des états de surface, notamment à des lacunes de S¹³⁸⁻¹⁴¹. Pour chaque échantillon de NC, les rapports des intensités d'émissions excitonique et basse énergie sont représentés sur la Figure 4-7 en fonction du diamètre des NC.

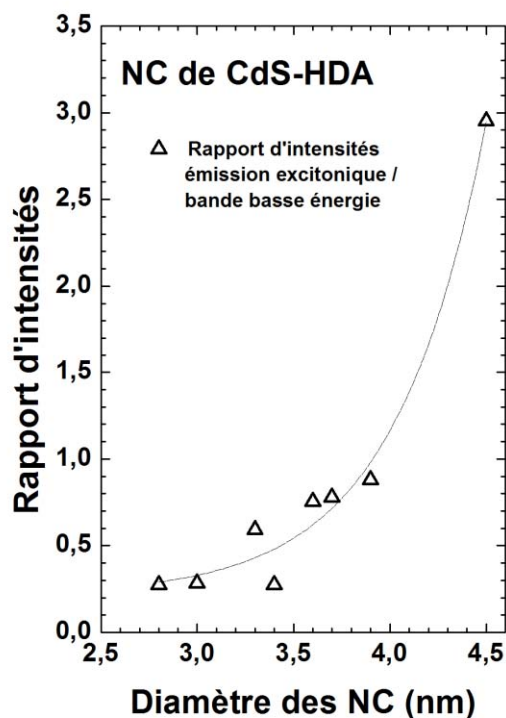


Figure 4-7 : Rapports d'intensités de l'émission excitonique et de l'émission à basse énergie en fonction du diamètre des NC obtenus par source unique de précurseur. La courbe tracée est une ligne de guidage.

Le résultat marquant est le changement du rapport d'intensités entre les deux bandes lorsque la taille des NC augmente : l'intensité de la bande à basse énergie diminue au profit de celle de la bande excitonique. Ce comportement semble confirmer l'association de la bande à basse énergie à des phénomènes de surface dans la mesure où ces derniers sont d'autant plus importants que la taille du NC est petite.

Dans le cas des NC obtenus par voie micro-ondes, cette bande d'émission à basse énergie est quasiment absente. Cette absence peut s'expliquer par les tailles des NC qui sont supérieures à celles impliquées dans le cas de la synthèse par source unique de précurseur.

Finalement, sur la base des résultats détaillés au chapitre 3, ce protocole de caractérisations conjointes conduit à un ensemble de résultats cohérents en matière de composition chimique, de géométrie, de structure cristalline et de réponse optique des NC. Toutefois, avant de passer à l'étape du dépôt de NC en couches minces, il est nécessaire de poursuivre la discussion générale en y incluant la question de la stabilité des NC. Pour cela, les résultats d'une étude complémentaire, qui ne fait appel qu'aux éléments du même protocole, sont présentés et discutés dans le paragraphe qui suit.

4.3. Stabilité des NC

La stabilité des NC a été étudiée selon trois volets : (i) l'évolution de leurs propriétés dans le temps, (ii) leur comportement lors de leur ionisation en l'absence de matrice (LDI), comparé à celui en présence de matrice (MALDI), dans les mesures de SM et (iii) leur aptitude à la fonctionnalisation qui est une condition fondamentale du dépôt en couches minces.

4.3.1. Stabilité des NC dans le temps

Le but de cette section est de présenter un aperçu de l'évolution, sur une période de 6 jours, des spectres optiques de NC de CdS exposés à l'air sous forme de poudre.

Il faut préciser que toutes les analyses de spectrométrie optique décrites au chapitre 3 (§ 3.4.4) ont été réalisées sur des échantillons conservés dans leur solution de synthèse jusqu'au moment de l'analyse. La purification et la mise en suspension des NC n'ont été effectuées qu'au dernier moment pour limiter d'éventuelles dégradations dues à l'oxydation. Dans ces conditions expérimentales, aucun effet de « vieillissement » n'a été noté sur les réponses spectrales même au bout de quelques mois. Par contre, dans cette section, les NC sont directement exposés à l'air et leurs réponses optiques sont enregistrées après différentes durées t de « vieillissement ».

Il convient également de noter que de nombreux travaux¹⁵³⁻¹⁵⁸ ont déjà été publiés sur le vieillissement de NC de CdSe et sur les systèmes cœur-coquille tels que CdSe-CdS ou CdSe-ZnS. Parmi ces études, G. Kalyuzhny et R. W. Murray¹⁵⁵ ont fourni de nombreuses données concernant les effets de la purification, du vieillissement et du changement de ligands sur les propriétés optiques de NC de CdSe. Néanmoins, les conséquences de l'exposition directe de NC de CdS à l'air libre n'ont pas encore été rapportées.

La Figure 4-8 présente les spectres d'absorption à température ambiante de NC de CdS obtenus (a) par source unique de précurseur (extraction à 231°C) et (b) par voie micro-ondes (réaction à 220°C) ainsi que leurs évolutions en fonction du temps t d'exposition à l'air. La transition excitonique fondamentale ($n=1$) est

présente sur ces spectres d'absorption dans les gammes d'énergie respectives 3,0 - 3,1 eV (a) et 2,07 - 2,08 eV (b). Les spectres respectifs en bas de figure sont obtenus juste après la purification des NC (instant $t=0$). Pour des expositions à l'air jusqu'à $t=144$ h, les spectres ne présentent pas de changement significatif. Ce même comportement a été observé sur tous les échantillons obtenus par l'une ou l'autre des méthodes de synthèse.

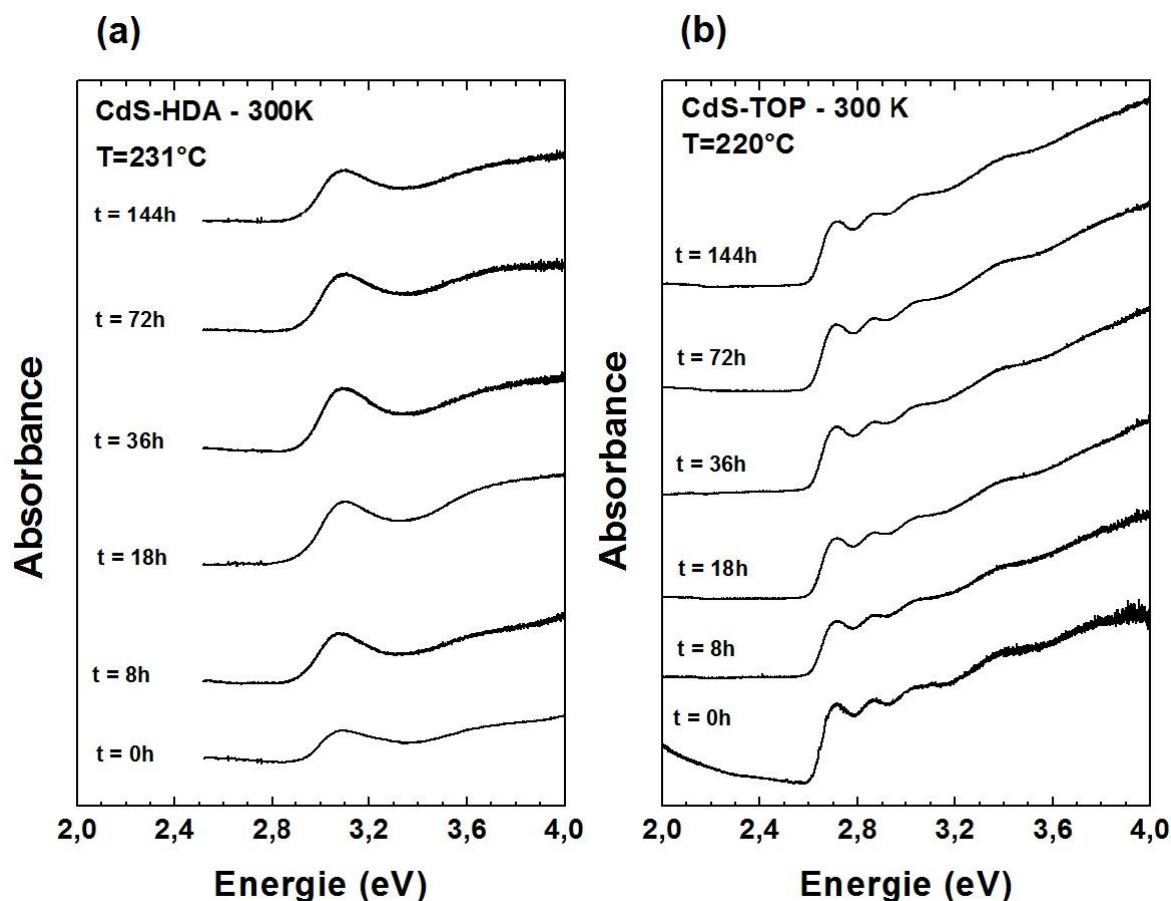


Figure 4-8 : Spectres d'absorption à température ambiante de NC de CdS synthétisés (a) par source unique de précurseur (extraction à 231°C) et (b) par voie micro-ondes (réaction à 220°C) ainsi que leurs évolutions en fonction du temps t d'exposition à l'air.

La Figure 4-9 présente les spectres de PL des mêmes NC de CdS à température ambiante ainsi que leurs évolutions en fonction du temps t d'exposition à l'air. Les spectres respectifs en bas de figure ont été obtenus juste après la purification des NC (instant $t=0$). Ils ont été présentés et discutés précédemment (§ 3.4.4.1).

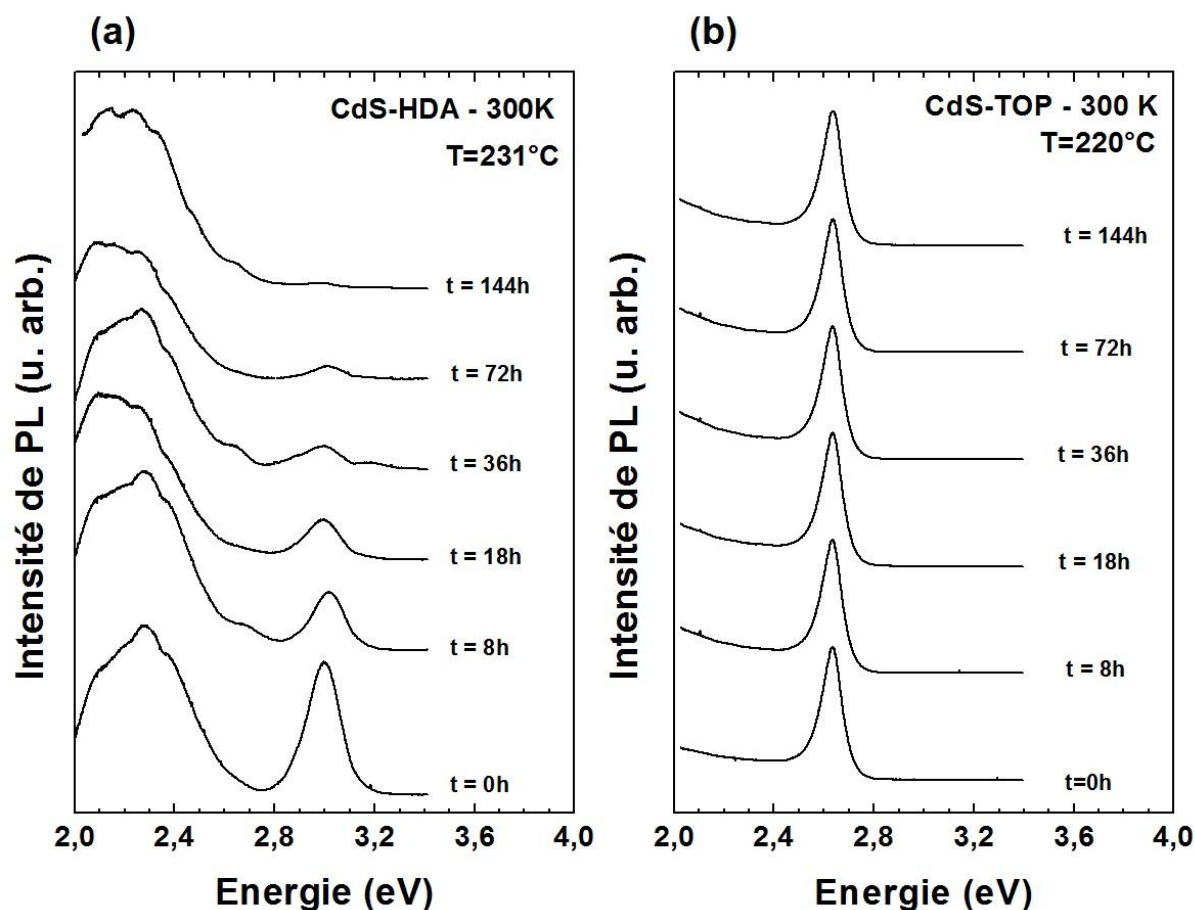


Figure 4-9 : Spectres de PL à température ambiante de NC de CdS synthétisés (a) par source unique de précurseur (extraction à 231°C) et (b) par voie micro-ondes (réaction à 220°C) ainsi que leurs évolutions en fonction du temps t d'exposition à l'air.

Dans le cas des échantillons obtenus par source unique de précurseur (Figure 4-9-a), la bande excitonique tend à disparaître avec le « vieillissement ». Cette observation indique la création de nouveaux mécanismes de recombinaison associés à des dégradations. Comme suggéré par G. Kalyuzhny et coll.¹⁵⁵ ainsi que par M. A. Hines et coll.²¹, une de ces dégradations pourrait être en rapport avec la formation d'une couche superficielle d'oxyde de cadmium (CdO), suite à l'exposition à l'air libre. En effet, les ligands amines (HDA) sont connus pour être labiles⁷⁵ et donc les lavages successifs seraient à l'origine de leur départ de la surface des NC et créeraient des lacunes. Or, comme mentionné plus haut (§4.2.5.), la bande à basse énergie est souvent attribuée à des lacunes de S. La présence de ces dernières pourrait ainsi favoriser l'oxydation.

Dans le cas des échantillons obtenus par voie micro-ondes, aucune évolution n'est observée (Figure 4-9 b) au cours de l'exposition à l'air libre et la recombinaison excitonique continue à dominer le spectre. Cela suggère une meilleure stabilité des NC de CdS élaborés par cette méthode et peut être corrélé à la meilleure qualité

crystalline révélée par DRX et à la résolution des transitions $n>1$ dans les spectres d'absorption (Figure 4-8 b). L'absence de lacunes de S pourrait aussi être impliquée dans ce comportement stable et serait en accord avec l'absence de bandes d'émissions à basse énergie (Figure 4-9 b). Toutefois, en raison de la forte énergie de liaison P-S^{28,155}, l'élimination complète de l'excès de ligand TOP, et donc la réelle exposition des NC à l'air libre, reste discutable, même après trois étapes de purification. Ceci est suggéré par la signature de composés organiques sur les diffractogrammes de rayons X (Figure 3-18, § 3.3.4) malgré cinq étapes de purification préalables.

Ce même comportement a été observé sur tous les échantillons obtenus par l'une ou l'autre des méthodes de synthèse.

Enfin, aucun changement nouveau n'a été observé dans les réponses optiques des NC pour des temps d'exposition à l'air supérieurs à 144 h.

4.3.2. MALDI/LDI

Comme détaillé au chapitre 3 (§ 3.1), afin de détecter un signal exploitable, la caractérisation des NC par SM MALDI-TOF nécessite des paramètres d'ionisation inhabituels pour cette technique¹⁵⁹ : (i) une forte irradiance : $4 - 5 \cdot 10^7 \text{ W.cm}^{-2}$, limite de fenêtre MALDI (§ 3.1.1.1) et (ii) un mélange analyte-matrice à forte concentration de NC. Ceci suggère l'idée de s'affranchir de la matrice et de caractériser les NC par SM selon une ionisation directe (SM LDI-TOF). Nous présentons donc ci-dessous les résultats obtenus par SM LDI-TOF sur l'ensemble des NC de CdS synthétisés selon les deux méthodes.

La Figure 4-10 montre une tentative de spectre de masse LDI-TOF (traits pleins épais) sur un échantillon de CdS issu de la synthèse par source unique de précurseur. Quelle que soit la puissance laser utilisée ou la quantité de matière de NC déposée, aucun signal caractéristique des NC n'est détecté. Ce résultat s'étend à tous les échantillons obtenus par source unique de précurseur. Ainsi, dans le cas des NC de CdS-HDA, il est nécessaire d'effectuer un dépôt avec matrice pour pouvoir détecter l'empreinte des NC.

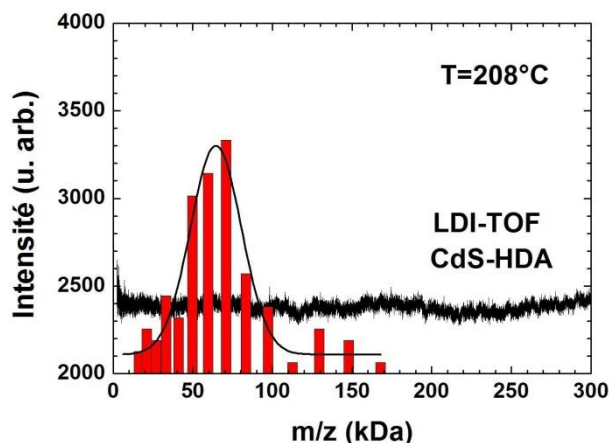


Figure 4-10 : Spectre de masse LDI-TOF (traits épais) de NC de CdS-HDA obtenus par source unique de précurseur (extraction à 208°C). La position sur l'échelle de masse du profil gaussien escompté est repérée par l'histogramme déduit de la distribution de taille obtenue par MET en supposant des espèces simplement chargées (§ 3.1.3.2).

La Figure 4-11 présente les spectres de masses LDI TOF (traits pleins épais) de NC de CdS-TOP obtenus par voie micro-ondes, pour différentes températures de réaction.

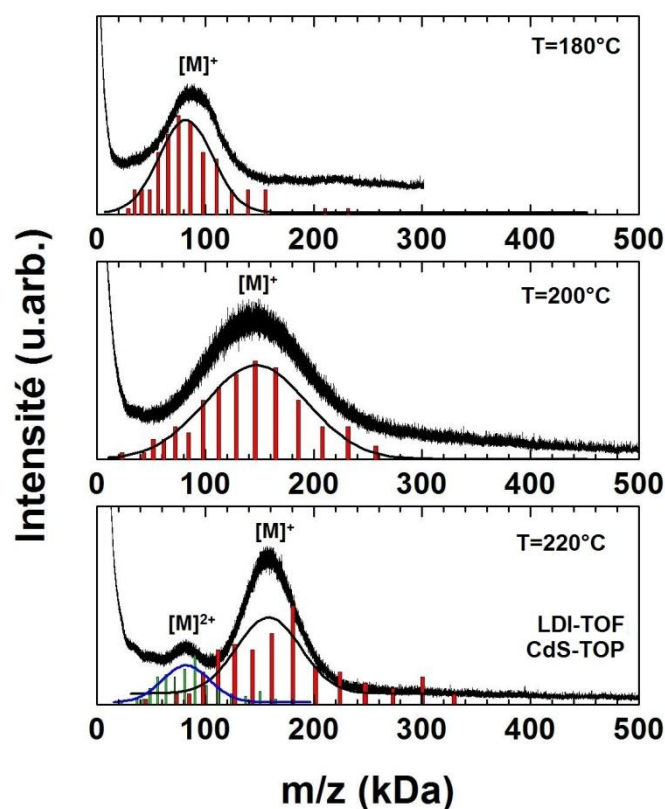


Figure 4-11 : Spectres de masse LDI-TOF (traits épais) de NC de CdS-TOP obtenus par voie micro-ondes. Les histogrammes sont déduits des distributions de taille obtenues à partir des clichés MET, en supposant des espèces monochargées ($z=1$, $[M]^+$) et bichargées ($z=2$, $[M]^{2+}$) (§ 3.1.3.2)

Contrairement à la série de NC de CdS-HDA obtenus par source unique de précurseur, un signal est détecté ici pour chaque échantillon, comme dans le cas de

l'analyse en SM MALDI-TOF. Les trois empreintes spectrales se présentent sous la forme d'un large profil gaussien qui se décale vers les hautes masses lorsque la température de réaction augmente. Dans le cas de l'échantillon obtenu à 220°C, les deux profils gaussiens respectivement centrés à m/z 60 300 (espèce bichargée) et m/z 158 100 (espèce monochargée) sont également observés. Par ajustement gaussien, il est encore possible d'extraire la masse moyenne et la largeur à mi-hauteur de ces distributions en masse : ces valeurs sont reportées dans le Tableau 4-5 et confrontées avec celles obtenues en MALDI-TOF. Les deux séries de résultats sont très proches. Les deux techniques MALDI-TOF et LDI-TOF conduisent donc à des mesures de tailles sensiblement identiques.

Température de réaction (°C)	SM MALDI-TOF		SM LDI-TOF	
	Position du maximum de la distribution (Da)	Largeur à mi-hauteur de la distribution (Da)	Position du maximum de la distribution (Da)	Largeur à mi-hauteur de la distribution (Da)
180	86 200	68 600	93 200	63 300
200	143 000	120 900	145 700	120 400
220	158 300 (z=1)	58 900 (z=1)	158 100 (z=1)	63 300 (z=1)
	79 400 (z=2)	34 400 (z=2)	80 900 (z=2)	20 600 (z=2)

Tableau 4-5 : Comparaison des données extraites des spectres de masse MALDI-TOF et LDI-TOF sur les NC de CdS-TOP obtenus par voie micro-ondes.

En outre, l'influence de la puissance laser sur les spectres de masse LDI-TOF conduit également aux mêmes conclusions que sur les spectres de masse MALDI-TOF.

Les NC de CdS obtenus par source unique de précurseur et par voie micro-ondes sont respectivement fonctionnalisés avec de l'HDA et de la TOP. Or, pour les premiers, seule une détection en SM MALDI-TOF a été observée, tandis que pour les autres, la détection a été observée en SM MALDI-TOF et LDI-TOF. Cette différence de comportement peut être attribuée aux ligands de TOP qui agiraient comme une matrice et faciliteraient la détection des NC en SM. Cette hypothèse pourrait aussi expliquer l'observation d'un meilleur rapport signal sur bruit dans le cas des échantillons obtenus par voie micro-ondes.

Finalement, la fonctionnalisation des NC par la TOP non seulement est judicieuse en terme de stabilité (§ 4.3.1) mais s'avère également utile pour caractériser les NC par SM du fait de la possibilité de s'affranchir d'une matrice. Le protocole de remplacement des ligands par différents autres ligands dont la TOP ainsi que ses conséquences sur les propriétés optiques des NC font l'objet de la sous-section suivante.

4.3.3. Fonctionnalisation

La couche de ligands entourant le cœur cristallin des NC assure leur stabilité et leur solubilisation. La modification de cette fonctionnalisation par changement de ligands a nécessairement des conséquences sur les états électroniques de surface et les propriétés optiques qui en découlent.

Des effets de changement de ligands ont été étudiés sur deux échantillons de NC de CdS synthétisés par voie micro-ondes (protocole de A. L. Washington²⁸) avec températures de réaction respectives de 260 et 295°C.

4.3.3.1. Protocole de fonctionnalisation

Après trois étapes de précipitation sélective par addition de méthanol et dispersion dans le toluène, les NC de CdS-TOP, obtenus par voie micro-ondes, sont séchés sous vide pour obtenir une poudre. Une masse d'environ 50 mg de NC de CdS est dispersée dans 2 mL de toluène et cette dispersion est rapidement injectée dans une solution de 5 mL de ligands préalablement dégazée à l'azote (N₂) et chauffée à 100°C. Cette température est maintenue pendant 1h30 puis les NC sont extraits du milieu réactionnel par précipitation sélective et dispersés dans du toluène pour analyse par spectrométrie optique.

Ce protocole de fonctionnalisation a été réalisé sur les deux échantillons avec 3 types de ligands : le benzonitrile (BN), l'HDA et la TOP.

Avant de détailler l'effet de la fonctionnalisation sur les réponses optiques, nous avons étudié ces deux échantillons en absorption et en PL avant fonctionnalisation afin de vérifier la conformité des résultats avec ceux obtenus précédemment (§ 3.4.4.2) sur des NC synthétisés par la même méthode.

4.3.3.2. Analyse des NC avant fonctionnalisation

La Figure 4-12 présente les spectres d'absorption et de PL obtenus à température ambiante sur les deux échantillons de NC de CdS-TOP synthétisés par voie micro-ondes, avant fonctionnalisation.

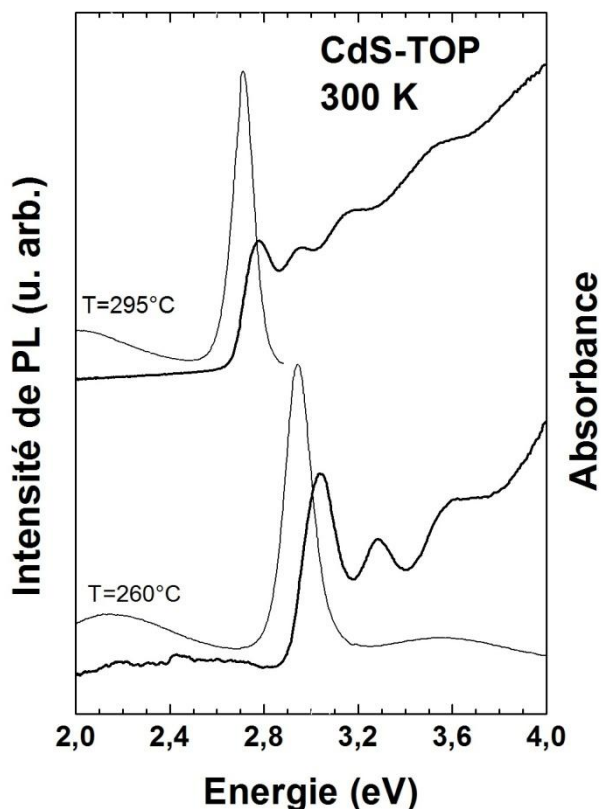


Figure 4-12 : Spectres d'absorption (traits épais) et de PL (traits fins), à température ambiante, des NC de CdS-TOP obtenus par voie micro-ondes, avant fonctionnalisation. La température de réaction est indiquée à côté des spectres.

Les spectres d'absorption et de PL sont semblables à ceux décrits précédemment (§ 3.4.4.2). Les énergies de transitions fondamentales ($n=1$) d'absorption excitonique sont respectivement de 2,79 et 3,04 eV pour les échantillons obtenus à 295 et 260°C. Les premières transitions impliquant les niveaux de confinement supérieurs ($n>1$) sont également résolues.

Les spectres de PL sont dominés par la bande de recombinaison excitonique. Ils comportent également une bande d'émission résiduelle à basse énergie de faible intensité.

4.3.3.3. Analyse des NC après fonctionnalisation

La Figure 4-13 présente les spectres d'absorption, à température ambiante, des deux échantillons de NC de CdS-TOP obtenus par voie micro-ondes avant et après fonctionnalisation par BN, HDA et TOP, respectivement.

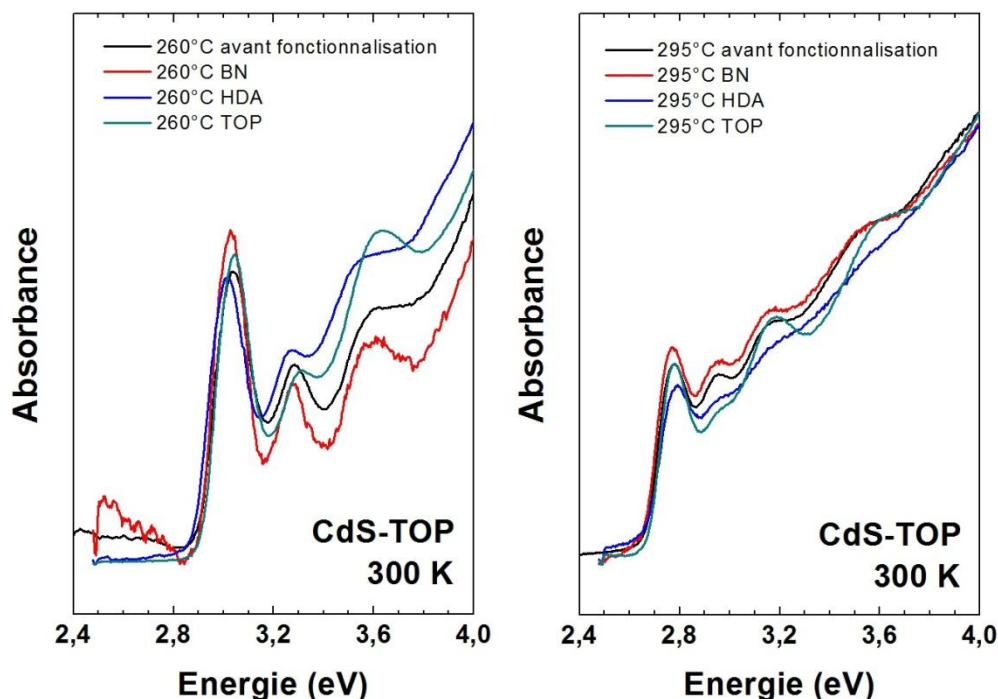


Figure 4-13 : Spectres d'absorption, à température ambiante, des NC de CdS-TOP obtenus par voie micro-ondes à (a) 260°C et (b) 295°C, avant fonctionnalisation et après fonctionnalisation par BN, HDA et TOP.

Pour les deux échantillons, l'énergie de la transition fondamentale ($n=1$) d'absorption excitonique n'est pas sensiblement modifiée par la fonctionnalisation. Par contre, cette dernière par BN améliore la résolution des transitions ($n>1$) tandis que celles par HDA et par TOP tendent à l'appauvrir. Ces modifications de résolution, observées sans que la distribution de taille des NC soit modifiée, ne peuvent être associées qu'à des changements dans la qualité intrinsèque des NC.

La Figure 4-14 présente les spectres de PL, à température ambiante, des deux échantillons de NC de CdS-TOP obtenus par voie micro-ondes, avant et après fonctionnalisation par BN, HDA et TOP.

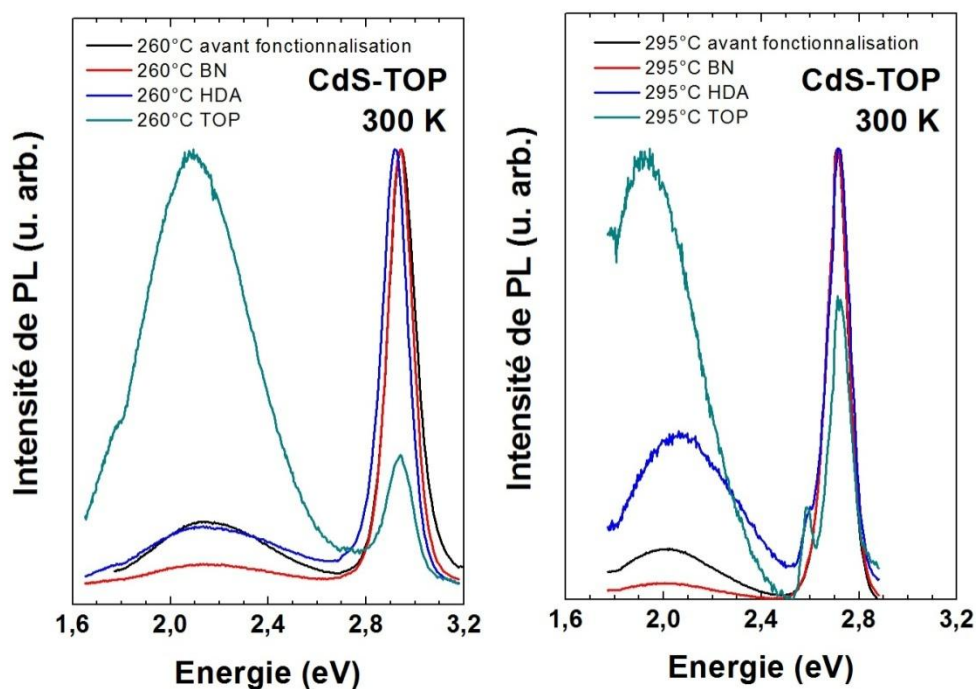


Figure 4-14 : Spectres de PL, à température ambiante, des NC de CdS-TOP obtenus par voie micro-ondes à (a) 260°C et (b) 295°C, avant fonctionnalisation et après fonctionnalisation par BN, HDA et TOP

La fonctionnalisation entraîne d'importantes modifications sur les spectres de PL et notamment sur la bande à basse énergie. Dans le cas d'une fonctionnalisation par BN, la bande résiduelle à basse énergie est considérablement réduite. Par contre, elle est intensifiée après fonctionnalisation par HDA dans le cas de l'échantillon obtenu à 295°C. Après fonctionnalisation par TOP, elle est encore intensifiée au détriment de la bande excitonique dans les deux échantillons.

Dans la mesure où cette bande à basse énergie serait associée à des états de surface, il semble normal que son intensité soit affectée lors du changement de ligands. En particulier si les états de surface impliquent des lacunes de S, ces dernières pourraient résulter du détachement des ligands.

En conclusion, il est nécessaire de prendre en compte l'ensemble de ces résultats dans la mise en œuvre du dépôt de NC en couches minces nanostructurées qui fera l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 5

5. Couches minces nanostructurées

Dans la perspective d'applications potentielles aux dispositifs optoélectroniques, les NC de CdS doivent être déposés en couches minces. La difficulté réside dans la conservation de leurs propriétés optiques et donc avant tout dans la nécessité de préserver leur intégrité de NP pendant le passage de la solution au dépôt. La combinaison de la qualité optique et des résultats de stabilité des NC de CdS obtenus par voie micro-ondes montre qu'ils sont de bons candidats pour leur dépôt en film minces. De plus, la solubilité de ces nanopoudres dans le toluène permet d'envisager la fabrication de matériaux composites NC-polymère. Dans ce chapitre, nous présenterons les premiers résultats obtenus depuis la formation du dépôt des NC jusqu'à leur caractérisation systématique au moyen de plusieurs techniques déjà décrites dans ce manuscrit. Le procédé de spin coating a été utilisé pour déposer, sur un substrat de silicium ou de verre, des couches minces constituées d'une matrice transparente de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) contenant les NC de CdS. Des analyses de spectrométrie X dispersive en énergie (EDX) couplées à des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) permettent de contrôler la composition chimique du dépôt. Une étude de microscopie électronique en transmission haute résolution (METHR) permettra de vérifier la présence des NC et de déceler un éventuel changement de taille lors du processus de leur intégration dans le film mince. Les réponses optiques de ces films (absorption et PL) sont comparées à celles des nanodispersions avant dépôt. Il est adjoint à ces mesures optiques, une étude en ellipsométrie spectroscopique, technique physique, particulièrement adaptée à la caractérisation des couches minces. En effet, celle-ci permet de mesurer

l'épaisseur des couches et de contrôler que, même dans un environnement chimique différent, les NC ont conservé leurs propriétés optiques fondamentales.

5.1. Dépôt de couches minces par spin coating

5.1.1. Principe du dépôt

L'enduction centrifuge (ou spin coating) est un procédé utilisé pour déposer des couches minces sur des surfaces planes¹⁶⁰. Les quatre étapes de la réalisation d'un dépôt sont résumées sur la Figure 5-1 : (i) quelques centaines de microlitres d'une solution contenant le matériau à déposer sont placées sur un substrat monocristallin (silicium) ou amorphe (verre). Pour assurer un dépôt uniforme, un excès de solution est généralement appliqué par rapport à la quantité nécessaire. (ii) L'ensemble substrat et solution est ensuite mis en rotation à vitesse élevée dans le but de répartir le fluide par la force centrifuge (phase d'accélération). (iii) La rotation est poursuivie à vitesse constante jusqu'à la réalisation d'un film d'épaisseur homogène. (iv) L'état final du film est obtenu après évaporation du solvant. L'épaisseur de la couche déposée dépend de plusieurs facteurs :

- facteurs liés au dispositif de centrifugation : plus la vitesse angulaire, l'accélération ou le temps de rotation sont élevés, plus le film est mince ;
- facteurs liés au composé déposé : plus le volume, la concentration ou la viscosité de la solution déposée sont élevés, plus la couche est épaisse.

Afin d'obtenir une couche solide, on utilise généralement un solvant assez volatil qui s'évapore au moins partiellement pendant l'opération. Il est également possible de passer le dépôt à l'étuve, pendant quelques minutes, à une température avoisinant les 100°C pour achever l'évaporation de solvant résiduel.

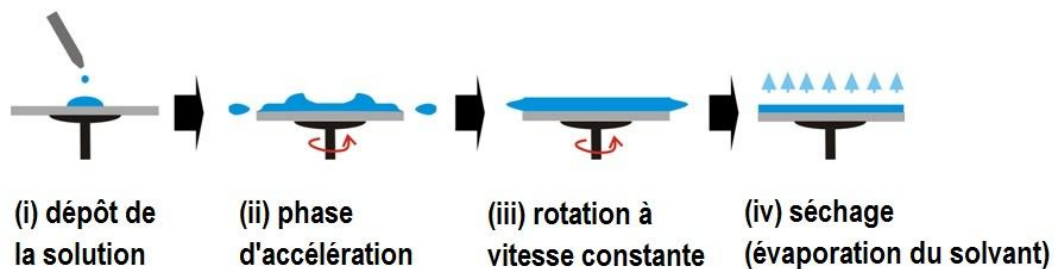


Figure 5-1 : Principe du dépôt de couches minces par spin coating.

5.1.2. Mise en œuvre

Le dispositif de centrifugation utilisé pour réaliser les dépôts en couches minces (Figure 5-2) est une tournette RC 5 STD (Karl Suss Technique S.A.) fonctionnant avec une vitesse et une accélération maximales (sans charge) de $10\,000\text{ tr.min}^{-1}$ et $5\,000\text{ tr.min}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivement. Le diamètre maximal du substrat est de 125 mm avec une épaisseur limite de 3 mm. L'appareil dispose également d'un système de soufflage d'azote (4-6 bar) pour le nettoyage des substrats.



Figure 5-2 : Photographie de la tournette RC 5 STD (Karl Suss Technique S.A.) utilisée pour réaliser les dépôts en couches minces

5.1.3. Mise au point du protocole de dépôt

5.1.3.1. Dépôt d'une couche de polymère (PMMA)

Avant de procéder au dépôt de la couche mince nanostructurée (NC inclus dans une matrice polymère), il est primordial de maîtriser le dépôt de la matrice seule. Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est un thermoplastique transparent dont le monomère est le méthacrylate de méthyle (Figure 5-3). Ce polymère est plus connu sous le nom commercial de « Plexiglas ».

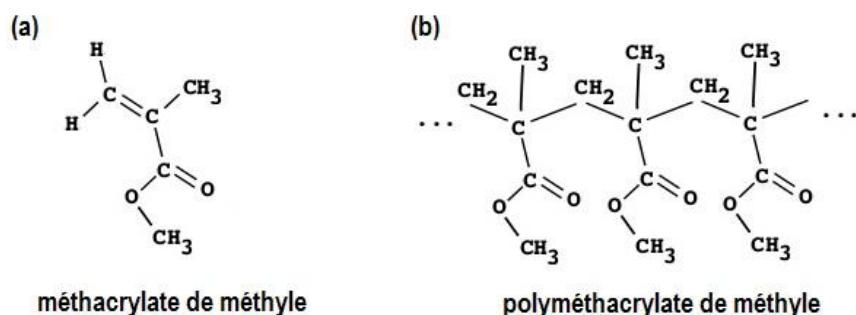


Figure 5-3 : Structure (a) du méthacrylate de méthyle $C_5H_8O_2$ et du (b) polyméthacrylate de méthyle (PMMA) $(C_5H_8O_2)_n$.

Le protocole utilisé pour la réalisation de couches minces de PMMA par spin coating est décrit ci-dessous :

- Le substrat, plaquette de Si (diamètre $\varnothing = 2$ pouces – 50,8 mm) ou lamelle de verre (24 mm x 40 mm), est nettoyé à l'éthanol puis à l'acétone avant d'être « soufflé » avec de l'azote pendant quelques secondes.
- Quelques centaines de microlitres d'une solution de PMMA dissous dans du toluène (entre 0,5 et 10% wt) sont déposés de façon à recouvrir entièrement le substrat.
- Après une phase d'accélération à $3000 \text{ tr.min}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ assurant la centrifugation, l'échantillon est maintenu en rotation à une vitesse de 3000 tr.min^{-1} pendant 60s afin d'homogénéiser l'épaisseur du film.
- Les films minces ainsi obtenus sont placés dans une étuve sous vide à 140°C pendant une heure pour éliminer les éventuelles traces de toluène résiduel.

Les épaisseurs de ces couches minces de PMMA ont été déduites de mesures d'ellipsométrie spectroscopique (§ 5.3.2.) et sont reportées dans le Tableau 5-1. Les dépôts par spin coating permettent de fabriquer des films minces de PMMA de l'ordre de la dizaine à plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur.

Pourcentage massique (% wt)	Vitesse de rotation (tr.min ⁻¹)	Epaisseur du film mince (nm)
0,5	3 000	12
2,5	3 000	179
5,0	3 000	783
10,0	3 000	Trop inhomogène

Tableau 5-1 : Epaisseurs des films minces de PMMA déterminées par ellipsométrie en fonction du pourcentage massique de la solution déposée et de la vitesse de rotation de la tournette.

Dans le but d'étudier les propriétés optiques d'un matériau composite NC-polymère, il est nécessaire (i) d'avoir des couches de PMMA suffisamment épaisses et homogènes pour pouvoir observer une variation suffisante des coefficients de Fresnel complexes mesurés en ellipsométrie (§ 5.3.2) et (ii) de détecter un signal significatif en luminescence ; seules les solutions de PMMA à 5,0% wt répondent à ces critères.

5.1.3.2. Dépôt de la couche mince de PMMA contenant les NC de CdS (CdS-PMMA)

Pour réaliser des couches minces nanostructurées, il est nécessaire de préparer un mélange CdS/PMMA/toluène. Après trois étapes de précipitation sélective par addition de méthanol et dispersion dans le toluène, les NC de CdS sont séchés sous vide. La poudre ainsi obtenue est ensuite dissoute dans la solution de PMMA à 5% wt ($\sim 4 \text{ g.L}^{-1}$ soit un rapport massique $m_{\text{CdS}}/m_{\text{PMMA}}$ de l'ordre de 10%). Cette solution est ensuite placée sous agitation pendant 12h puis 1h dans un bain à ultrasons pour assurer la dispersion complète des NC dans la solution. Enfin, un protocole semblable à celui employé pour le PMMA est mis en place :

- Le substrat, plaquette de Si (diamètre $\varnothing = 2$ pouces – 50,8 mm) ou lamelle de verre (24 mm x 40 mm), est nettoyé à l'éthanol puis à l'acétone avant d'être « soufflé » à l'azote pendant quelques secondes.
- Environ 500 μL du mélange CdS/PMMA/toluène sont déposés afin de recouvrir entièrement le substrat.
- Après une phase d'accélération à 3000 tr.min⁻¹.s⁻¹ assurant la centrifugation, l'échantillon est maintenu en rotation à une vitesse de 3 000 tr.min⁻¹ pendant 60 s afin d'homogénéiser l'épaisseur du film.
- Les films minces ainsi obtenus sont laissés à l'air libre pour assurer l'évaporation de toluène résiduel.

Contrairement aux films de PMMA, les couches minces de CdS-PMMA ne sont pas passées en étuve afin d'éviter une dégradation des propriétés optiques des NC, telle que des phénomènes de coalescence observés par L. A. Hu et coll.¹⁶¹.

5.2. Analyse des couches minces par microscopie électronique

Dans les couches déposées, il convient avant tout de vérifier l'inclusion effective de NC de CdS. Pour cela la MEB couplée à l'EDX validera l'incorporation des éléments Cd et S. Ensuite, la METHR révélera cette incorporation sous forme de NP. La haute résolution mettra en évidence la conservation de leur structure cristalline ZB. Il est à noter que la DRX pratiquée sur les NC avant dépôt (chapitre 3) ne peut aboutir sur les films minces à des résultats exploitables du fait de la prépondérance de la matrice PMMA dans les diffractogrammes.

5.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)/ Spectrométrie X dispersive en énergie (EDX) – Composition chimique

5.2.1.1. Principe de la technique

L'EDX couplée à la MEB permet de déterminer la composition chimique d'une couche. Dans notre cas, il est possible de déterminer les éléments chimiques présents dans le polymère PMMA, ainsi que le rapport de leurs quantités. En effet, lorsqu'un faisceau d'électrons de haute énergie est focalisé sur la surface d'un échantillon, les atomes du microvolume sous-jacent sont excités ; des électrons des niveaux de cœur peuvent être éjectés. La désexcitation des atomes ainsi ionisés se fait par transition d'un électron d'un niveau supérieur vers l'état de cœur vacant. L'énergie de la transition est libérée par l'émission soit d'un photon X, soit d'un électron Auger. Les photons X émis sont caractéristiques de la transition et donc de l'élément concerné. L'indexation en énergie des raies observées permet l'identification des atomes présents dans la zone analysée et ainsi de connaître la composition chimique du matériau étudié.

5.2.1.2. Dispositif expérimental

Un partenariat avec le Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux de l'Université de Lorraine (LEM3 - UMR CNRS°7239) a permis d'effectuer des mesures d'EDX couplée à la MEB sur nos couches minces. L'équipement utilisé est un microscope électronique à balayage avec canon à émission de champ Jeol JSM-7001F fonctionnant sous vide partiel. La détection des rayons X est assurée par un détecteur silicium (Silicon Drift Detector (SDD), Oxford) refroidi par effet Peltier.

5.2.1.3. Résultats

La Figure 5-4 présente un cliché MEB d'une couche mince de PMMA estimée à 10% en masse de NC de CdS. Ce type d'imagerie donne accès à la topographie de l'échantillon. Le relief observé est semblable à celui d'une couche mince de PMMA obtenue antérieurement¹⁶², également par spin coating à partir d'un mélange PMMA-toluène.

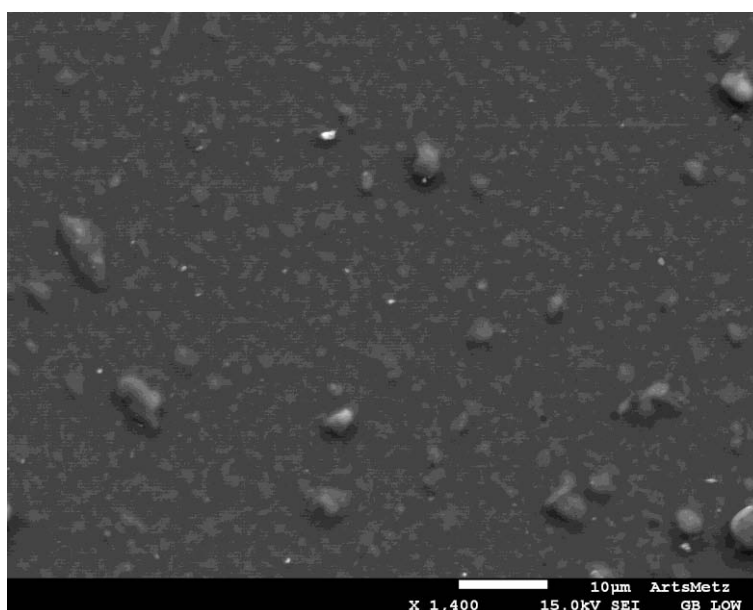


Figure 5-4 : Cliché MEB de la couche mince de PMMA estimée à 10% en masse de NC de CdS synthétisés par voie micro-ondes à 200°C.

La Figure 5-5 présente (a) un cliché MEB du même échantillon ainsi que les cartographies EDX respectives (b) de l'élément Cd et (c) de l'élément S. Cette analyse chimique révèle la présence des éléments Cd et S avec des localisations respectives sensiblement identiques.

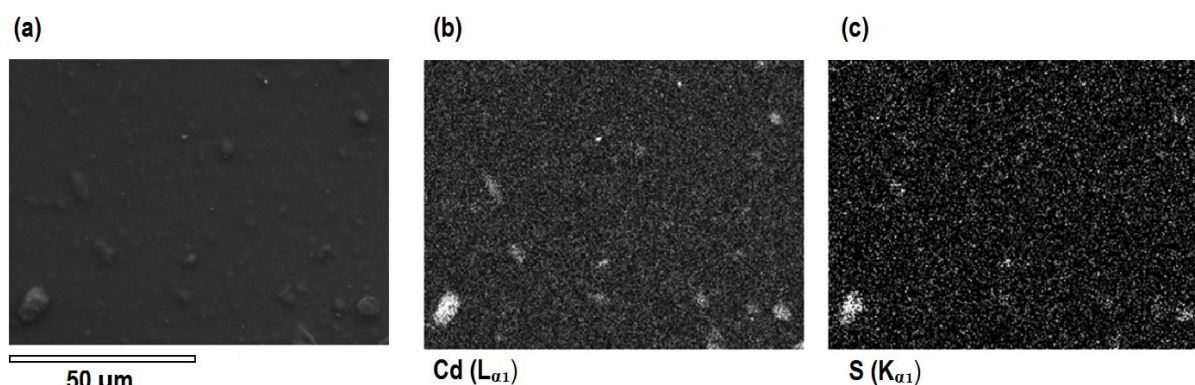


Figure 5-5 : Cliché MEB (a) de la couche mince de PMMA estimée à 10% en masse de NC de CdS et les cartographies EDX respectives (b) de l'élément Cd et (c) de l'élément S.

A ce stade, un traitement quantitatif n'a pu être réalisé car ce type d'analyse requiert idéalement un échantillon parfaitement poli et homogène à la fois en profondeur et en surface. En outre, une analyse chimique rigoureuse nécessite l'utilisation de témoins de teneurs connues en cadmium et en soufre, dont nous ne disposons pas. Néanmoins cette étude révèle bien la présence d'objets contenant les constituants Cd et S.

5.2.2. Microscopie électronique à transmission en haute résolution (METHR) – Présence des nanoparticules

Les films minces obtenus par spin coating sont analysés en METHR afin de vérifier que les éléments Cd et S détectés par MEB/EDX dans la matrice de PMMA correspondent bien à la présence des nanoparticules. De plus, la diffraction des électrons permet de savoir si leur intégrité de NC a été préservée.

5.2.2.1. Dispositif expérimental

Un partenariat avec l'Institut Matériaux Microélectronique Nanoscience de Provence (IM2NP UMR CNRS°7334) de l'Université du Sud (Toulon) a permis d'analyser nos couches minces par METHR. L'équipement utilisé est un microscope Tecnai avec une source à émission de champ opérant à 200 kV (filament LaB₆).

Le traitement statistique des images a été fait manuellement par mesure du diamètre de 100 particules isolées. Un lissage de ces mesures par distribution normale de type gaussienne permet d'obtenir la taille moyenne et la distribution de taille des NC.

L'analyse des clichés de diffraction électronique permet d'extraire les distances interréticulaires d_{hkl} des NC. En effet, dans le cas d'un échantillon cristallin, les interférences constructives des ondes diffusées par les atomes obéissent à la loi de Bragg :

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \approx 2d_{hkl} \theta \quad (5.1)$$

Les faisceaux ainsi diffractés forment des anneaux de diffraction (Figure 5-6) dont le rayon R_{hkl} est donné par :

$$R_{hkl} = L \tan 2\theta \approx 2L\theta \quad (5.2)$$

où L est la longueur de caméra choisie sur le microscope. Ainsi, la mesure du rayon des anneaux de diffraction R_{hkl} est directement liée aux distances interréticulaires d_{hkl} par la relation :

$$R_{hkl} \cdot d_{hkl} = L\lambda = \text{constante} \quad (5.3)$$

$L\lambda$ est une constante qui ne dépend que du microscope et non de l'échantillon.

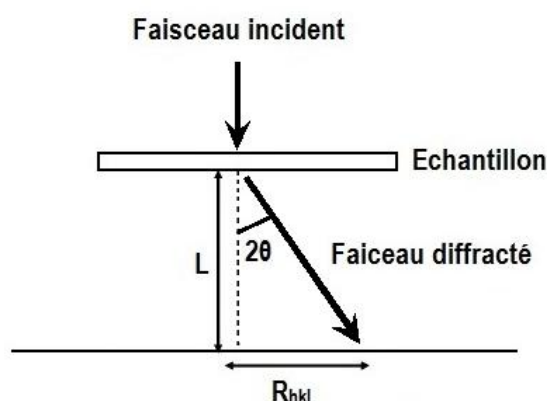


Figure 5-6 : Représentation schématique d'un faisceau d'électrons diffracté par l'échantillon.

5.2.2.2. Résultats

La Figure 5-7 présente (a) un cliché METHR d'une couche mince de PMMA contenant des NC de CdS ($m_{CdS}/m_{PMMA} \sim 10\%$) obtenus par voie micro-ondes à 200°C , ainsi que (b) l'histogramme de distribution de taille correspondant. Les NC de CdS semblent avoir conservé leur intégrité de NP lors du passage de la dispersion à la couche mince. Toutefois, une analyse statistique sur la taille de 100 nanoparticules montre une légère diminution de leur taille moyenne après dépôt en couche mince : de $4,7 \pm 0,6$ à $4,5 \pm 0,5$ nm. Il est possible que la diminution de taille observée soit due à l'utilisation prolongée (1h) des ultrasons pour disperser les NC dans le PMMA avant le dépôt en couche mince ou à une interaction entre le polymère et la surface des NP de CdS.

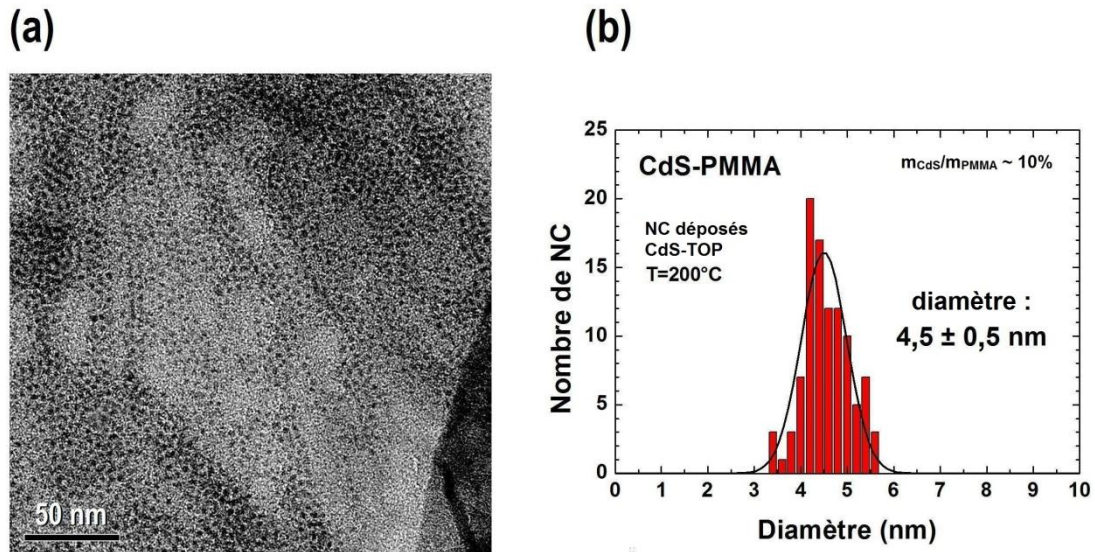


Figure 5-7 : Cliché METHR (a) et histogramme de distribution de taille (b) pour la couche mince de PMMA estimée à 10% en masse de NC de CdS-TOP synthétisés par voie micro-ondes à 200°C.

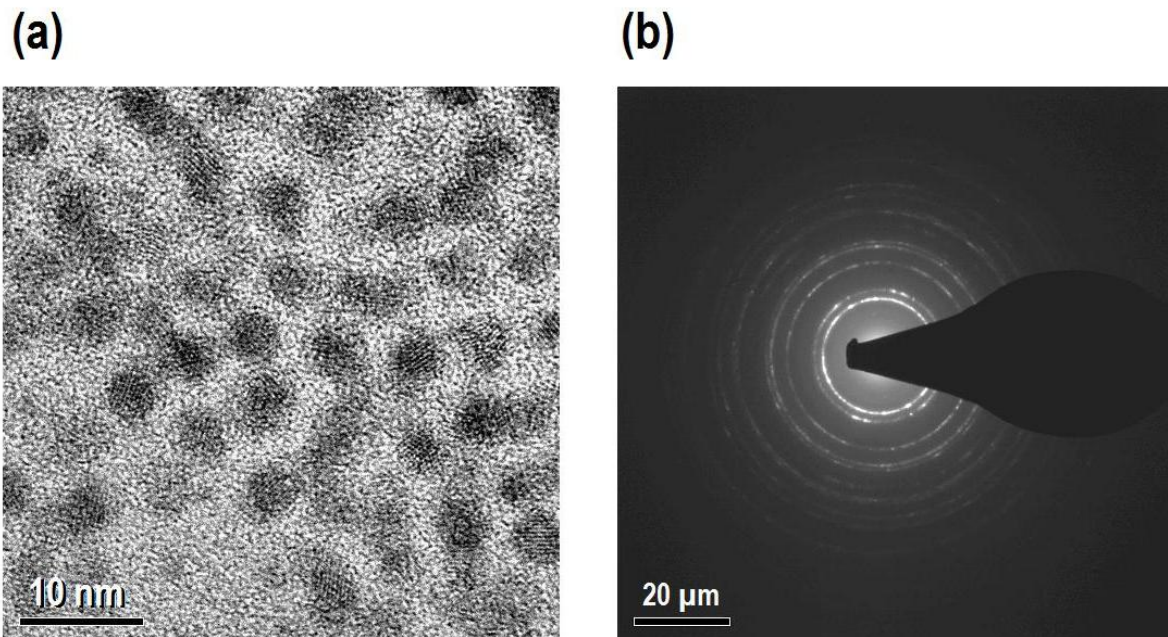


Figure 5-8 : Cliché METHR (a) et cliché de diffraction électronique (b) de la couche mince de PMMA estimée à 10% en masse de NC de CdS-TOP synthétisés par voie micro-ondes à 200°C.

Malgré l'utilisation de la haute résolution, les clichés obtenus (Figure 5-8 a) ne permettent pas d'identifier directement la structure cristalline des nanoparticules incluses dans la matrice de PMMA. Toutefois, l'analyse du cliché de diffraction électronique (Figure 5-8 b) a permis l'extraction des quatre premières distances interréticulaires. Ces données sont reportées dans le Tableau 5-2 et comparées à celles obtenues par DRX avant dépôt.

Indices de Miller (hkl)	Distances interréticulaires d_{hkl} (nm)		
	Fiche CdS ZB ¹⁶³	DRX NC avant dépôt	METHR NC couches minces
(111)	0,3359	0,3382	-
(220)	0,2057	0,2047	0,199
(311)	0,1754	0,1772	0,172
(331)	0,1335	0,1323	0,121
(422)	0,1188	0,1190	-
(511) ou (333)	0,1120	0,1130	0,104

Tableau 5-2 : Distances interréticulaires obtenues d'après la fiche (hawleyite CdS)¹⁶³, déduites des diffractogrammes de rayons X avant dépôt en couches minces et des mesures METHR après dépôt en couches minces.

La comparaison entre les distances réticulaires obtenues en METHR, celles déduites des diffractogrammes X avant dépôt et celles de référence¹⁰³ permettent d'affirmer que les nanoparticules de CdS présentes dans le polymère sont de structure cristalline ZB. L'intégrité des nanoparticules de CdS ainsi que leur cristallinité ont donc été préservées après inclusion dans le PMMA et dépôt en couche mince.

5.3. Analyse des couches minces par spectrométrie optique

Le protocole de dépôt mis en place a permis de réaliser des couches minces de PMMA contenant effectivement des NC de CdS. Ces derniers ont une taille sensiblement identique à celle avant dépôt et ont conservé leur structure cristalline ZB. Le paragraphe qui suit a pour but de comparer les réponses optiques de ces films à celles des dispersions de NC avant dépôt.

5.3.1. Absorption et photoluminescence

Les mesures d'absorption et de PL des couches minces ont été réalisées sur le dispositif expérimental décrit précédemment au chapitre 3 (§ 3.4.3). Pour la spectrométrie d'absorption, les films minces ont été déposés sur verre afin d'assurer la transmission de la lumière au travers de l'échantillon. Pour la spectrométrie d'émission, les mesures de PL ont été réalisées sur des couches minces déposées également sur verre mais aussi sur Si.

La Figure 5-9 présente les spectres d'absorption (a) et de PL (b), à température ambiante, des films minces de CdS-PMMA déposés sur verre et sur Si ainsi que, pour comparaison, ceux obtenus sur les mêmes NC de CdS dispersés en solution avant le dépôt en couche mince.

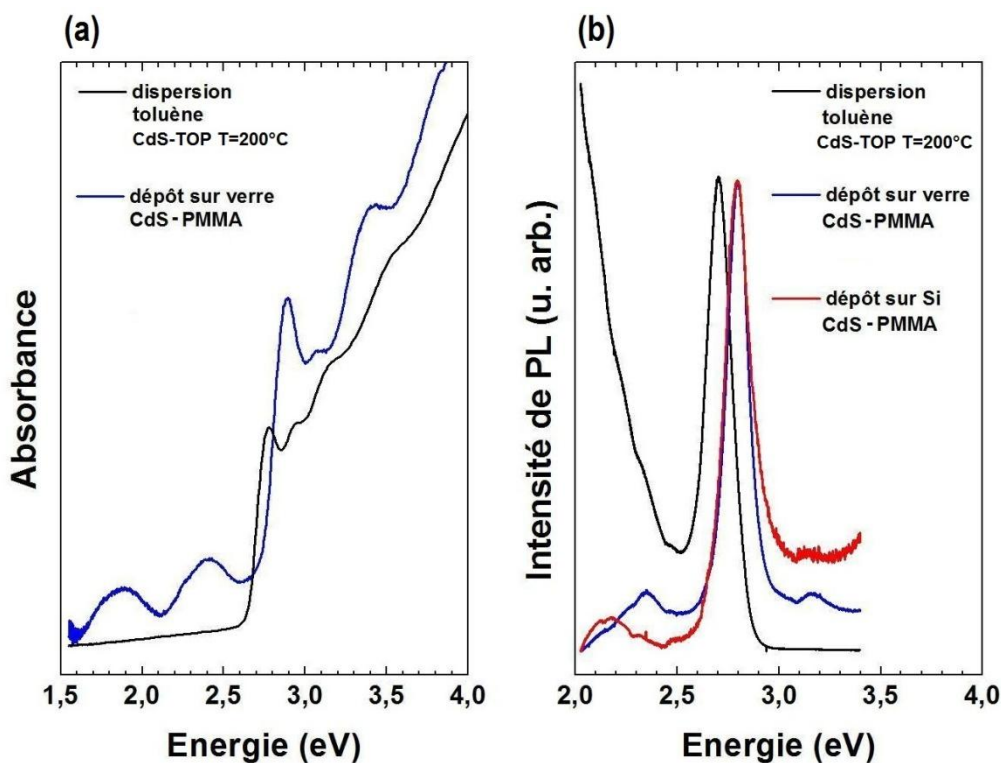


Figure 5-9 : Spectres d'absorption (a) et de PL (b), à température ambiante, des films minces de CdS-PMMA déposés sur verre (courbe bleue) et sur Si (courbe rouge) et des NC de CdS dispersés en solution avant leur utilisation pour le dépôt en couche mince (courbe noire).

La réponse optique des couches minces est très proche de celle des NC en solution : la transition excitonique fondamentale ($n=1$) est présente sur le spectre d'absorption de la couche mince (Figure 5-9 a). Sa position énergétique bien au-delà du gap du CdS massif témoigne des effets de confinement quantique et les premières transitions impliquant les niveaux de confinement supérieurs ($n>1$) sont résolues. Notons que la principale différence entre la nanodispersion et la couche mince réside dans la position des maxima d'absorption : 2,82 et 2,89 eV, respectivement. Ce glissement vers les hautes énergies est probablement dû à la légère diminution de taille observée en METHR (§ 5.2.2.2) mais il peut également être attribué au confinement diélectrique induit par la matrice polymère entourant les NC¹⁶⁴. De même, les spectres de PL des films minces (Figure 5-9 b) sont semblables à ceux obtenus sur les nanodispersions : ils sont nettement dominés par la bande de recombinaison excitonique située à 2,80 eV pour la couche mince et 2,70 eV pour la

nanodispersion. Cet échantillon présentait une bande d'émission à basse énergie très intense avant dépôt. En revanche, après dépôt, son intensité est considérablement réduite. Dans la mesure où cette bande à basse énergie est influencée par la fonctionnalisation (§ 4.3.3.3), il est probable que la variation d'intensité observée résulte d'une modification de la fonctionnalisation des NC lors du dépôt en couche mince : l'agitation prolongée du mélange CdS/PMMA/toluène et l'échauffement provoqué par la sonication sont probablement à l'origine d'un échange des ligands TOP avec le PMMA. En plus d'être inclus dans la matrice de PMMA, les NC subiraient un changement de fonctionnalisation affectant leurs propriétés optiques d'émission.

Les NC ainsi déposés en couche mince conservent donc leur réponse optique initialement mise en évidence et indispensable dans les applications à l'optoélectronique. En outre, une amélioration s'entrevoit au niveau de la réduction d'émission à basse énergie par le jeu de la fonctionnalisation concomitante à l'inclusion en matrice PMMA.

Notons également que ces résultats de spectrométrie optique couplés aux mesures de METHR sur les NC inclus dans la matrice de PMMA concordent avec la correspondance empirique taille/énergie proposée par W. W. Yu et coll.¹⁴⁶ (§ 4.2.3) et avec les résultats de calcul de l'énergie de transition fondamentale (équation (1.14) ; § 4.2.4.1).

Un approfondissement des propriétés optiques de la couche mince peut à présent s'entreprendre en ellipsométrie spectroscopique dans le but de suivre son évolution consécutive à l'inclusion des NC.

5.3.2. Ellipsométrie spectroscopique

5.3.2.1. Principe de l'ellipsométrie

L'ellipsométrie permet d'accéder à l'indice de réfraction n et au coefficient d'extinction k du matériau étudié ainsi qu'à l'épaisseur de la couche. C'est une technique de caractérisation optique basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation d'une lumière initialement polarisée linéairement, après réflexion en incidence oblique, sur la surface de l'échantillon à analyser¹⁶⁵⁻¹⁶⁷. Cette réflexion

induit un déphasage des composantes du vecteur champ électrique ce qui entraîne un nouvel état de polarisation elliptique. La Figure 5-10 représente l'évolution des composantes parallèle et perpendiculaire du vecteur champ électrique incident (E_{ip} et E_{is} , respectivement) et du vecteur champ électrique réfléchi (E_{rp} et E_{rs} , respectivement) à la surface de l'échantillon.

L'ellipsométrie mesure deux angles Ψ et Δ (en degrés) caractérisant le changement d'état de polarisation après réflexion sur un échantillon. Ceux-ci sont liés par l'équation fondamentale de l'ellipsométrie, aussi connue sous le nom d'équation de Drude, au rapport $\tilde{\rho}$ des deux coefficients de Fresnel complexes parallèle et perpendiculaire (\tilde{r}_p et \tilde{r}_s , respectivement) évalués par l'ellipsomètre :

$$\tilde{\rho} = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (5.4)$$

où Ψ et Δ sont les angles ellipsométriques déduits directement de la variation de polarisation entre les ondes incidente et réfléchie. Les coefficients de Fresnel complexes \tilde{r}_p et \tilde{r}_s sont obtenus en écrivant les conditions de continuité aux interfaces des composantes tangentielles des champs électriques incident et réfléchi.

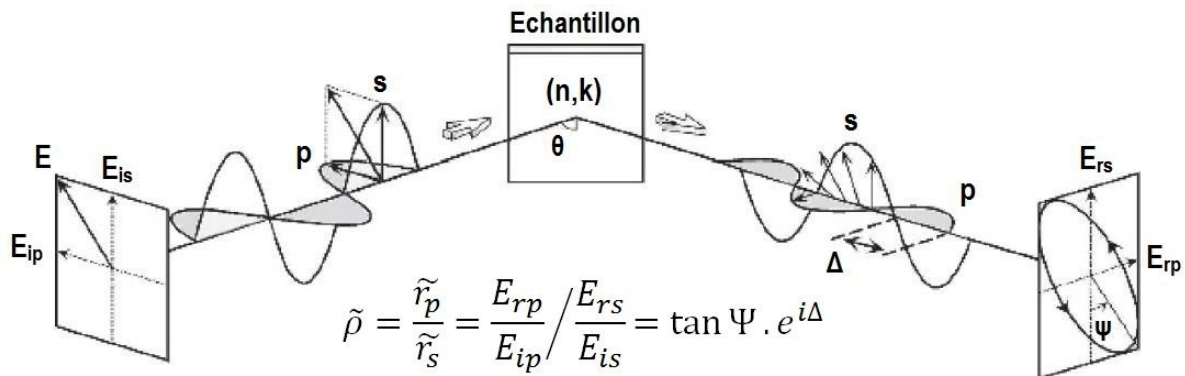


Figure 5-10 : Plan d'incidence et composantes parallèle et perpendiculaire de la lumière incidente et réfléchie à la surface de l'échantillon, d'après H. Fujiwara¹⁶⁶.

Les grandeurs physiques recherchées, à savoir l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k de la couche ainsi que son épaisseur e , sont déterminées par ajustement en comparant les deux paramètres ellipsométriques mesurés à ceux calculés sur la base du système de réflexions multiples illustré Figure 5-11¹⁶⁸. En effet, notre échantillon peut être représenté par un film mince transparent ($k=0$) d'épaisseur e et d'indice de réfraction n contenu entre un milieu ambiant et un substrat. Un rayon incident est partiellement réfléchi et transmis à chaque interface entre ces différents milieux et donne naissance à une infinité de rayons émergents. L'amplitude complexe de l'onde émergente contenant implicitement les informations

recherchées s'obtient alors en ajoutant l'amplitude de chacun de ces rayons¹⁶⁷ selon la formule d'Airy¹⁶⁹ pour les couches minces.

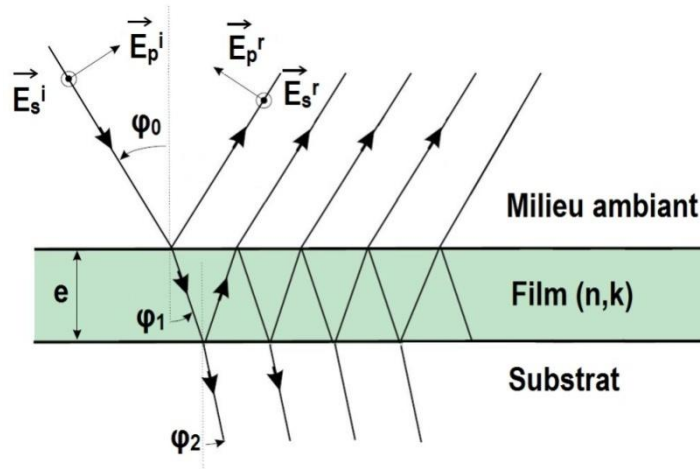


Figure 5-11 : Réflexion de la lumière polarisée sur un film mince déposé sur substrat¹⁶⁸.

L'exploitation des mesures ellipsométriques consiste alors à remonter aux caractéristiques de l'échantillon en ajustant les paramètres du modèle théorique jusqu'à minimiser l'écart entre les points de mesure et les points simulés selon l'algorithme de Levenberg-Marquardt¹⁷⁰. Cet écart est représenté par la fonction χ^2 (appelée parfois critère de qualité) définie par :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N ([\tan \Psi_i^e - \tan \Psi_i^c]^2 + [\cos \Delta_i^e - \cos \Delta_i^c]^2) \quad (5.5)$$

où N est le nombre de points mesurés. Les indices e et c indiquent respectivement les valeurs expérimentales et calculées. Notons ici que l'écart quadratique est calculé en utilisant les paramètres $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$ car ce sont ces paramètres qui résultent de la mesure par l'ellipsomètre à polariseur tournant.

5.3.2.2. Dispositif expérimental

Le dispositif utilisé est un ellipsomètre spectroscopique à polariseur tournant à trois éléments PRPSE (Polarizer Rotating Polarizer Spectroscopic Ellipsometer) développé au sein du LCP-A2MC. Avec cet ellipsomètre, la modulation de polarisation s'effectue à l'aide de la rotation d'un polariseur. Le schéma de principe d'un tel ellipsomètre est donné sur la Figure 5-12 et comprend¹⁷¹ :

- une source de lumière qui est une lampe à arc Xénon haute pression de 75 W (de faible puissance mais de très forte luminance) de polarisation résiduelle très faible ;

- un premier polariseur fixe ayant pour rôle d'imposer une polarisation linéaire au faisceau incident et d'éliminer ainsi l'influence de toute polarisation résiduelle issue de la source ;
- un deuxième polariseur tournant à la vitesse de rotation de 10 tours par seconde et dont la rotation permet de moduler le signal lumineux ;
- un troisième polariseur (analyseur) qui analyse l'état de polarisation du faisceau réfléchi par l'échantillon ;
- le système de détection situé à la sortie de l'analyseur et vers lequel est dirigé le faisceau lumineux par une fibre optique ; il comprend un double monochromateur, composé d'un réseau et d'un prisme, suivi d'un photomultiplicateur ; un système électronique assure le comptage et la commande des différents moteurs. Le photomultiplicateur, utilisé comme compteur de photons, fonctionne de l'ultraviolet jusqu'au proche infrarouge.

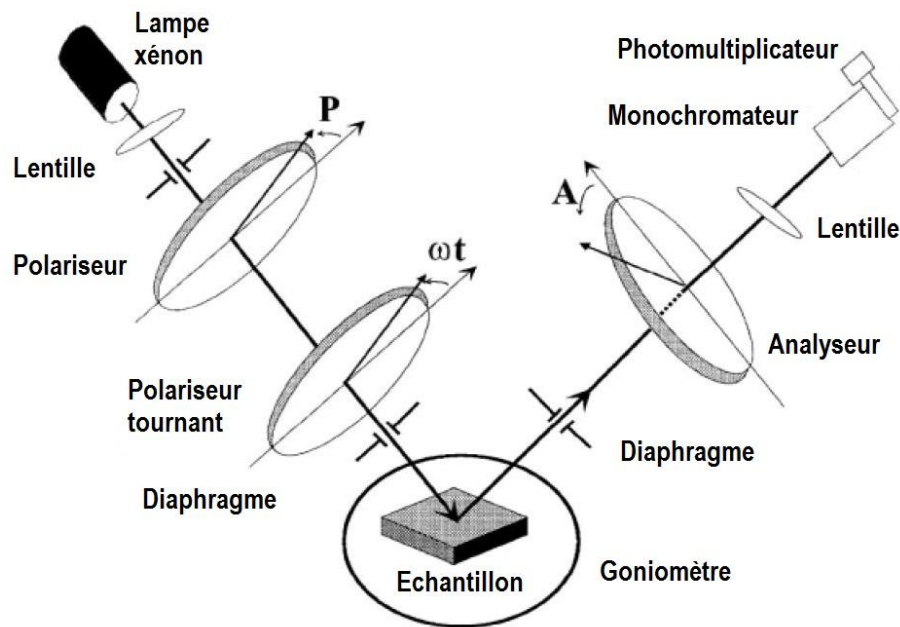


Figure 5-12 : Schéma représentant les principaux éléments composant l'ellipsomètre PRPSE d'après A. En Naciri et coll.¹⁷¹.

5.3.2.3. Résultats

a. Couche mince de PMMA

Avant de caractériser par ellipsométrie les couches minces de PMMA contenant les NC, il est nécessaire au préalable d'étudier les propriétés optiques du matériau hôte. Des couches minces de PMMA sans les NC ont donc été déposées sur

5.3. Analyse des couches minces par spectrométrie optique

un substrat de Si puis analysées en ellipsométrie pour extraire notamment l'indice de réfraction du PMMA et l'épaisseur du film mince déposé.

La Figure 5-13 présente les données ellipsométriques expérimentales pour une couche mince de PMMA, obtenue par spin coating sur Si à partir de la solution à 5% wt, ainsi que les valeurs calculées (lignes continues). Ces résultats sont caractéristiques d'un film mince transparent sur substrat de Si. On peut parfaitement le modéliser par une couche mince d'épaisseur e obéissant à une loi de Cauchy.

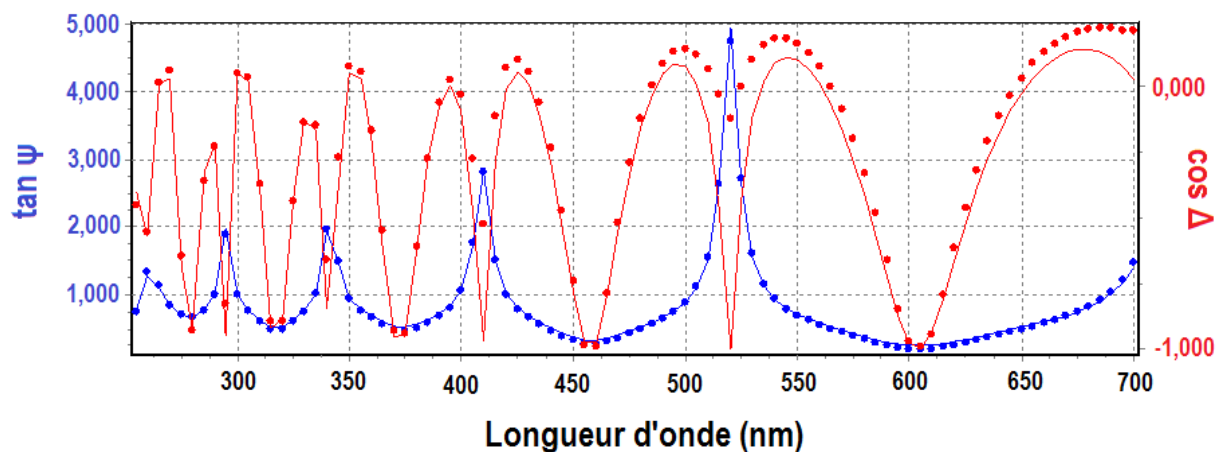


Figure 5-13 : Données ellipsométriques expérimentales (points) et calculées (lignes continues) pour une couche mince de PMMA déposée sur Si.

L'accord entre les données expérimentales et calculées est excellent. Cet accord permet d'extraire l'indice de réfraction de la couche mince de PMMA (Figure 5-14) ainsi que son épaisseur estimée à 783 nm.

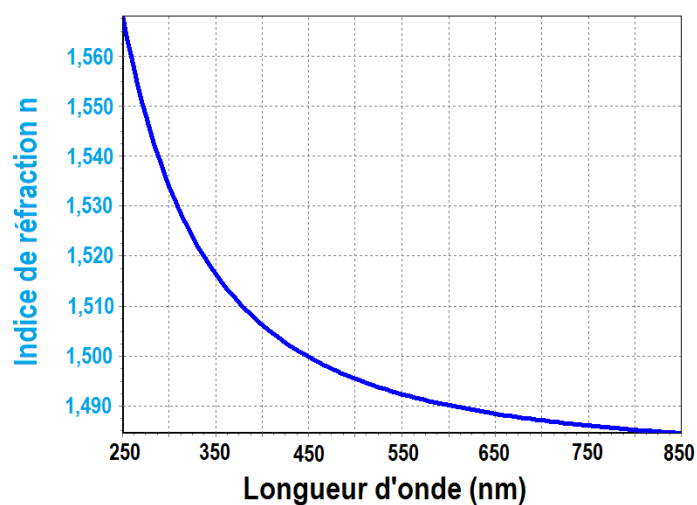


Figure 5-14 : Indice de réfraction de la couche mince de PMMA obtenue par spin coating à partir de la solution à 5% wt.

b. Couche mince de PMMA contenant des NC de CdS

La Figure 5-15 présente la comparaison entre les données ellipsométriques expérimentales pour une couche mince de PMMA exempte de NC de CdS (a) et pour une couche mince de PMMA contenant des NC de CdS (b). Les réponses ellipsométriques sont très différentes ; la présence des NC de CdS dans le film mince modifie donc sensiblement ses propriétés optiques. Toutefois, alors que dans le cas de la couche mince de PMMA seule, il a été possible d'extraire l'indice de réfraction et l'épaisseur du film, dans le cas de la couche mince contenant des NC de CdS, différentes tentatives d'application de la même méthode d'analyse n'ont pas permis d'obtenir des résultats concluants. Il sera donc nécessaire d'approfondir cette étude ellipsométrique des couches minces de PMMA contenant des NC.

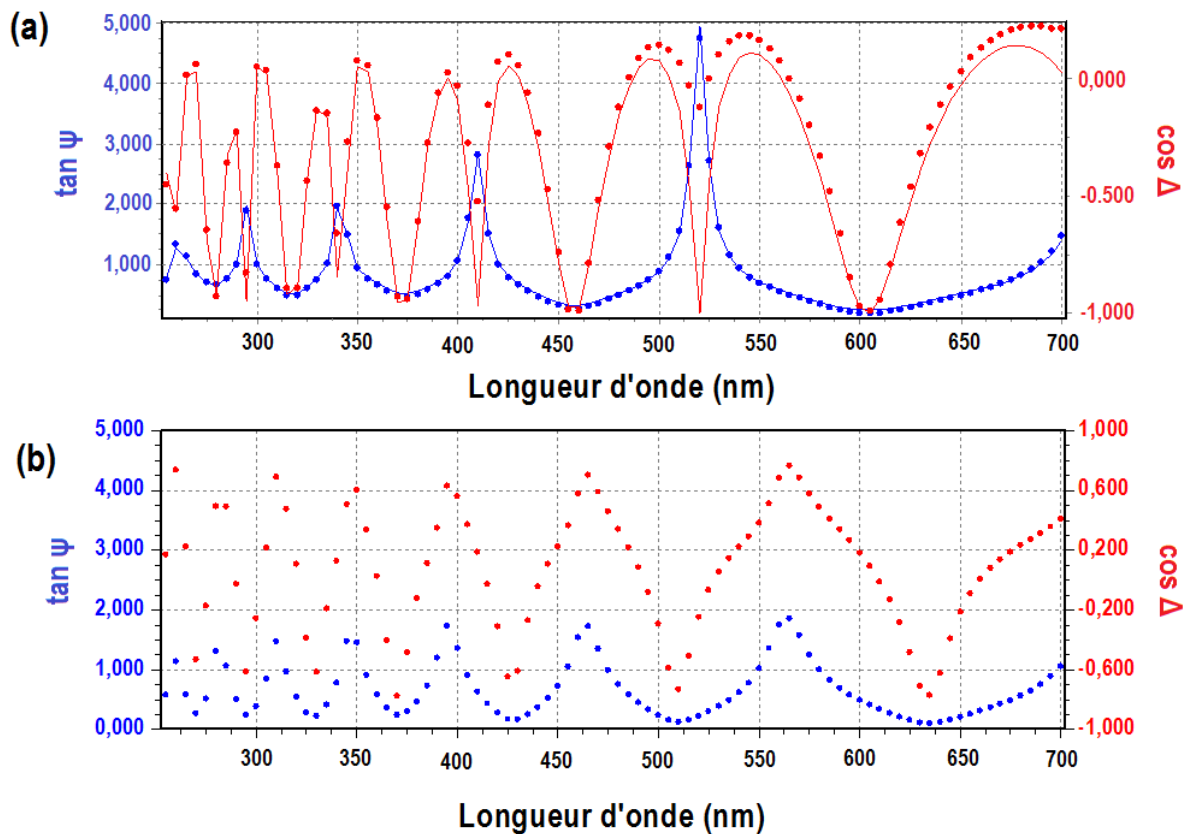


Figure 5-15 : Données ellipsométriques expérimentales pour une couche mince de PMMA exempte de NC de CdS (a) et pour une couche mince de PMMA contenant des NC de CdS (b).

Chapitre 6

6. Conclusion et perspectives

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont consisté à étendre au CdS les protocoles d'élaboration et de caractérisation établis antérieurement sur les NC de CdSe, ouvrant ainsi la perspective d'applications optoélectroniques au domaine bleu-proche UV. De plus, une voie de synthèse utilisant l'activation des réactifs par micro-ondes, a été mise en œuvre. Elle permet un gain de temps remarquable et l'ensemble des résultats de caractérisation par techniques conjointes suggère une qualité cristalline et optique accrue. Enfin, dans la perspective d'applications potentielles aux dispositifs optoélectroniques, une technique de dépôt par spin-coating des NC en couche mince dans une matrice polymère a été mise en place.

Concernant l'élaboration de NC de CdS, deux voies de synthèse ont été étudiées. La première dite « par source unique de précurseur » consiste (i) à synthétiser des précurseurs « carbone-métal » de type thiophénolate de cadmium par voie sol-gel puis (ii) à faire croître le NC par décomposition de ces précurseur à haute température en utilisant un profil de chauffage par paliers. Le protocole de synthèse des précurseurs a été validé par le contrôle de leur composition et de leur stabilité par SM avec ionisation par ESI couplée à la détection par FTICR. La seconde méthode de synthèse dite « par voie micro-ondes » repose sur l'effet d'excitation sélective des précurseurs de NC, notamment le sulfure de trioctylphosphine (TOPS). Ces deux techniques permettent la réalisation rapide (~2h et quelques minutes, respectivement) et reproductible de NC de petites tailles avec une bonne maîtrise du diamètre moyen.

Différentes techniques d'analyse physiques et physico-chimiques ont été mises en œuvre pour la caractérisation des NC de CdS et leur usage a été mis au point sous forme de protocole de caractérisations conjointes. La SM à ionisation MALDI couplée à un détecteur à TOF a permis d'obtenir une estimation du diamètre moyen et de la dispersion de taille des NC de CdS par le biais de la mesure du « poids moléculaire » du composé ionisé et d'un modèle de sphère équivalente en taille. La détermination de leurs diamètres (2,8 - 5,2 nm) et de leurs distributions de taille (11 - 18 %) par MET confirme les estimations obtenues en SM. De plus, la MET couplée à la SM a étendu l'étude géométrique des NC au niveau de leur forme (sphérique ou ellipsoïdale). La DRX a permis la vérification de leur nature cristalline et la détermination de leur structure, de type würtzite (source unique de précurseur) ou zinc blende (voie micro-ondes). Enfin, la spectrométrie optique à température ambiante a mis en évidence l'évolution des propriétés d'absorption et de PL des NC en fonction de leur taille sous l'effet du confinement quantique. Les résultats obtenus par l'ensemble de ces techniques conjointes s'inscrivent convenablement dans la correspondance empirique énergie excitonique – taille du NC issue d'une compilation des résultats antérieurs. Notons que l'ensemble des résultats semble indiquer une meilleure qualité cristalline et optique des NC obtenus par voie micro-onde ainsi qu'une meilleure stabilité. Toutefois, cette méthode de synthèse ne permet pas d'obtenir des NC de taille inférieure à ~ 3,5 nm. A ce titre, la synthèse par source unique de précurseur est complémentaire à celle par voie micro-ondes pour les NC de plus petites tailles.

Dans le but d'obtenir des résultats applicables à l'ingénierie des dispositifs optoélectroniques, nous avons procédé à l'élaboration et à la caractérisation de couches minces nanostructurées à partir des NC obtenus par voie micro-ondes. La solubilité des NC dans le toluène nous a permis d'envisager et de réaliser le dépôt par spin coating de films minces constitués d'une matrice transparente de PMMA contenant les NC de CdS. Le protocole de caractérisations conjointes étendu à des techniques telles que la MEB couplée à l'analyse chimique EDX et la METHR a montré que même après dépôt, et dans un environnement chimique différent, les NC ont préservé leur intégrité ainsi que leurs propriétés optiques découlant du confinement quantique.

Ces différentes études sur les NC en solutions ou en film minces ont révélé une dispersion de taille sensiblement supérieure aux meilleures valeurs publiées. Il y a

donc lieu d'affiner les protocoles de croissance, par exemple avec l'introduction de périodes de recuit et, dans le cas de NC de plus petites tailles, pour lesquels la synthèse par source unique de précurseurs semble mieux adaptée, avec une optimisation du profil de température par paliers. Des études systématiques de cinétique de réaction devront être menées afin de quantifier l'énergie d'activation exacte à apporter pour la croissance.

La confrontation des résultats de spectrométrie optique à ceux obtenus par le calcul dans le cadre du modèle à deux bandes indépendantes est en accord avec les mesures de PL. Cette situation surprenante, dans laquelle l'énergie de transition excitonique calculée correspond à celle d'émission et non à celle d'absorption ne peut s'expliquer que dans le cadre d'un modèle multibande. La transition observée en PL correspondrait véritablement à la transition fondamentale : la thermalisation des porteurs de charge conduirait à un état excitonique optiquement interdit qui ne peut entrer en résonance dans un spectre d'absorption (« dark exciton ») mais qui peut se recombiner avec assistance d'excitations élémentaires annexes telle que des phonons. Ce serait alors la transition permise à énergie immédiatement supérieure qui est impliquée dans le premier pic du spectre d'absorption (« bright exciton »). Ainsi, le protocole de caractérisation par techniques conjointes devra être affiné par le développement d'une spectrométrie optique sélective telle que la PLE ou le FLN, permettant de s'affranchir de la dispersion de taille, ce qui conduira à la résolution de la structure excitonique fine et à la mesure du Stokes shift résonant. Cette étude devra s'envisager conjointement à une analyse en modèle multibande pour déboucher sur des résultats quantitatifs directement comparables à ceux de la littérature. Cette démarche apportera un degré de précision significatif dans les critères de qualité optique.

Par ailleurs, la fonctionnalisation semble jouer un rôle prépondérant dans la détection des NC en spectrométrie de masse. Il conviendra d'étudier l'influence des ligands sur la réponse des spectres de masse en ionisation/désorption laser assistée ou non par matrice (LDI-MALDI). Du point de vue optique, l'étude de l'influence des ligands est primordiale en termes d'états de surface dans la mesure où ces derniers influent sur les propriétés optiques des NC en couches minces.

En outre, des études de vieillissement sur les films minces sont également à prévoir car, la matrice de PMMA étant poreuse, de l'oxygène peut pénétrer dans le film mince et atteindre les NC.

Enfin, il sera nécessaire de poursuivre les recherches de modélisation des couches minces afin d'extraire leurs grandeurs optiques fondamentales à partir des mesures d'ellipsométrie spectroscopique.

Liste des publications et communications

Publications

- **M. Fregnaux**, S. Dalmaso, P. Durand, Y. Zhang, J.-J. Gaumet, J.-P. Laurenti, *Fast grown small CdS quantum dots: single source precursor methodology versus microwave synthetic route*, Langmuir, **2012**, soumis.
- **M. Fregnaux**, S. Dalmaso, J.-J. Gaumet, J.-P. Laurenti, *Size and quality control of fast grown CdS quantum dots*, Physica Status Solidi (c), **2012**, 9, 1764-1767.
- **M. Fregnaux**, S. Dalmaso, J.-J. Gaumet, J.-P. Laurenti, *Stability of fast elaborated small CdS quantum dots*, MRS Proceedings, **2011**, 1286, Symposium E, e08-36.
- **M. Fregnaux**, D. Arl, S. Dalmaso, J.-J. Gaumet, J.-P. Laurenti, *Physical and chemical analyses on single-source precursor-grown CdS semiconductor nanomaterials*, Journal of Physical Chemistry. C, **2010**, 114, 17318-17323.
- S. Dalmaso, D. Arl, **M. Fregnaux**, J.-J. Gaumet, Y. Zhang, J.-P. Laurenti, *Physical and chemical cross analyses of II-VI semiconductor nanomaterials*, Physica Status Solidi (c), **2010**, 7, 1513-1516.

Communications orales - séminaires

- **M. Fregnaux**, S. Dalmaso, J.-J. Gaumet, J.-P. Laurenti
« Soft ionization mass spectrometry: a complementary analysis technique in quantum dot metrology »
PAMO-JSM 2012, Metz 3-6 juillet 2012.

- **M. Fregnaud**, « Physical and chemical cross analyses of CdS quantum dots »
Séminaire invité
Université de Technologie de Troyes (UTT), 4 mai 2012.
- **M. Fregnaud**, **J.-J. Gaumet**, S. Dalmaso, J.-P. Laurenti and R. Schneider
« Mass Spectrometry Techniques in the Context of Nanometrology »
NANOSMAT-2012, Tampa (USA) 27-30 mars 2012.
- **M. Fregnaud**, S. Dalmaso, J.-J. Gaumet and J.-P. Laurenti
« Size and quality control of fast grown CdS quantum dots »
15th International Conference on II-VI Compounds, Mayan Riviera (Mexique)
21-26 août 2011.
- **M. Fregnaud**, S. Dalmaso, J.-J. Gaumet and J.-P. Laurenti
« Controlling the quality of fast grown CdS quantum dots »
NANOSMAT-2010, Reims 19-21 octobre 2010.

Communications par affiches

- **M. Fregnaud**, **J.-J. Gaumet**, S. Dalmaso, J.-P. Laurent and R. Schneider,
« Low Ionization Mass Spectrometry: A Complementary Tool in Nanomaterial
Expertises ».
NANOSMAT-2012, Tampa (USA) 27-30 mars 2012.
- **M. Fregnaud**, **J.-J. Gaumet**, S. Dalmaso, and J.-P. Laurenti,
«Low Ionization Mass Spectrometry: A Complementary Tool in Nanomaterial
Expertises ».
38th FACSS Conference (Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy
Societies), Reno (USA), 3-7 octobre 2011.
- **M. Fregnaud**, S. Dalmaso, J.-J. Gaumet, J.-P. Laurenti
« Quality and stability of fast elaborated CdS quantum dots »
Material Research Society (MRS) Fall Meeting, Boston (USA), 29 novembre-
3 décembre 2010.
- **M. Fregnaud**, D. Arl, S. Dalmaso, J.-J. Gaumet, J.-P. Laurenti
« Cross disciplinary study of CdS quantum dots »
1ères Rencontres Chemstart'up : Enjeux et Compétitivité des Nanomatériaux,
Pau 18-19 mai 2010.

Communications avec résumés étendus

- **M. Fregnaud, J.-J. Gaumet, S. Dalmasso, J.-P. Laurenti**
« Mass spectrometry as a means for analyzing II-VI quantum dots»
INRS Occupational Health Research Conference 2011: Risks associated to
Nanoparticles and Nanomaterials, Nancy 5-7 avril 2011.

Références bibliographiques

- (1) Hullmann, A.; Meyer, M. *Scientometrics* 2003, 58, 507.
- (2) Reed, M. A.; Randall, J. N.; Aggarwal, R. J.; Matyi, R. J.; Moore, T. M.; Wetsel, A. E. *Physical Review Letters* 1988, 60, 535.
- (3) Bawendi, M. G.; Steigerwald, M. L.; Brus, L. E. *Annual Review of Physical Chemistry* 1990, 41, 477.
- (4) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *Journal of the American Chemical Society* 1993, 115, 8706.
- (5) Ekimov, A. I.; Hache, F.; Schanne-Klein, M. C.; Ricard, D.; Flytzanis, C.; Kudryavtsev, I. A.; Yazeva, T. V.; Rodina, A. V.; Efros, A. L. *Journal of the Optical Society of America B* 1993, 10, 100.
- (6) Vossmeier, T.; Katsikas, L.; Giersig, M.; Popovic, I. G.; Diesner, K.; Chemseddine, A.; Eychmueller, A.; Weller, H. *Journal of Physical Chemistry* 1994, 98, 7665.
- (7) Cumberland, S. L.; Hanif, K. M.; Javier, A.; Khitrov, G. A.; Strouse, G. F.; Woessner, S. M.; Yun, C. S. *Chemistry of Materials* 2002, 14, 1576.
- (8) Coe, S.; Woo, W. K.; Bawendi, M.; Bulovic, V. *Nature* 2002, 420, 800.
- (9) Yin, Y.; Alivisatos, A. P. *Nature* 2005, 437, 664.
- (10) Nozik, A. J. *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures* 2002, 14, 115.
- (11) Kamat, P. V. *Journal of Physical Chemistry C* 2008, 112, 18737.
- (12) Klimov, V. I.; Mikhailovsky, A. A.; Xu, S.; Malko, A.; Hollingsworth, J. A.; Leatherdale, C. A.; Eisler, H. J.; Bawendi, M. G. *Science* 2000, 290, 314.
- (13) Malko, A. V.; Mikhailovsky, A. A.; Petruska, M. A.; Hollingsworth, J. A.; Klimov, V. I. *Journal of Physical Chemistry B* 2004, 108, 5250.
- (14) Medintz, I. L.; Uyeda, H. T.; Goldman, E. R.; Mattoussi, H. *Nature Materials* 2005, 4, 435.
- (15) Dahan, M.; Levi, S.; Luccardini, C.; Rostaing, P.; Riveau, B.; Triller, A. *Science* 2003, 302, 442.

- (16) Kim, S.; Lim, Y. T.; Soltesz, E. G.; De Grand, A. M.; Lee, J.; Nakayama, A.; Parker, J. A.; Mihaljevic, T.; Laurence, R. G.; Dor, D. M.; Cohn, L. H.; Bawendi, M. G.; Frangioni, J. V. *Nature Biotechnology* 2004, *22*, 93.
- (17) Wallraff, G. M.; Hinsberg, W. D. *Chemical Reviews* 1999, *99*, 1801.
- (18) Petroff, P. *Epitaxial Growth and Electronic Structure of Self-Assembled Quantum Dots*; Springer Berlin / Heidelberg, 2003; Vol. 90; pp 1.
- (19) L. Brus. *The Journal of Physical Chemistry* 1986, *90*, 2555.
- (20) Alivisatos, A. P. *The Journal of Physical Chemistry* 1996, *100*, 13226.
- (21) Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. *Journal of Physical Chemistry* 1996, *100*, 468.
- (22) Alivisatos, A. P. *Science* 1996, *271*, 933.
- (23) Empedocles, S. A.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *Physical Review Letters* 1996, *77*, 3873.
- (24) Arl, D. *Elaboration et caractérisation physico-chimique de nanosemiconducteurs de type II-VI*. thèse de doctorat, Université Paul Verlaine, Metz, 2009.
- (25) Arl, D.; Dalmasso, S.; Bozzolo, N.; Zhang, Y.; Gaumet, J.-J.; Laurenti, J.-P. *Material Chemistry and Physics* 2010, *124*, 129.
- (26) Arl, D.; Aubriet, F.; Gaumet, J.-J. *Journal of Mass Spectrometry* 2009, *44*, 763.
- (27) Gerbec, J. A.; Magana, D.; Washington, A.; Strouse, G. F. *Journal of the American Chemical Society* 2005, *127*, 15791.
- (28) Washington, Aaron L.; Strouse, G. F. *Chemistry of Materials* 2009, *21*, 3586.
- (29) Kittel, C. *Physique de l'état solide*; Dunod Université, 5e édition, Bordas: Paris, 1983.
- (30) Mathieu, H. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*; 4e édition, Masson: Paris, 1998.
- (31) Fishman, G. *Semi-conducteurs: les bases de la théorie k.p*; Les éditions de l'Ecole Polytechnique, Ellipses: Palaiseau, 2010.
- (32) Kasap, S.; Capper, P.; Koughia, C. *Springer Handbook of Electronic And Photonic Materials*; Springer Science: New York, 2006.
- (33) Moore, D.; Wang, Z. L. *Journal of Materials Chemistry* 2006, *16*, 3898.
- (34) Yu, P. Y.; Cardona, M. *Fundamentals of Semiconductors: Physics And Materials Properties*; Springer, 2005.
- (35) Grundmann, M. *The Physics of Semiconductors: An Introduction Including Nanophysics and Applications*; Springer, 2010.
- (36) Hopfield, J. J.; Thomas, D. G. *Physical Review* 1961, *122*, 35.
- (37) Schooss, D.; Mews, A.; Eychmüller, A.; Weller, H. *Physical Review B* 1994, *49*, 17072.
- (38) Brus, L. E. *The Journal of Chemical Physics* 1983, *79*, 5566.

- (39) Willatzen, M.; Cardona, M.; Christensen, N. E. *Physical Review B* 1995, *51*, 17992.
- (40) Seiler, D. G.; Heiman, D.; Wherrett, B. S. *Physical Review B* 1983, *27*, 2355.
- (41) Lew Yan Voon, L. C.; Willatzen, M.; Cardona, M.; Christensen, N. E. *Physical Review B* 1996, *53*, 10703.
- (42) Kittel, C.; Fong, C. Y. *Quantum Theory of Solids*; Wiley, 1987.
- (43) Lévy, R.; Jonathan, J. M. *L'optique non linéaire et ses matériaux*; Société Française d'Optique, EDP Sciences, 2000.
- (44) Burstein, E.; Weisbuch, C.; Division, N. A. T. O. S. A. *Confined Electrons and Photons: New Physics and Applications*; Plenum Press, 1995.
- (45) Brus, L. E. *The Journal of Chemical Physics* 1984, *80*, 4403.
- (46) Efros, A. L.; Rosen, M.; Kuno, M.; Nirmal, M.; Norris, D. J.; Bawendi, M. *Physical Review B* 1996, *54*, 4843.
- (47) Kane, E. O. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1957, *1*, 249.
- (48) Luttinger, J. M.; Kohn, W. *Physical Review* 1955, *97*, 869.
- (49) Yu, Z. H.; Li, J. B.; O'Connor, D. B.; Wang, L. W.; Barbara, P. F. *Journal of Physical Chemistry B* 2003, *107*, 5670.
- (50) Ekimov, A. I.; Hache, F.; Schanne-Klein, M. C.; Ricard, D.; Flytzanis, C.; Kudryavtsev, I. A.; Yazeva, T. V.; Rodina, A. V.; Efros, A. L. *J. Opt. Soc. Am. B* 1993, *10*, 100.
- (51) Xia, J.-B.; Li, J. *Physical Review B* 1999, *60*, 11540 LP
- (52) Li, J.; Xia, J.-B. *Physical Review B* 2000, *61*, 15880.
- (53) Li, J.; Xia, J.-B. *Physical Review B* 2000, *62*, 12613.
- (54) Petroff, P. M.; Lorke, A.; Imamoglu, A. *Physics Today* 2001, *54*, 46.
- (55) Edelstein, A. S.; Cammarata, R. C. *Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications*; Institute of Physics Pub., 1998.
- (56) Lippens, P. E.; Lannoo, M. *Physical Review B* 1989, *39*, 10935 LP
- (57) Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. *Nano Letters* 2001, *1*, 207.
- (58) Dabbousi, B. O.; RodriguezViejo, J.; Mikulec, F. V.; Heine, J. R.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. *Journal of Physical Chemistry B* 1997, *101*, 9463.
- (59) Mattoussi, H.; Mauro, J. M.; Goldman, E. R.; Anderson, G. P.; Sundar, V. C.; Mikulec, F. V.; Bawendi, M. G. *Journal of the American Chemical Society* 2000, *122*, 12142.
- (60) Talapin, D. V.; Lee, J. S.; Kovalenko, M. V.; Shevchenko, E. V. *Chemical Reviews*, *110*, 389.
- (61) Peng, X. G.; Schlamp, M. C.; Kadavanich, A. V.; Alivisatos, A. P. *Journal of the American Chemical Society* 1997, *119*, 7019.

- (62) LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. *Journal of the American Chemical Society* 1950, *72*, 4847.
- (63) Peng, X.; Wickham, J.; Alivisatos, A. P. *Journal of the American Chemical Society* 1998, *120*, 5343.
- (64) Voorhees, P. W. The theory of Ostwald ripening. In *Journal of Statistical Physics*; Springer Netherlands, 1985; Vol. 38; pp 231.
- (65) Ostwald, W. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 1901, *37*, 385.
- (66) Rogach, A. L.; Talapin, D. V.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. *Advanced Functional Materials* 2002, *12*, 653.
- (67) Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. *Annual Review of Materials Science* 2000, *30*, 545.
- (68) Spanhel, L.; Haase, M.; Weller, H.; Henglein, A. *Journal of the American Chemical Society* 1987, *109*, 5649.
- (69) LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. *Journal of the American Chemical Society* 1950, *72*, 4847.
- (70) Rossetti, R.; Nakahara, S.; Brus, L. E. *The Journal of Chemical Physics* 1983, *79*, 1086.
- (71) Pileni, M. P. *The Journal of Physical Chemistry* 1993, *97*, 6961.
- (72) Ingert, D.; Pileni, M. P. *Advanced Functional Materials* 2001, *11*, 136.
- (73) Bawendi, M. G.; Carroll, P. J.; Wilson, W. L.; Brus, L. E. *The Journal of Chemical Physics* 1992, *96*, 946.
- (74) Tolbert, S. H.; Alivisatos, A. P. Size dependence of the solid-solid phase transition in CdSe nanocrystals. In *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*; Springer Berlin / Heidelberg, 1993; Vol. 26; pp 56.
- (75) Qu, L.; Peng, X. *Journal of the American Chemical Society* 2002, *124*, 2049.
- (76) de Mello Donega, C.; Hickey, S. G.; Wuister, S. F.; Vanmaekelbergh, D.; Meijerink, A. *The Journal of Physical Chemistry B* 2002, *107*, 489.
- (77) Peng, Z. A.; Peng, X. G. *Journal of the American Chemical Society* 2001, *123*, 183.
- (78) Qu, L. H.; Peng, Z. A.; Peng, X. G. *Nano Letters* 2001, *1*, 333.
- (79) Dance, I. G.; Choy, A.; Scudder, M. L. *Journal of the American Chemical Society* 1984, *106*, 6285.
- (80) Christou, G.; Hagen, K. S.; Holm, R. H. *Journal of the American Chemical Society* 1982, *104*, 1744.
- (81) Hagen, K. S.; Stephan, D. W.; Holm, R. H. *Inorganic Chemistry* 1982, *21*, 3928.
- (82) Hagen, K. S.; Watson, A. D.; Holm, R. H. *Journal of the American Chemical Society* 1983, *105*, 3905.
- (83) Watson, A. D.; Rao, C. P.; Dorfman, J. R.; Holm, R. H. *Inorganic Chemistry* 1985, *24*, 2820.

- (84) Jun, Y.-w.; Lee, S.-M.; Kang, N.-J.; Cheon, J. *Journal of the American Chemical Society* 2001, *123*, 5150.
- (85) Yu, W. W.; Peng, X. G. *Angewandte Chemie-International Edition* 2002, *41*, 2368.
- (86) Bullen, C. R.; Mulvaney, P. *Nano Letters* 2004, *4*, 2303.
- (87) Talapin, D. V.; Haubold, S.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. *The Journal of Physical Chemistry B* 2001, *105*, 2260.
- (88) Pradhan, N.; Efrima, S. *Journal of the American Chemical Society* 2003, *125*, 2050.
- (89) Cao, Y. C.; Wang, J. *Journal of the American Chemical Society* 2004, *126*, 14336.
- (90) Guzelian, A. A.; Katari, J. E. B.; Kadavanich, A. V.; Banin, U.; Hamad, K.; Juban, E.; Alivisatos, A. P.; Wolters, R. H.; Arnold, C. C.; Heath, J. R. *Journal of Physical Chemistry* 1996, *100*, 7212.
- (91) Heath, J. R.; Shiang, J. J. *Chemical Society Reviews* 1998, *27*, 65.
- (92) Gedye, R. N.; Wei, J. B. *Canadian Journal of Chemistry* 1998, *76*, 525.
- (93) Vaidhyanathan, B.; Rao, K. J. *Chemistry of Materials* 1997, *9*, 1196.
- (94) Zhu, J.; Palchik, O.; Chen, S.; Gedanken, A. *The Journal of Physical Chemistry B* 2000, *104*, 7344.
- (95) Washington, A. L.; Strouse, G. F. *Journal of the American Chemical Society* 2008, *130*, 8916.
- (96) Gaumet, J.-J.; Khitrov, G. A.; Strouse, G. F. *Nano Letters* 2002, *2*, 375.
- (97) Dyson, P. J.; Hearley, A. K.; Johnson, B. F. G.; McIndoe, J. S.; Langridge-Smith, P. R. R. Laser Desorption Ionization Versus Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Applications in the Analysis of Cluster Anions. In *Journal of Cluster Science*; Springer Netherlands, 2001; Vol. 12; pp 273.
- (98) Harvey, D. J. *Mass Spectrometry Reviews* 1999, *18*, 349.
- (99) Lobinski, R.; Schaumlöffel, D.; Szpunar, J. *Mass Spectrometry Reviews* 2006, *25*, 255.
- (100) Zoorob, G. K.; McKiernan, J. W.; Caruso, J. A. ICP-MS for elemental speciation studies. In *Microchimica Acta*; Springer Wien, 1998; Vol. 128; pp 145.
- (101) Aubriet, F. d. r. Laser-induced Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry of organic and inorganic compounds: methodologies and applications. In *Analytical and Bioanalytical Chemistry*; Springer Berlin / Heidelberg, 2007; Vol. 389; pp 1381.
- (102) Lover, T.; Henderson, W.; Bowmaker, G. A.; Seakins, J. M.; Cooney, R. P. *Inorganic Chemistry* 1997, *36*, 3711.
- (103) De Hoffmann, E.; Stroobant, V. *Mass Spectrometry: Principles and Applications*; Wiley, 2001.

- (104) lamondlab.com. Electrospray Ionisation (ESI) and Ion Source overview, 2010.
- (105) Bouchoux, G.; Sablier, M. "Spectrométrie de masse - Principe et appareillage". In *Techniques de l'Ingénieur*, 2005; pp 2645.
- (106) Wada, Y.; Kuramoto, H.; Anand, J.; Kitamura, T.; Sakata, T.; Mori, H.; Yanagida, S. *Journal of Materials Chemistry* 2001, *11*, 1936.
- (107) Galema, S. A. *Chemical Society Reviews* 1997, *26*, 233.
- (108) Peng, Z. A.; Peng, X. G. *Journal of the American Chemical Society* 2002, *124*, 3343.
- (109) Liu, H. T.; Owen, J. S.; Alivisatos, A. P. *Journal of the American Chemical Society* 2007, *129*, 305.
- (110) Mohamed, M. B.; Tonti, D.; Al-Salman, A.; Chemseddine, A.; Chergui, M. *The Journal of Physical Chemistry B* 2005, *109*, 10533.
- (111) Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Gao, M. Y.; Eychmuller, A.; Weller, H. *Journal of Physical Chemistry B* 1999, *103*, 3065.
- (112) Yu, W. W.; Wang, Y. A.; Peng, X. *Chemistry of Materials* 2003, *15*, 4300.
- (113) Manna, L.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P. *Journal of the American Chemical Society* 2000, *122*, 12700.
- (114) Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Haase, M.; Weller, H. *The Journal of Physical Chemistry B* 2001, *105*, 12278.
- (115) Drowart, J. M., C. E.; Szwarc, R.; Vander Auwera-Mahieu, A.; Uy, O. M. *High Temperature Science* 1973, *5*, 482.
- (116) De La Hoz, A.; Diaz-Ortiz, A.; Moreno, A. *Current Organic Chemistry* 2004, *8*, 903.
- (117) de la Hoz, A.; Diaz-Ortiz, A.; Moreno, A. *Chemical Society Reviews* 2005, *34*, 164.
- (118) Khitrov, G. A.; Strouse, G. F. *Journal of the American Chemical Society* 2003, *125*, 10465.
- (119) Montaudo, G.; Montaudo, M. S.; Puglisi, C.; Samperi, F. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 1995, *9*, 453.
- (120) Belu, A. M.; DeSimone, J. M.; Linton, R. W.; Lange, G. W.; Friedman, R. M. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 1996, *7*, 11.
- (121) Schriemer, D. C.; Li, L. *Analytical Chemistry* 1996, *68*, 2721.
- (122) Hendrickson, C. Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization (MALDI); Magnet Lab, Florida State University.
- (123) Zenobi, R.; Knochenmuss, R. *Mass Spectrometry Reviews* 1998, *17*, 337.
- (124) Wong, C. K. L.; So, M. P.; Chan, T. W. D. *European Mass Spectrometry* 1998, *4*, 223.

- (125) Arnold, R. J.; Reilly, J. P. *Journal of the American Chemical Society* 1998, *120*, 1528.
- (126) Whetten, R. L.; Khoury, J. T.; Alvarez, M. M.; Murthy, S.; Vezmar, I.; Wang, Z. L.; Stephens, P. W.; Cleveland, C. L.; Luedtke, W. D.; Landman, U. *Advanced Materials* 1996, *8*, 428.
- (127) CRC *Handbook of chemistry and physics*, 83th ed.; CRC Press: Cleveland, 2002.
- (128) Ayache, J.; Beaunier, L.; Boumendil, J.; Ehret, G.; Laub, D. *Guide de préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission: Méthodologie*; Publications de l'Université de Saint-Etienne, 2007.
- (129) Jouffrey, B.; Karlik, M. *Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscope, échantillons et diffraction*; Techniques de l'ingénieur.
- (130) Magnan, C. *Traité de microscopie électronique*; Hermann, 1961.
- (131) J. Ayache, L. B., J. Boumendil, G. Ehret, D. Laub, *Guide de la préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission*; Techniques de l'ingénieur, 2008.
- (132) Guo, Z.; Tan, L. *Fundamentals and Applications of Nanomaterials*; Artech House, 2009.
- (133) Guinier, A. *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*; Dover, 1994.
- (134) Garcia-Barrasa, J.; Lopez-de-Luzuriaga, J.; Monge, M.; Soulantica, K.; Viau, G. *Journal of Nanoparticle Research* 2011, *13*, 791.
- (135) Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *Physical Review B* 1996, *53*, 16338.
- (136) Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *The Journal of Chemical Physics* 1995, *103*, 5260.
- (137) Leung, K.; Pokrant, S.; Whaley, K. B. *Physical Review B* 1998, *57*, 12291.
- (138) Liu, B.; Xu, G. Q.; Gan, L. M.; Chew, C. H.; Li, W. S.; Shen, Z. X. *Journal of Applied Physics* 2001, *89*, 1059.
- (139) Chrysochoos, J. *Journal of Physical Chemistry* 1992, *96*, 2868.
- (140) Vuylsteke, A. A.; Sihvonen, Y. T. *Physical Review* 1959, *113*, 40 LP
- (141) Cao, H.; Wang, G.; Zhang, S.; Zhang, X.; Rabinovich, D. *Inorganic Chemistry* 2006, *45*, 5103.
- (142) Yin, Y.; Alivisatos, A. P. *Nature, Insight Review* 2005, *437*, 664.
- (143) Threlfall, T. *Organic Process Research & Development* 2003, *7*, 1017.
- (144) Huang, F.; Banfield, J. F. *Journal of the American Chemical Society* 2005, *127*, 4523.
- (145) Ricolleau, C.; Audinet, L.; Gandais, M.; Gacoin, T. *European Physical Journal D* 1999, *9*, 565.

- (146) Yu, W. W.; Qu, L.; Guo, W.; Peng, X. *Chemistry of Materials* 2003, *15*, 2854.
- (147) Camassel, J.; Laurenti, J. P.; Juillaguet, S.; Wolter, K.; Deschler, M.; Ambross, S.; Gruter, K. *Journal of Electronic Materials* 1991, *20*, 79.
- (148) Laurenti, J.; Camassel, J.; Reynes, B.; Grutzmacher, D.; Wolter, K.; Kurz, H. *Semiconductor Science and Technology* 1990, *5*, 222.
- (149) Demchenko, D. O.; Wang, L.-W. *Physical Review B* 2006, *73*, 155326.
- (150) Bagga, A.; Chattopadhyay, P. K.; Ghosh, S. *Physical Review B* 2006, *74*, 035341.
- (151) Liptay, T. J.; Marshall, L. F.; Rao, P. S.; Ram, R. J.; Bawendi, M. G. *Physical Review B* 2007, *76*, 155314.
- (152) Li, J.; Xia, J.-B. *Physical Review B* 2000, *62*, 12613 LP
- (153) Lin, Y.-W.; Hsieh, M.-M.; Liu, C.-P.; Chang, H.-T. *Langmuir* 2004, *21*, 728.
- (154) Costa-Fernandez, J.; Pereiro, R.; Sanz-Medel, A. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2006, *25*, 207.
- (155) Kalyuzhny, G.; Murray, R. W. *Journal of physical Chemistry B* 2005, *109*, 7012.
- (156) Wageh, S.; Shu-Man, L.; Xu-Rong, X. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 2003, *16*, 269.
- (157) Nazzal, A. Y.; Wang, X.; Qu, L.; Yu, W.; Wang, Y.; Peng, X.; Xiao, M. *The Journal of Physical Chemistry B* 2004, *108*, 5507.
- (158) Wang, L. L.; Jiang, J. S. *Journal of Nanoparticle Research*, *13*, 1301.
- (159) Cramer, R.; Dreisewerd, K. "UV Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization: Principles, Instrumentation, and Applications". In *The Encyclopedia of Mass Spectrometry, 1st Edition, Elsevier*, 2006; Vol. 6: Ionization Methods.
- (160) Aegerter, A.; Mennig, M. *Sol-Gel Technologies For Glass Producers And Users*; Kluwer Academic Publishers, 2004.
- (161) Hu, L. A.; Wu, H. Z.; Du, L. X.; Ge, H. Y.; Chen, X.; Dai, N. *Nanotechnology* 2011, *22*.
- (162) Dekeyser, C. M.; Biltresse, S.; Marchand-Brynaert, J.; Rouxhet, P. G.; Dupont-Gillain, C. C. *Polymer* 2004, *45*, 2211.
- (163) Traill, R. J.; Boyle, R. W. *Journal of the Mineralogical Society of America* 1955, *40*.
- (164) Tamborra, M.; Striccoli, M.; Comparelli, R.; Curri, M. L.; Petrella, A.; Agostiano, A. *Nanotechnology* 2004, *15*, S240.
- (165) Tompkins, H. G.; Irene, E. A. *Handbook Of Ellipsometry*; William Andrew Pub., 2005.
- (166) Fujiwara, H. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*; John Wiley & Sons, 2007.

- (167) Azzam, R. M. A.; Bashara, N. M. *Ellipsometry and polarized light*; North-Holland, 1987.
- (168) Gilliot, M. Caractérisation de couches minces nanostructurées par ellispométrie spectroscopique. Thèse de Docorat - Physique de la matière et des matériaux, Université Paul Verlaine, Metz, 2006.
- (169) Born, M.; Wolf, E.; Bhatia, A. B. *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*; Cambridge University Press, 1999.
- (170) Marquardt, D. W. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* 1963, 11, 431.
- (171) En Naciri, A.; Broch, L.; Johann, L.; Kleim, R. *Thin Solid Films* 2002, 406, 103.

Elaboration et caractérisation de nanocristaux de sulfure de cadmium - dépôt en couches minces nanostructurées

Deux méthodes de synthèse chimique, relevant de l'approche bottom-up, sont mises en œuvre pour élaborer des nanocristaux (NC) de sulfure de cadmium (CdS) : les croissances (i) par source unique de précurseur et (ii) par voie micro-ondes. Ces deux techniques, complémentaires dans la gamme de tailles obtenues, permettent la réalisation de NC de petites tailles (2,8 nm - 5,2 nm) en seulement (i) ~ 120 min et (ii) quelques minutes.

Un protocole de caractérisation par techniques conjointes est mis au point pour étudier ces NC. La spectrométrie de masse (SM) couplée à des sources d'ionisation douce contrôle la pureté et la stabilité des précurseurs et permet d'estimer la taille et la distribution en taille des NC. Ces estimations sont confirmées par microscopie électronique en transmission (MET). La confrontation des résultats de SM et de MET suggère une géométrie des NC (i) sphérique et (ii) ellipsoïdale. La diffraction des rayons X montre l'état cristallin des nanoparticules en structures (i) würtzite et (ii) zinc blende. La spectrométrie optique à température ambiante (absorption et photoluminescence – PL) témoigne des effets de confinement quantique par le glissement de la réponse excitonique dans le domaine bleu-proche UV en fonction de la taille des NC, s'inscrivant dans la correspondance connue énergie-taille.

Dans la perspective d'applications optoélectroniques, le dépôt en couches minces de polymère (PMMA) contenant des NC de CdS est entrepris par spin coating. Le même protocole de caractérisations, enrichi de techniques adaptées aux couches minces, montre que les NC conservent leur intégrité et leurs propriétés de PL après inclusion dans la couche.

Elaboration and characterization of cadmium sulfide nanocrystals - nanostructured thin film deposition

Two chemical methods are developed to synthesize cadmium sulfide (CdS) nanocrystals (NC) in bottom-up approach: (i) single-source precursor methodology and (ii) microwave synthetic route. These two growth techniques are complementary in the size range obtained and allow production of small NC (2.8 nm - 5.2 nm) in only (i) ~ 120 min and (ii) some minutes.

A joint technique characterization protocol is developed to study the synthesized NC. Mass spectrometry (MS) coupled to soft ionization sources allows to control the purity and stability of the precursors and to estimate the NC size and size distribution. These estimations are confirmed by transmission electron microscopy (TEM). Comparison between SM and TEM results suggests that NC have (i) spherical and (ii) prolate shapes. X-ray diffraction reveals nanoparticle crystalline structure in (i) wurtzite and (ii) zinc blende symmetries. Room temperature optical spectrometry (absorption and photoluminescence - PL) evidences quantum confinement effects by the shift of the excitonic response as a function of the NC size, in the blue-UV spectral range. These results are consistent with the well-known empirical energy-size correspondence.

For optoelectronic application purpose, thin film deposition of polymer (PMMA) containing CdS NC is initiated by spin coating. The previous characterization protocol, extended to techniques dedicated to thin film studies, shows that NC maintain their integrity and PL properties after inclusion in PMMA layer.