HAL
open science

Elaboration et caractérisation physico-chimique de nanosemiconducteurs de type II-VI

Didier Arl

To cite this version:

Didier Arl. Elaboration et caractérisation physico-chimique de nanosemiconducteurs de type II-VI. Autre [cond-mat.other]. Université Paul Verlaine - Metz, 2009. Français. NNT : 2009METZ026S . tel-01752651

HAL Id: tel-01752651

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752651v1

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

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

université - metz
ufr sciences fondamentales
et appliquées

Ecole Doctorale Lorraine
de Chimie et Physique
Moléculaires

THESE de Doctorat

de l'Université Paul Verlaine – Metz

Discipline : Physique - Chimie

présentée par

Didier Arl

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paul Verlaine de METZ

Sujet :

Elaboration et caractérisation physico-chimique de nanosemiconducteurs de type II-VI

Soutenue publiquement le 09 novembre 2009 devant le jury composé de :

Pr. Maria CHAMARRO	**Rapporteur**
Pr. Stephane ROUX	**Rapporteur**
Pr. Geoffrey STROUSE	**Examinateur**
Dr. Damien LENOBLE	**Examinateur**
Pr. Arnaud DELCORTE	**Président du jury**
Pr. Jean-Pierre LAURENTI	**Directeur de thèse**
Pr. Jean-Jacques GAUMET	**Directeur de thèse**
Dr. Stéphane DALMASSO	**Encadrant de thèse**

Laboratoire de Physique des Milieux Denses (LPMD)
Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser (LSMCL)
Institut Jean Barriol

SOMMAIRE

Liste des figures 6
Liste des tableaux 10
Remerciements 14
Introduction générale 19
Chapitre 1 22
1. Généralités sur les nanocristaux de semiconducteurs 23
1.1. Structure électronique et propriétés optoélectroniques 23
1.1.1. Semiconducteur massif 23
1.1.1.1. Structure de bandes 23
1.1.1.2. Masse effective 25
1.1.1.3. Détails de la structure de bandes au voisinage du gap 26
1.1.1.4. Propriétés optiques 28
1.1.2. Nanocristaux 30
1.1.2.1. Confinement quantique 30
1.1.2.2. Transitions optiques 33
1.2. Procédés d'élaboration de NC de CdSe 35
1.2.1. Généralités 35
1.2.2. Techniques bottom-up 38
1.2.3. Surface d'un NC 39
1.2.4. Etat de l'art sur l'élaboration et la caractérisation de NC de CdSe 39
Chapitre 2 44
2. Elaboration de nanocristaux par voie chimique 45
2.1. Schéma général du processus de synthèse 45
2.2. Synthèse à partir de précurseurs organométalliques par procédé sol-gel 46
2.3. Synthèse de précurseurs de nanomatériaux semiconducteurs 49
2.3.1. Modes d'élaboration de thiophénolates de tailles M_4 et $M_{10}L_4$ 50
2.3.1.1. Synthèse de $[Me_4N]_2$ $[M_4(PhS)_{10}]$ 51
2.3.1.2. Synthèse de $[Me_4N]_4$ $[M_{10}L_4(PhS)_{16}]$ 51
2.3.2. Synthèse du précurseur de taille $M_{17}L_4$ 52
2.4. Grossissement thermique de nanomatériaux semiconducteurs 53
2.4.1. Croissance à température constante 54

2.4.2. Profil de croissance par paliers 58
2.4.3. Grossissement micro-ondes de NC de CdSe à partir du précurseur $Cd_{10}S_4$ 60
Chapitre 3 64
3. Caractérisation de précurseurs de nanomatériaux par spectrométrie de masse 65
3.1. Généralités sur la spectrométrie de masse 66
3.1.1. Principe général de la spectrométrie de masse 66
3.1.2. Grandeurs utilisées en spectrométrie de masse 67
3.1.3. Modes d'ionisation 67
3.1.4. Principes et instrumentation 68
3.1.4.1. Source d'ionisation electrospray (ESI) 68
3.1.4.2. Analyseur FTICR 70
3.1.4.3. Analyse en tandem MS^n 75
3.1.4.4. Dispositif expérimental 76
3.1.4.5. Préparation des échantillons 77
3.2. Contrôle de la pureté des précurseurs de nanomatériaux par ESI-FTICRMS 77
3.2.1. Analyse par SM de thiophénolates de cadmium et de zinc: taille M_4 79
3.2.2. Thiophénolates de zinc et de cadmium : tailles $M_{10}L_4$ et $M_{17}L_4$ 83
3.3. Contrôle de la stabilité des précurseurs et processus de grossissement par fragmentation MS^n 87
Chapitre 4 93
4. Caractérisation physique et physico-chimique de nanoparticules de CdSe 94
4.1. Spectrométrie de masse MALDI-TOF 94
4.1.1. Présentation de la technique MALDI-TOFMS 94
4.1.1.1. Etat de l'art concernant la technique MALDI 94
4.1.1.2. Processus MALDI 95
4.1.1.3. Analyseur à temps de vol TOF 101
4.1.1.3.1. Principe du temps de vol 101
4.1.1.3.2. Pouvoir de résolution d'un temps de vol 102
4.1.1.3.3. Amélioration de la dispersion énergétique 104
4.1.2. Dispositif expérimental 107
4.1.3. Mise au point du protocole d'analyse par MALDI-TOFMS de NC de CdSe 108
4.1.3.1. Sélection de la matrice 108
4.1.3.2. Paramètres instrumentaux du MALDI-TOFMS 109
4.1.4. Analyse de NC de CdSe par MALDI-TOFMS 109

4.1.4.1. Empreinte spectrale de CdSe-HDA 110
4.1.4.2. Empreinte spectrale de NC de CdSe-AET fonctionnalisés 114
4.1.4.2.1. Fonctionnalisation des NC de CdSe-HDA 114
4.1.4.2.2. Analyse par MALDI-TOFMS de NC de CdSe-AET 115
4.1.4.3. Estimation du diamètre de NC de CdSe 118
4.2. Microscopie électronique à transmission (MET) 119
4.2.1. Généralités sur la MET 119
4.2.2. Dispositif expérimental 122
4.2.3. Préparation des échantillons 123
4.2.4. Tailles et distributions de tailles de NC de CdSe 125
4.2.4.1. Traitement des données 125
4.2.4.2. Clichés et histogrammes 125
4.3. Diffraction des rayons X (DRX) 128
4.3.1. Généralités sur la DRX 128
4.3.2. Dispositif expérimental 130
4.3.3. Préparation des échantillons 130
4.3.3.1. Purification de l'échantillon 131
4.3.3.2. Domaine de validité de la purification : absence de traces organiques .. 131
4.3.4. Analyse de NC de CdSe par DRX 133
4.3.4.1. Confirmation du type de structure cristalline 133
4.3.4.2. Extraction de la taille des NC de CdSe 135
4.4. Spectrométrie optique 136
4.4.1. Généralités en spectrométrie optique 136
4.4.2. Dispositif expérimental 138
4.4.3. Préparation des échantillons 139
4.4.3.1. Purification de l'échantillon et mise en suspension dans un solvant 139
4.4.3.2. Domaine de validité de la purification : absence de ligands organiques 140
4.4.3.3. Domaine de validité de la puissance laser d'excitation 142
4.4.4. Analyse de NC de CdSe par spectrométrie optique 143
Chapitre 5 146
5. Discussion générale 147
5.1. Comparaison des résultats de mesures 147
5.2. Analyse des résultats de spectrométrie optique 149
5.2.1. Puits de hauteur infinie 149

5.2.2. Prise en compte d'un terme additionnel 151
5.2.2.1. Prise en compte des effets de polarisation 151
5.2.2.2. Prise en compte d'une corrélation spatiale rémanente 152
5.2.3. Puits de hauteur finie 153
5.2.3.1. Travaux de Pellegrini : Comparaison théorie / expérience 153
5.2.3.2. Analyse des résultats de spectrométrie optique 154
Chapitre 6 156
6. Extension du protocole à CdS 157
6.1. Synthèse des précurseurs organométalliques 158
6.2. Grossissement thermique des NC 159
6.2.1. Profil de croissance à température constante 159
6.2.2. Profil de croissance par paliers 161
6.2.3. Purification des échantillons 163
6.3. Analyses croisées de nanoparticules de CdS 164
6.3.1. Structure cristalline : DRX 164
6.3.2. Tailles et distributions de tailles : DRX et MET 165
6.3.3. Spectrométrie optique 167
6.3.4. Discussion des résultats 171
Chapitre 7 175
7. Conclusions et Perspectives 176
Références 179
Liste des publications 185

Liste des figures et tableaux

Liste des figures

Fig. 1-1 : Schéma des niveaux d'énergie s et p de deux atomes de Si couplés. 24
Fig. 1-2 : Eclatement des niveaux s et p en structure de bande dans un SC massif. 25
Fig. 1-3 : Représentation schématique de la structure de bande d'un 27
Fig. 1-4 : Représentation schématique de la structure de bande d'un SC massif à structure würtzite autour de k = 0. 28
Fig. 1-5: Mécanisme d'absorption et de photoluminescence dans un SC massif. 29
Fig. 1-6: Représentation des différents degrés de confinement quantique dans un SC ainsi que des profils de densité d'états électroniques correspondants. 31
Fig. 1-7: Représentation schématique de la structure de bande d'un SC massif 33
Fig. 2-1 : Voie d'élaboration de type source unique de précurseurs 45
Fig. 2-2 : Représentation de la structure des précurseurs 46
Fig. 2-3 : Représentation schématique de la variation de l'enthalpie libre pour un atome de réactif diffusant.. 47
Fig. 2-4 : Processus sol-gel appliqué à la synthèse de NC semiconducteurs. 48
Fig. 2-5 : synthèse du précurseur organométallique de taille M_4 51
Fig. 2-6 : Synthèse du précurseur organométallique de taille $M_{10}L_4$. 52
Fig. 2-7 : Synthèse du précurseur organométallique de taille $M_{17}L_4$. 52
Fig. 2-8 : Structure du précurseur $(Me_4N)_4[Cd_{10}Se_4(SPh)_{16}]$ et réaction d'échange. 54
Fig. 2-9 : Mécanisme de croissance thermique de nanocristaux de CdSe dans l'hexadecylamine à partir du précurseur inorganique $(Me_4N)_4[Cd_{10}Se_4(SPh)_{16}]$. 54
Fig. 2-10 : Profil de croissance thermique à température constante (T=250°C) 55
Fig. 2-11 : Montage expérimental utilisé dans la croissance thermique par paliers de températures de NC de CdSe à partir du précurseur inorganique $[Cd_{10}Se_4(SPh)_{16}](Me_4N)_4$.. 56
Fig. 2-12 : Evolution du milieu réactionnel contenant le précurseur Cd10Se4 57
Fig. 2-13 : Profil de croissance thermique à paliers de température appliqué au précurseur $[Cd_{10}Se_4(SPh)_{16}][Me_4N]_4$. 58
Fig. 2-14 : Protocole de grossissement par voie micro-ondes. 60
Fig. 2-15 : Evolution de la température du MR $\{Cd_{10}Se_4$+HDA+LI} en fonction du temps pour différentes puissance micro-ondes. 61

Fig. 2-16 : Formule chimique du chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (C4C1-imCl), liquide ionique 61
Fig. 2-17 : Spectres de PL de NC de CdSe élaborés par voie micro-ondes à partir du précurseur inorganique dans l'HDA. 62
Fig. 2-18 : NC de CdSe obtenus par grossissement micro-ondes à T = 205 °C 63
Fig. 3-1: Principe général de fonctionnement d'un spectromètre de masse. 66
Fig. 3-2 : Source d'ionisation par électronébulisation d'un échantillon (ESI). 68
Fig. 3-3: Production d'ions en phase gazeuse. 69
Fig. 3-4 : Analyseur FTICR. 70
Fig. 3-5 : Mouvement cyclotronique d'une particule chargée. 71
Fig. 3-6: Cellule cylindrique d'analyse FTICR. 72
Fig. 3-7 : Principe de l'analyse FTICR. 73
Fig. 3-8 : Représentation graphique de la mesure de résolution à 50% de vallée. 74
Fig. 3-9 : ESI-FTICRMS HiRes 9,4Teslas Varian-Ionspec. 76
Fig. 3-10 : Répartition globale des charges dans les composés de type M_4 (a) et $M_{10}L_4$ (b) ... 78
Fig. 3-11: Spectre de masse ESI-FTICR du composé $[Zn_4(SPh)_{10}][(CH_3)_4N]_2$ 80
Fig. 3-12 : Spectres de masse ESI-FTICRMS des composés $[Zn_4(SPh)_{10}][Me_4N]_2$ (a) et $[Cd_4(SPh)_{10}][Me_4N]_2$ (b) à une tension de cône de V_c = -15 V et en mode négatif. 81
Fig. 3-13: Spectre de masse ESI-FTICRMS du composé $[M_4(SPh)_{10}][Me_4N]_2$ à 82
Fig. 3-14 : Spectres de masse ESI-FTICRMS des composés $[Zn_{10}S_4(SPh)_{16}][Me_4N]_4$ et $[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}][Me_4N]_4$ 84
Fig. 3-15 : Spectres de masse ESI-FTICRMS du composé $[Cd_{17}S_4(SPh)_{28}][Me_4N]_2$ 86
Fig. 3-16 : Spectre de masse ESI-FTICRMS du composé $[Cd_{10}Se_4(SPh)_{16}][Me_4N]_4$ 87
Fig. 3-17 : Spectre de masse de fragmentation par SORI-CID ESI-FTICRMS^2 de l'ion $[Cd_{10}S_4(SPh)_{14}]^{-2}$ 88
Fig. 3-18 : Séquence d'isolation ESI-FTICRMS^2 de l'ion $[Cd_{10}S_4(SPh)_{14}]^{-2}$ 88
Fig. 3-19 : Evolution des différentes espèces ioniques détectées par ESI-FTICRMS pour le composé $[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}][Me_4N]_4$. 89
Fig. 3-20 : IRMPD ESI-FTICRMS^3 du composé $[Cd_{10}Se_4(SPh)_{16}][Me_4N]_4$ 91
Fig. 4-1 : Principe général du processus d'ionisation assisté par matrice 95
Fig. 4-2 : Illustration de la courbe d'ablation et de la "fenêtre MALDI" 96
Fig. 4-3 : Principe de la co-cristallisation échantillon-matrice 100
Fig. 4-4 : Cristallisation avec deux types de matrices différentes 100
Fig. 4-5 : Représentation schématique d'un analyseur à temps de vol TOF. 101

Fig. 4-6 : Influence de la durée d'impulsion laser sur l'élargissement des pics. 103
Fig. 4-7 : Influence de la distribution spatiale sur l'élargissement des pics. 103
Fig. 4-8 : Influence de la dispersion d'énergie cinétique sur la perte de résolution..... 104
Fig. 4-9 : Principe de l'extraction pulsée (PIE). 105
Fig. 4-10 : Principe de la refocalisation des énergies cinétiques E_c. 106
Fig. 4-11 : Réflecteur à 1 étage (a) et réflecteur à 2 étages (b). 107
Fig. 4-12 : Analyseur Bruker Reflex IV MALDI-TOFMS. 108
Fig. 4-13 : Spectre de masse MALDI-TOF de NC de CdSe-HDA 111
Fig. 4-14 : Spectres de masse MALDI-TOFMS de NC de CdSe-HDA sur une gamme de masse de détection 1-8 kDa. 112
Fig. 4-15 : Spectre de masse MALDI-TOF de NC de CdSe-HDA à P=60%. 113
Fig. 4-16 : Protocole de fonctionnalisation de NC de CdSe-HDA. 114
Fig. 4-17 : Spectres MALDI-TOFMS de NC de CdSe-AET 116
Fig. 4-18 : Modes d'analyse en MET 120
Fig. 4-19 : Schéma du trajet des rayons à travers le système de lentilles dans la colonne du MET. 121
Fig. 4-20 : Trajet des faisceaux d'électrons pour les imageries en champ clair 122
Fig. 4-21 : Microscope électronique en transmission FEI CM 200. 123
Fig. 4-22 : Procédure de dépôt de NC de CdSe 124
Fig. 4-23 : Procédure de traitement des clichés MET 125
Fig. 4-24 : Clichés MET et histogrammes de distribution de taille 127
Fig. 4-25 : Taille et distribution de taille des agrégats de CdSe..... 128
Fig. 4-26 : Loi de Bragg appliquée à un faisceau de rayons parallèles 129
Fig. 4-27 : Diffractomètre X Bruker AXS D8 130
Fig. 4-28 : Etapes de purification des agrégats de CdSe-HDA 131
Fig. 4-29 : Représentation schématique des pics caractéristiques de DRX pour des cristaux à structures cubique (a) et würtzite (b)..... 132
Fig. 4-30 : Diffractogramme relatif à l'analyse de NC de CdSe, après trois cycles de purification (courbe rouge) et après cinq cycles de purification (courbe bleue)..... 133
Fig. 4-31 : Diffractogrammes de NC de CdSe déposés sur substrat de Silicium..... 134
Fig. 4-32 : Traitement des données expérimentales de DRX..... 135
Fig. 4-33 : Représentation schématique du processus d'absorption. 137
Fig. 4-34 : Représentation schématique du processus de PL.. 138
Fig. 4-35 : Représentation schématique du banc optique utilisé pour les mesures 139

Fig. 4-36 : Représentation schématique du protocole de purification des échantillons pour l'analyse par spectrométrie optique de NC de CdSe. 140
Fig. 4-37 : Spectres d'absorption et de PL de NC de CdSe. 141
Fig. 4-38 : Spectres de PL de NC de CdSe mesurés à température ambiante pour 2 puissances laser différentes : (a) 1,5 mW, (b) 22,5 mW et (c) 22,5 mW 143
Fig. 4-39 : Spectres d'absorption (a) et de PL (b) à température ambiante de NC de CdSe prélevés à différentes températures de croissance. 144
Fig. 4-40 : Evolution des maxima d'absorption et de PL en fonction de la température d'extraction des NC de CdSe. 145
Fig. 5-1 : Diamètres moyens de NC de CdSe évalués par MET et par MALDI-TOFMS en fonction de la longueur d'onde fondamentale d'absorption. 148
Fig. 5-2 : Energies de transition fondamentale (i) calculées par la méthode de la fonction enveloppe en configuration de puits de hauteur infinie et (ii) extraites des spectres d'absorption en fonction du diamètre des NC de CdSe. 150
Fig. 5-3 : Calcul de l'énergie de transition fondamentale effectué par la méthode de la fonction enveloppe sur des NC de CdSe 154
Fig. 5-4 : Energies de transition fondamentale (i) calculées en fonction du diamètre des NC de CdSe dans la configuration du puits fini pour diverses hauteurs de barrière ΔV et (ii) mesurées par spectrométrie d'absorption. 155
Fig. 6-1 : Minerais de CdS à l'état de greenockite (structure hexagonale). 157
Fig. 6-2 : Deux structures cristallines existantes pour CdS massif, (a) la structure würtzite et (b) la structure sphalérite. 157
Fig. 6-3 : Réaction de synthèse du précurseur $[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}][(CH_3)_4N]_4$ par injection du chalcogène S à la structure $[Cd_4(SPh)_{10}][(CH_3)_4N]_2$. 158
Fig. 6-4 : Structure générale du précurseur $[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}]^{-4}$ 159
Fig. 6-5 : Profil de croissance thermique à température constante T = 250 °C, appliqué au précurseur $[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}][Me_4N]_4$ dans l'HDA. 160
Fig. 6-6 : Montage expérimental employé pour la croissance de NC de CdS. 162
Fig. 6-7 : Profil de croissance thermique à paliers de température appliqué au précurseur $[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}][Me_4N]_4$ 162
Fig. 6-8 : Echantillons de CdS re-précipités dans un mélange toluène/méthanol à la fin de la première étape de purification (a) et à la fin de la dernière étape de purification (b). 164
Fig. 6-9 : Dépôt de NC de CdS sur un substrat monocristallin de silicium (110) 164

Fig. 6-10 : Diffractogrammes de deux échantillons de NC de CdS prélevés à des températures de croissance respectives de 178 et 278°C. 165
Fig. 6-11 : Clichés MET et histogrammes de distribution de taille pour deux échantillons de NC de CdS prélevés à des températures de croissance respectives de 201 et 278°C. 166
Fig. 6-12 : Spectres d'absorption à température ambiante de NC de CdS 168
Fig. 6-13 : Spectres de PL à température ambiante de NC de CdS 168
Fig. 6-14 : Spectres d'absorption à température ambiante de NC de CdS 169
Fig. 6-15 : Spectres de PL à température ambiante de NC de CdS 170
Fig. 6-16 : Energie de transitions excitoniques obtenues en absorption en fonction des diamètres moyens des NC de CdS obtenus par les différentes techniques mises en œuvre. . 172

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : classement chronologique des principales avancées technologiques contribuant à l'essor des nanotechnologies et/ou leurs acteurs 38
Tableau 2-1 : Nomenclature complète et simplifiée des précurseurs organométalliques de type thiophénolates de cadmium ou de zinc répartis selon la taille d'agrégat et masses molaires correspondantes. 50
Tableau 2-2 : Valeurs de taille déterminées par DRX, longueurs d'ondes (énergies en eV) d'absorption et de photoluminescence de NC de CdSe synthétisé par grossissement thermique à température constante T = 250 °C 57
Tableau 2-3 : Températures et temps de réaction des 6 échantillons obtenus par la croissance thermique par paliers de température à partir du précurseur $[Me_4N]_4[Cd_{10}Se_4(SPh)_{16}]$. 59
Tableau 2-4 : valeurs de températures, de temps de réaction et de longueurs d'ondes pour les échantillons de CdSe obtenus par grossissement micro-ondes. 62
Tableau 3-1 : potentiel de première ionisation des éléments présents dans les différents types de précurseurs organométalliques étudiés par ESI-FTICRMS 65
Tableau 3-2 : Différents modes de fragmentation disponibles sur l'ESI-FTICRMS. 76
Tableau 3-3 : Principales espèces ioniques détectées par ESI-FTICRMS en mode négatif pour les précurseurs organométalliques de type $[Zn_4(SPh)_{10}][Me_4N]_2$ (a) et $[Cd_4(SPh)_{10}][Me_4N]_2$, $[Zn_{10}S_4(SPh)_{16}][Me_4N]_4$ et $[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}][Me_4N]_4$ et $[Cd_{10}Se_4(SPh)_{16}][Me_4N]_4$. 85

Tableau 4-1 : Principales matrices utilisées couramment en spectrométrie de masse MALDI couramment utilisées [173,174] 98
Tableau 4-2 : Diamètre des NC de CdSe pour les échantillons S02 et S03 estimés par MALDI-TOFMS. 118
Tableau 4-3 : Caractéristiques des pics de DRX des NC de CdSe obtenues par fit polynomial au 3e ordre et estimation du diamètre des NC à partir de diffractogrammes par la formulation de Laue-Scherrer appliquée aux raies [110], [103] et [112]. 136
Tableau 4-4 : Références des densités optiques utilisées et valeurs d'atténuation correspondantes. 142
Tableau 5-1 : Valeurs expérimentales collectées par les différentes techniques de caractérisation appliquées aux NC de CdSe. 147
Tableau 5-2 : Données numériques utilisées pour le calcul de l'énergie de transition fondamentale en configuration de puits de hauteur infinie.. 150
Tableau 6-1 : Prélèvements de NC de CdS effectués dans le cadre de la croissance thermique à température constante T = 250 °C 161
Tableau 6-2 : Prélèvements de NC de CdS effectués dans le cadre de la croissance thermique par paliers de température. 163
Tableau 6-3: Diamètre moyen et dispersion de taille des échantillons de NC de CdS prélevés à différentes températures de croissance, obtenus par traitement des données MET. 166
Tableau 6-4 : Positions et largeurs des pics observés en spectrométrie optique sur des NC de CdS élaborés par grossissement thermique par paliers de température. 170
Tableau 6-5 : Diamètre moyen et dispersion de taille estimés par description en profil gaussien des pics de PL des échantillons de NC de CdS élaborés par grossissement thermique par paliers de température. 174

Tu's jetzt, tu's gleich, tu's hier ... *

Ici et maintenant ...

* *Peter Steinlechner, Schürzenjäger, 2003 (Austria)*

A toutes les personnes que j'ai rencontrées

et qui ont contribué à ce que je suis aujourd'hui,

A ma famille,

A mes parents qui m'ont toujours donné

les moyens de me développer,

A ceux qui nous ont quitté

mais qui restent dans notre cœur.

Avant Propos

Ce travail a été initié et réalisé grâce à une collaboration bi-disciplinaire physique-chimie entre le Laboratoire de Physique des Milieux Denses (LPMD) et le Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser (LSMCL) de l'Université Paul Verlaine Metz.

Je tiens à remercier mes deux co-directeurs, le Professeur Jean-Pierre Laurenti (LPMD) et le Professeur Jean-Jacques Gaumet (LSMCL) pour la confiance qu'ils ont su placer en moi, pour leur grande disponibilité ainsi que les apports et échanges scientifiques constructifs de ces trois années de Recherche.

Je tiens également à remercier mon encadrant de Thèse, le docteur Stéphane Dalmasso pour sa grande présence, sa précision et son dévouement constructif pour la mise en place de ce travail.

Une note particulière est donnée au Professeur Geoffrey Strouse de l'Université de Floride (Tallahassee) sans qui ce travail n'aurait pu avoir lieu. Il a su m'apporter les éléments nécessaires pour mettre en place ce transfert de compétences entre son groupe et les deux laboratoires de l'Université Paul Verlaine Metz. Mon séjour en Floride aura été une grande expérience, tant scientifique que personnelle et je le remercie de m'avoir permis de me perfectionner dans mon travail et d'avoir pu profiter de cette expérience unique. Merci à tous les doctorants du groupe de Geoffrey : Aaron, Steve, Christopher, Mani, Weiwei and Derek. et également à Ken Knappenburger.

Merci aux différentes personnes avec qui j'ai pu développer des collaborations durant ces 3 ans : Nathalie Bozzolo du Laboratoire d'Etude des Textures et Application aux Matériau (LETAM) et Yudong Zhang, Sébastien Diliberto du Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux (LEM) ainsi que tous ses cadres, Evelyne Doriath du Laboratoire de Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS), Paul Voss de Georgia Tech Lorraine lors de l'encadrement du Stage de Brianna Jackson (2008).

Mes remerciements respectueux s'adressent également au Directeur du Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire et de Biochimie Pharmacologique (LIMBP), le professeur Gilbert

Kirsch pour avoir assurer le soutien logistique de ce travail mais également pour ses conseils judicieux quant à la synthèse sol-gel. Merci à tous les doctorants que j'ai pu côtoyer dans ce laboratoire où a toujours régné une ambiance conviviale : Thomas, Aïcha, Anne-Marie, Agathe et Eric. Merci également à Stéphanie Hesse pour son aide sur l'élaboration par voie micro-ondes.

Je désirerais remercier les ingénieurs du LSMCL, MM. Gabriel Krier (IGR) et Lionel Vernex-Loset pour tout le travail qu'ils fournissent en amont mais également pour leur présence rassurante et leurs conseils judicieux.

Merci aux différents acteurs des deux laboratoires d'accueil, M. Jean-Luc Pierrot pour sa droiture et sa bonne humeur, M. Pascal Franschetti pour sa présence et sa sincérité, M. Luc Johann et Aotmann EnNaciri pour les études par ellipsométrie, les secrétaires de l'UFR et en particulier Laurence Pierrot et Fidélia Boninsegnia pour sa présence « maternelle ».

Je tiens à exprimer mes remerciements aux cadres du LSMCL qui ont su être présent lorsque cela fut nécessaire, M. Benoit Maunit, Mme Rachel Chety, M. Eric Million, M. Jean-François Muller, M. Vincent Carré, M. Olivier Delhomme, M. Patrick Chaimbault.

Je ne saurai oublier deux personnes en particulier : le Professeur Marc Beley qui a su me donner le goût de la Recherche lors de mon stage de Maitrise Sc. Physiques et M. Frédérique Aubriet qui a été présent dès mon stage de DEA jusqu'à la dernière répétition de ma présentation de thèse. Je le remercie pour son savoir, sa justesse (et robustesse), sa culture, sa présence et son soutien.

Qu'il me soit également permis de remercier tous les collègues des différents laboratoires : Vincent, Sakina, Virginie, Rudy, Cyril, Sandrine, Marie et Laetitia. Enfin, tous les kneckes du LSMCL : en commençant par les anciens, Sébastien Kilburger, roi du laser et des vannes incisives, Audrey Hecka, miss camping mais également « miss » de la sincérité et qui a tant de fois subit mes allusions après quelques verres de bières, Gilles Frache « Monsieur » Recherche et ingéniosité, Paul Hannewald le Pharmacien massiste collègue et ami VTTiste qui assure toujours « qu'il sert la Science et que c'est sa joie », Marc Dodeller le Grand Maître Zabber qui m'a TOUT appris de Starcraft et de CounterStrike, Cyril Guérandel l'Homme du béton avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir de partager le bureau des vrais

Doctorants (et la ballade en VTT à Ventron-88), Gregory Hamm dit « greg le bot » de par sa rapidité de Headshot et de BBCC spécialiste du « dicker Brust in die Oktoberfest » ou des spécialités culinaires et syntaxiques de notre belle région (Krumperkichele, …), Nicolas Barthen dit « Barthman » également spécialiste du Headshot et des spécialités Moselle-Est (« Du Aschmatz », « mach mich nass », « leck mir am asch », …) mais également mon ami motard, Junien Exposito dit « McAdam » dont j'ai apprécié découvrir au fur et à mesure du temps sa profondeur d'âme, sa sincérité et son honnêteté, David Da Silva meu amigo, um bom rapaz sans qui ma vie au labo n'aurait pas été la même (et en dehors non plus … fête de la musique à Creu en juin 2009 et terre plein après le départ). Et enfin, les petits nouveaux, Mathieu Fregnaux à qui je souhaite bon vent pour la suite du sujet Nano, Sébastien Schramm un gars que j'ai eu plaisir à connaître pour sa droiture et sa gentillesse et qui promet de faire un travail de thèse magnifique et enfin Estelle Sibille que j'ai eu le plaisir d'encadrer durant son stage de M2R et d'apprendre ainsi à reconnaître sa juste valeur.

Introduction

Introduction générale

Les nanomatériaux sont considérés comme des agrégats de taille de l'ordre du nanomètre. A cette échelle de taille, intermédiaire entre les mondes atomique et macroscopique, les assemblées d'atomes constituant les agrégats présentent des propriétés optiques, électriques et chimiques uniques qui évoluent directement en fonction de leur taille. Ainsi, dans le cas où les agrégats sont constitués d'un matériau cristallin, les porteurs de charge sont confinés à l'intérieur du nanocristal (NC), de manière analogue aux particules dans une boîte quantique [1,2]. Cet effet de confinement quantique entraîne une modification fondamentale de la structure électronique par rapport à celle du matériau massif. Au lieu d'un continuum d'états comme dans un matériau massif, les niveaux d'énergie sont discrétisés. Leur position dépend de la taille du NC et leur écart augmente à mesure que la taille est réduite. Il en est ainsi pour les énergies de transitions impliquées dans les propriétés optiques du NC. De ce fait, les longueurs d'ondes d'absorption et d'émission des NC peuvent être contrôlées en jouant sur leur taille.

Depuis les années 70, les physiciens du solide étudient des boîtes quantiques synthétisées par épitaxie sur un substrat solide. Parallèlement, des voies d'élaboration chimiques se sont développées, débouchant sur la synthèse de NC dits « colloïdaux ». Les NC sont, du fait de leurs propriétés optiques et de leur nature colloïdale, de bons candidats en vue d'applications potentielles dans les domaines de la biologie et de l'optoélectronique [3]. Ils sont par exemple utilisés de façon croissante dans le domaine du marquage fluorescent de molécules biologiques pour l'exploration du vivant (imagerie multicolore de tissus biologiques, suivi de macromolécules individuelles en milieu cellulaire, marquage de tumeurs…) [4-9]. Dans cette optique, les NC CdSe sont disponibles commercialement depuis 2002 [10]. Parmi les applications dans le domaine de l'optoélectronique, nous pouvons citer la fabrication de matériaux composites nanocristaux/polymères pour la réalisation de diodes électroluminescentes (DELs) ou de cellules photovoltaïques [11-22]. Par ailleurs, leur immobilisation dans une matrice pour constituer un milieu amplificateur de gain s'est révélée très intéressante du point de vue de la réalisation de lasers. En effet, le matériau organique (matrice) étant composé de molécules sélectionnées pour être excitables de manière optimale par le courant, la matrice peut ensuite transférer son énergie aux NC qui, eux, se désexcitent radiativement [23-31]. La faible dispersion en taille des nanoparticules (~ 5 %) et leur souplesse d'utilisation permet donc d'imaginer de les inclure dans une grande variété de structures.

Dans le cadre de notre étude sur les NC, il faut noter que les progrès récents dans la compréhension de ces propriétés physiques par rapport à leur utilisation potentielle sont fortement liés au développement de nouvelles méthodes de préparation. Ainsi, la voie chimique a démontré son aptitude à assurer la production de nanoparticules de haute qualité. La synthèse chimique des NC semiconducteurs (SC) relève de procédés complexes développés par les équipes de A.P. Alivisatos (Berkeley) [32], M. Bawendi (MIT) [33] et P. Guyot-Sionnest (Université de Chicago) [34] au cours des années 90. En ajustant la température, la concentration des différentes espèces atomiques, le précurseur chimique et le temps de réaction, il est possible de préparer en solution organique des particules ayant un diamètre moyen contrôlé avec une dispersion de taille inférieure à 5 % [35,36]. Ceci garantit l'obtention de spectres de photoluminescence (PL) étroits sur toute une gamme de tailles différentes. Toutefois, même si cette méthode a l'avantage de la « maniabilité » des réactifs (concentrations), l'élaboration de NC en solution engendre le problème du contrôle de l'état de surface des composés synthétisés. En effet, s'il est tout à fait possible de fonctionnaliser les NC en vue d'une interaction spécifique avec d'autres molécules, le défi d'obtenir des NC sans piège de recombinaison (fonctions terminales, défauts de surface, …) persiste [11], si on exclut le recours à une coquille pour amoindrir ce phénomène [37-39].

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont le résultat d'une étude interdisciplinaire entre physique et chimie visant à mieux appréhender les propriétés physico-chimiques de NC SC de CdSe et CdS élaborés par voie chimique selon un protocole original permettant, par rapport aux résultats antérieurs ([40-42], (i) d'obtenir des agrégats de petites tailles et (ii) d'impliquer des temps de croissance relativement courts. Ce protocole est constitué de 2 étapes successives et complémentaires :

- la synthèse de type sol-gel de précurseurs organométalliques de type thiophénolates de cadmium ;
- le grossissement de ces précurseurs en nanomatériaux SC par voie thermique ou micro-ondes.

Les travaux ont portés essentiellement sur CdSe. Ce choix est motivé par (i) la disponibilité d'un grand nombre de résultats récents [43-48] permettant d'évaluer la validité du protocole d'élaboration mis en œuvre et (ii) les énergies de transitions optoélectroniques qui sont situées dans le visible, ce qui permet, de façon systématique, l'obtention aisée et

rapide des spectres optiques (PL et absorption) des NC réalisés. Les résultats obtenus sur le CdSe ont ensuite été étendus au CdS.

Au **CHAPITRE 1**, après avoir rappelé les éléments essentiels sur les NC de CdSe (confinement quantique et propriétés optiques), l'état de l'art en termes d'élaboration de nanoparticules de CdSe par voie chimique sera exposé. Le **CHAPITRE 2** sera consacré à l'élaboration des NC par voie chimique selon le protocole adopté qui sera décrit en détail. Le **CHAPITRE 3** abordera la caractérisation des précurseurs par spectrométrie de masse permettant la validation de leur pureté ainsi que l'étude de leur stabilité indispensable à leur grossissement en NC. Le **CHAPITRE 4** sera consacré à l'étude physico-chimique des NC obtenus à partir des précurseurs organométalliques. Différentes techniques telles que la spectrométrie de masse, la microscopie électronique à transmission, la diffraction des rayons X et la spectrométrie optique sont utilisées afin d'obtenir des informations sur la taille, la distribution en taille, la structure cristalline et les propriétés optiques des NC. Les résultats obtenus par ces techniques conjointes seront confrontés et discutés au **CHAPITRE 5**. Enfin, au **CHAPITRE 6**, les protocoles mis en place pour CdSe ainsi que les perspectives issues de la discussion seront appliqués aux nanoparticules de CdS dans le but d'étendre nos résultats vers les matériaux à grand gap.

Dans la mesure où cette étude interdisciplinaire a nécessité l'emploi de différentes techniques, leurs aspects de principes seront présentés respectivement au début de chaque section correspondante.

Chapitre 1

Généralités sur les nanocristaux de semiconducteurs

1. Généralités sur les nanocristaux de semiconducteurs

1.1. Structure électronique et propriétés optoélectroniques

Les propriétés optoélectroniques des nanocristaux (NC) semiconducteurs (SC) sont gouvernées essentiellement par les effets de confinement quantique des porteurs et sont donc associées à leur structure électronique. Après avoir rappelé l'essentiel de la structure électronique des SC massifs, nous décrirons les effets de confinement quantique dans les NC ainsi que les propriétés optiques qui en découlent. Dans ce qui suit, nous nous réfèrerons au séléniure de cadmium (CdSe) sur lequel porte l'essentiel de notre étude.

1.1.1. Semiconducteur massif

1.1.1.1. Structure de bandes

Dans un SC massif, la structure électronique résulte essentiellement de la périodicité du réseau cristallin (théorie de Bloch-Brillouin [49,50]).

- Les états électroniques sont décrits par des fonctions de Bloch :

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

  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 sont constituées d'une partie périodique $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$, qui possède la périodicité du réseau cristallin, modulée par une onde plane.
- Les énergies propres associées $E_n(\vec{k})$ sont réparties en bandes permises séparées par des bandes interdites. L'indice *n* repère le numéro de la bande et la représentation des énergies $E_n(\vec{k})$ dans l'espace réciproque porte le nom de structure de bandes.

Conformément à la statistique de Fermi-Dirac, les bandes inférieures sont entièrement peuplées d'électrons tandis que les bandes supérieures sont vides. Dans les isolants et les SC, la population électronique des bandes est caractérisée par l'absence de bande partiellement peuplée. La bande pleine la plus élevée, peuplée par les électrons de valence, est appelée bande de valence (BV). La bande vide la plus basse est appelée bande de conduction (BC). La

bande interdite située entre les deux, de largeur énergétique E_g, constitue le gap du matériau. Dans les SC, E_g est de l'ordre de quelques eV avec, plus particulièrement, une valeur de 1,7 eV pour CdSe à température ambiante [51,52].

Diverses méthodes calculatoires, souvent basées sur une approche de perturbation, permettent de déterminer la structure de bandes. Dans le cadre de notre étude qui repose sur la synthèse de (nano)cristaux de très petites dimensions (~ 2-4 nm), nous allons résumer le principe de l'approche basée sur la formation de la liaison chimique, connue sous l'appellation "méthode des liaisons fortes" ("tight binding"), et dans laquelle l'approche de perturbation s'opère par combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [53]. Par souci de simplicité, considérons deux atomes identiques de la colonne IV, tels que le Si, possédant chacun quatre électrons de valence ; la configuration à l'état fondamental est $[Ne]3s^2 3p^2$. Le couplage de ces atomes, mettant en commun leurs électrons de valence, crée des orbitales de type s et p, liantes et antiliantes (Fig. 1-1). Notons que les états liants sont occupés alors que les états antiliants sont vides. Lors de la formation d'un cristal, l'interaction pour un grand nombre d'atomes entre ces orbitales (s, p_x, p_y, p_z) donne naissance aux bandes d'énergie (Fig. 1-2). Ainsi, la BV est essentiellement constituée d'orbitales p liantes et la BC d'orbitales s antiliantes.

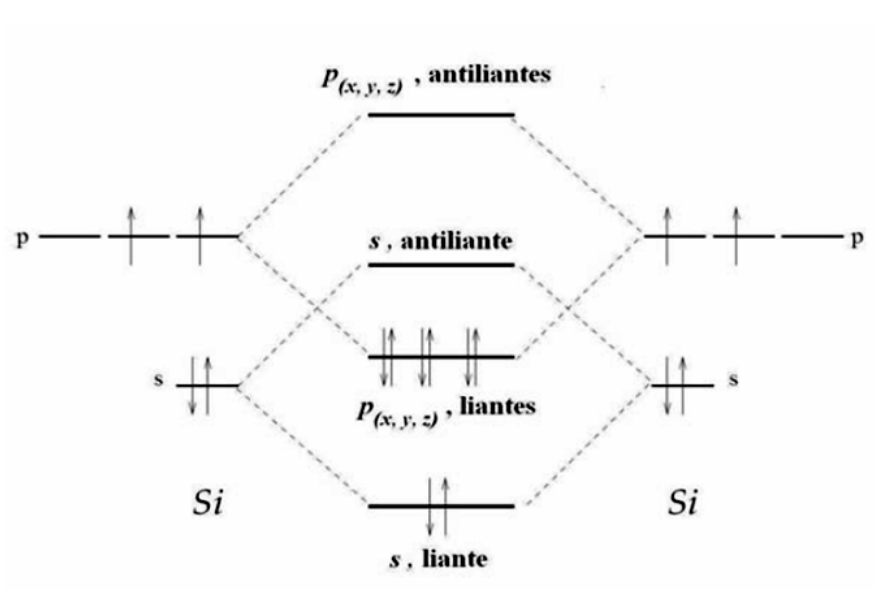


Fig. 1-1 : Schéma des niveaux d'énergie s et p de deux atomes de Si couplés.

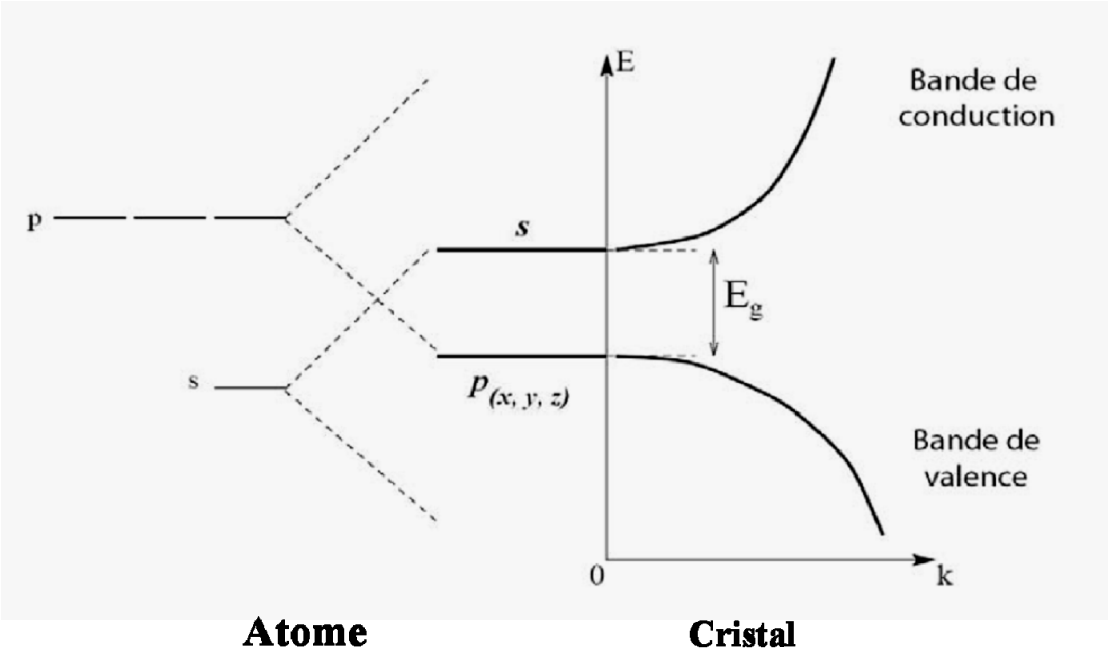


Fig. 1-2 : Eclatement des niveaux s et p en structure de bande dans un SC massif.

Le CdSe est un SC de type II-VI, c'est-à-dire qu'il est constitué d'un élément de la colonne II et d'un élément de la colonne VI du tableau périodique. Plus précisément, l'atome de Cd, de type II, possède deux électrons de valence sur une orbitale s : $[Cd] \equiv [Kr]4d^{10}5s^2$. L'atome de Se, de type VI, possède six électrons de valence sur des orbitales s et p : $[Se] \equiv [Ar]3d^{10}4s^24p^4$. Ainsi, la BV du CdSe massif est essentiellement constituée d'orbitales p du Se tandis que la BC est essentiellement constituée d'orbitales s du Cd.

1.1.1.2. Masse effective

Les porteurs de charge, responsables des propriétés électriques et de la plupart des propriétés optiques des SC, sont situés au voisinage des extrema de bandes. Il s'agit des électrons du bas de la BC et des trous (états non occupés) du sommet de la BV. Dans ces régions énergétiques, les bandes peuvent, en première approximation, être décrites par une forme parabolique :

$$E_i(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_i^*} \qquad (1.2)$$

avec $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h étant la constante de Planck, k la valeur du vecteur d'onde, et où la quantité m_i^* a la dimension d'une masse et porte le nom de masse effective du porteur dans la bande n° i. Sa valeur, associée à la courbure parabolique de la bande, contient l'effet global du potentiel cristallin. Tout se passe comme si le porteur de masse m_i^* était plongé dans un potentiel uniforme égal à celui de l'extremum de bande $E_i(0)$. Notons d'ores et déjà que cette approximation de la masse effective est fréquemment utilisée pour la modélisation des effets de confinement quantique dans les structures nanométriques.

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

Les états de conduction sont dégénérés deux fois par le spin des électrons et la courbe de dispersion de cette bande peut être considérée comme parabolique pour exprimer les niveaux d'énergie électroniques. Par exemple, les électrons dans la BC du CdSe ont une masse effective : $m_c = 0{,}13\ m_0$ [54] (m_0 étant la masse de l'électron libre). En revanche, la BV est dégénérée six fois en $k = 0$ et sa courbe de dispersion comporte plusieurs branches. Cette dégénérescence est partiellement levée par une importante 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 $S = 1/2$, ce qui donne le moment angulaire J qui peut prendre les valeurs 1/2 ou 3/2, auxquelles correspondent dans les SC à structure cubique en $k = 0$ deux valeurs d'énergie séparées par la constante de couplage spin-orbite Δ_{SO} (Fig. 1-3). L'énergie des états $J = 3/2$ est dégénérée quatre fois 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 : $J_z = \pm 1/2$ pour celle de plus forte courbure (bande des trous légers - LH pour light holes) et $J_z = \pm 3/2$ pour celle de plus faible courbure (bande des trous lourds - HH pour heavy holes).

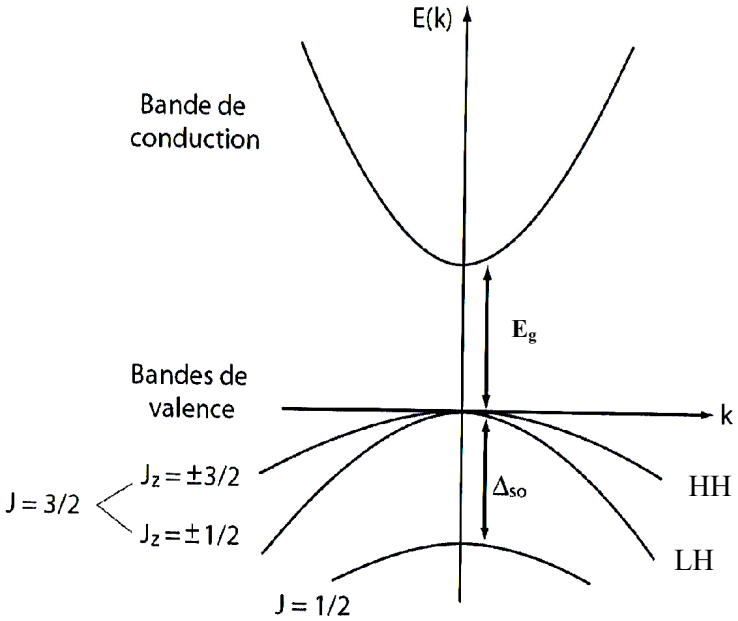


Fig. 1-3 : Représentation schématique de la structure de bandes d'un SC massif à structure cubique, autour de k = 0.

Nous verrons que les NC de CdSe étudiés ici possèdent une structure hexagonale de type würtzite. Par rapport aux cristaux à structure cubique de type blende de zinc, tout se passe comme si ces derniers avaient subi une déformation axiale selon la diagonale principale du cube. Le champ cristallin associé à cet abaissement de symétrie lève la dégénérescence entre les bandes des HH (3/2, ±3/2) et des LH (3/2, ±1/2) en k = 0. La Fig. 1-4 représente la structure de bande des matériaux à structure würtzite autour de k = 0, dans laquelle les composantes de la BV sont désignées par A, B et C, respectivement, selon les notations conventionnelles [55]. Notons qu'a priori les trous au sommet de la bande A seront les premiers concernés dans le traitement du confinement quantique et des propriétés optiques. Toutefois, l'anisotropie du cristal se répercute sur la courbure de bandes, avec pour conséquence des masses effectives différentes selon les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe optique. Dans le CdSe, leurs valeurs sont $m_{A//} = 1{,}1\ m_0$ et $m_{A\perp} = 0{,}45\ m_0$ [54].

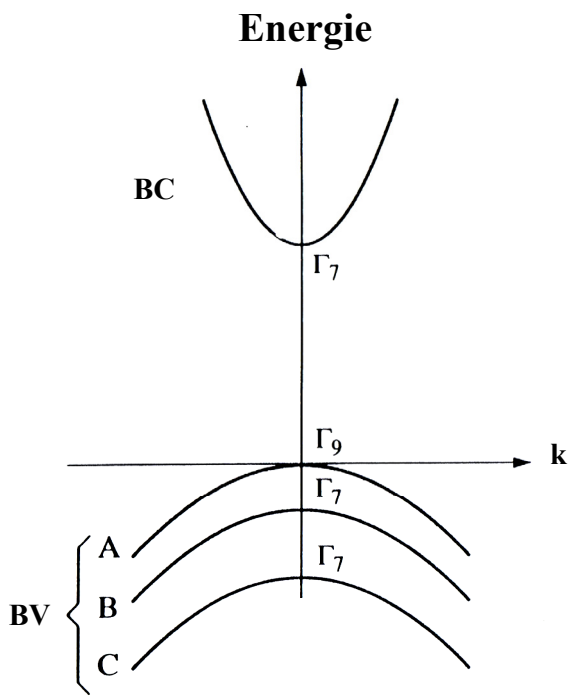


Fig. 1-4 : Représentation schématique de la structure de bandes d'un SC massif à structure würtzite autour de k = 0. Les symétries des états en k = 0 sont indiquées selon les notations standards.

Notons enfin qu'en toute rigueur ces états électroniques voisins du gap, répartis selon un schéma à quatre bandes (Fig. 1-3 et 1-4), ne sont pas indépendants. Dans la perspective du traitement des systèmes à confinement quantique en approximation de la masse effective, ils sont décrits par la théorie $\vec{k}\cdot\vec{p}$ [56] qui est une méthode de perturbation permettant d'exprimer chacun de ces états en $k\neq0$ en fonction des quatre états en $k=0$.

1.1.1.4. Propriétés optiques

Le CdSe massif est un SC à gap direct, c.à.d. que le minimum de la BC est en $k = 0$, comme le sommet de la BV. Il en découle que les transitions électroniques entre ces deux états s'opèrent "verticalement". Cette situation est conforme à la règle de conservation du vecteur d'onde dans l'interaction rayonnement-matière et permet d'envisager des transitions de type radiatif. Ainsi, l'excitation optique consiste à générer des paires électron-trou par transitions $BV \rightarrow BC$ à l'aide de photons d'énergie $h\nu \geq E_g$ qui sont alors absorbés. Par ailleurs, les porteurs générés relaxent par émission de phonons jusqu'aux extrema respectifs (thermalisation). Comme représenté schématiquement sur la Fig. 1-5, la paire électron-trou

peut alors se recombiner spontanément de façon radiative en émettant un photon : c'est la photoluminescence (PL).

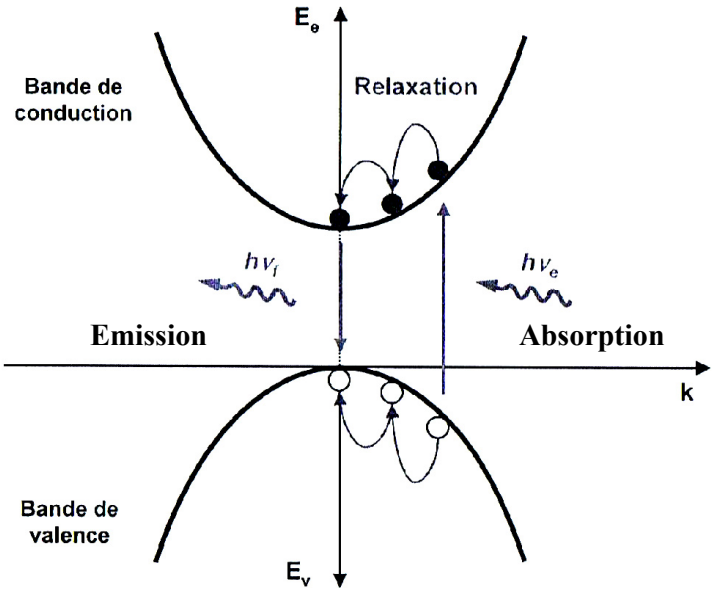


Fig. 1-5: Mécanisme d'absorption et de photoluminescence dans un SC massif.

En fait, l'électron et le trou générés sont liés par attraction coulombienne et forment alors un exciton. Le potentiel coulombien de cette paire électron-trou est donné par la relation:

$$V_c = -\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r_{e-h}} \tag{1.3}$$

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. Cette interaction réduit l'énergie de la paire électron-trou d'une quantité égale à $-E_X$ où E_X (< 0) désigne l'énergie de liaison de l'exciton. Les photons impliqués dans les transitions ont donc une énergie $h\nu = E_g + E_X$.

Par analogie avec l'atome d'hydrogène, on définit le rayon de Bohr de l'exciton a_x.

Pour l'atome d'hydrogène, l'énergie de liaison et le rayon de Bohr sont donnés respectivement par [55]:

$$E_0 = -\frac{m_0 q^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = -13{,}6\,\text{eV} \qquad \text{et} \qquad a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_0 q^2} = 0{,}0529\ \text{nm} \tag{1.4}$$

où seule la masse m_0 de l'électron intervient, puisqu'elle est peu différente de la masse réduite μ de l'ensemble proton-électron (la masse du proton étant très supérieure à celle de l'électron). Pour l'exciton, les masses effectives du trou et de l'électron sont du même ordre de grandeur ; il est donc nécessaire de prendre en compte la masse réduite μ donnée par :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \tag{1.5}$$

où m_e et m_h désignent les masses effectives de l'électron et du trou, respectivement. En outre, la constante diélectrique ε_r du SC doit intervenir. Finalement,

$$E_X = -\frac{\mu q^4}{8(\varepsilon_0\varepsilon_r)^2 h^2} = \frac{\mu}{m_0\varepsilon_r^2} E_0 \qquad \text{et} \qquad a_x = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_r h^2}{\pi\mu q^2} = \frac{m_0\varepsilon_r}{\mu} a_0 \tag{1.6}$$

Pour CdSe : E_X = -16 meV [54] et a_x = 5,6 nm [57]. La différence d'ordre de grandeur entre ces valeurs et celles de l'atome d'hydrogène ($E_X \sim 10^{-3}\ E_0$ et $a_x \sim 10^2\ a_0$) provient des valeurs de ε_r (~ 10) et de μ (~ 0,1 m_0) du SC.

1.1.2. Nanocristaux

1.1.2.1. Confinement quantique

Lorsque les dimensions du cristal, selon une ou plusieurs directions de l'espace, sont restreintes à des valeurs de l'ordre de la longueur d'onde de la fonction décrivant l'état d'un porteur (longueur d'onde de De Broglie λ_B), le mouvement de ce porteur est quantifié selon cette (ces) direction(s) : c'est le confinement quantique. Il a pour effet la discrétisation des niveaux d'énergie permis dans la direction de confinement, ainsi qu'un changement radical du profil de densité d'états en fonction de l'énergie. Les différents degrés de confinement sont illustrés sur la Fig. 1-6. En approximation de la masse effective, le confinement quantique se modélise par le puits de potentiel de largeur nanométrique que constitue le SC inséré dans un milieu de gap plus grand, voire dans un isolant.

Notons que, dans cette approximation, la masse effective contenant l'effet global du potentiel cristallin, les milieux puits et barrière sont implicitement traités comme continus et non plus cristallins. Dans chacun de ces milieux, la partie périodique de la fonction de Bloch (éq.1.1) n'intervient donc plus et les états des porteurs sont alors uniquement décrits par l'onde plane qui porte le nom de fonction enveloppe. Pour cette raison, le traitement des systèmes SC à confinement quantique en approximation de la masse effective porte souvent le nom de méthode ou approximation de la fonction enveloppe.

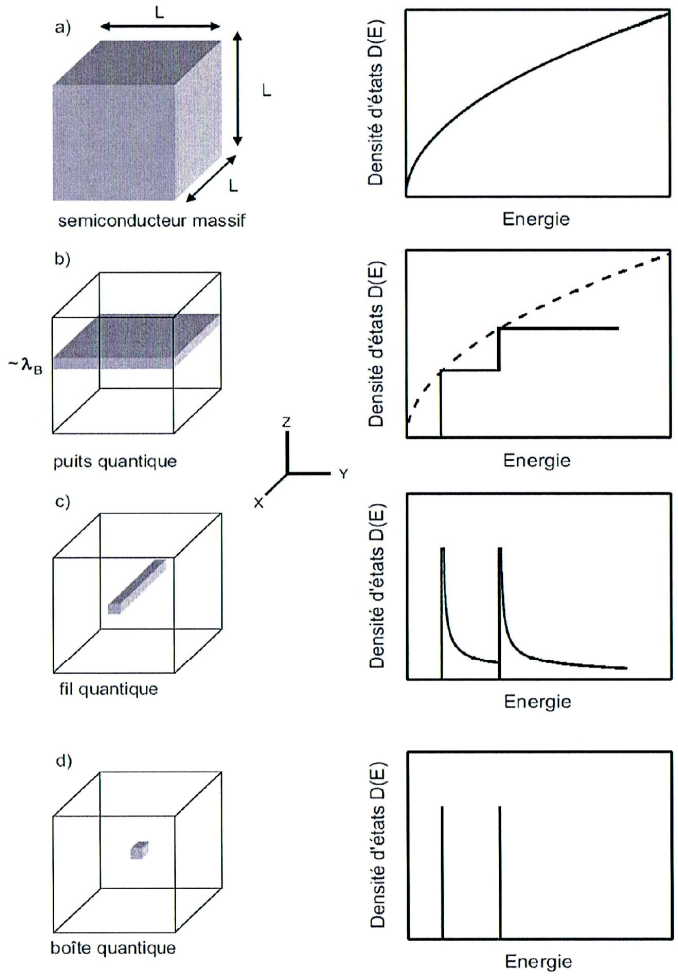


Fig. 1-6: Représentation des différents degrés de confinement quantique dans un SC ainsi que des profils de densité d'états électroniques correspondants. a) Echantillon massif de dimension L >> λ_B, b) puits quantique : confinement selon la direction z, c) fil quantique : confinement selon les directions y et z, d) boîte quantique : confinement selon les trois directions de l'espace.

Le cas qui nous intéresse est celui où les trois dimensions de l'espace sont restreintes, c.à.d. le cas des boîtes quantiques. Dans ces structures, l'énergie est totalement quantifiée, ce

qui donne une densité d'états discrète (Fig. 1-6 (d)). Cette discrétisation leur vaut l'appellation "d'atome artificiel", par analogie avec les états électroniques des atomes.

En approximation de la fonction enveloppe, les états propres des porteurs et leurs niveaux de confinement sont obtenus par application des conditions aux limites assurant la continuité de la densité de probabilité de présence et celle de la densité de courant aux interfaces puits-barrière. Comme mentionné au § 1.1.1.3, la méthode de la fonction enveloppe doit s'appliquer en toute rigueur dans le cadre de la théorie $\vec{k}\cdot\vec{p}$ [56,58-60]. En fait, de nombreux travaux sur les NC synthétisés par voie chimique (cf. par exemple réfs [61-64]) ont montré que le traitement des états de conduction et de valence par deux bandes paraboliques indépendantes (BC et BV A sur la Fig. 1-4) [65-67] constituait une approche convenable pour l'analyse des spectres optiques. Nous adopterons donc ici cette approximation.

Par ailleurs, les NC synthétisés par voie chimique sont en général dispersés dans une matrice isolante, pouvant être vitreuse ou organique, qui est à considérer a priori comme un milieu de « gap infini ». Dans ce cas, les NC sont traités comme des boites quantiques constituant un puits de potentiel de hauteur infinie.

Moyennant les hypothèses ci-dessus, dans une boîte parallélépipédique de dimensions L_x, L_y et L_z, les niveaux d'énergie propre d'un porteur de charge de masse effective m^* dépendent de trois nombres quantiques l, m et n :

$$E^{l,m,n} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\,m^*}\left(\frac{l^2}{L_x^2} + \frac{m^2}{L_y^2} + \frac{n^2}{L_z^2}\right) \tag{1.7.1}$$

Dans une boîte sphérique de rayon a (cas des NC étudiés ici), les niveaux d'énergie dépendent de deux nombres quantiques l et n :

$$E^{n,l} = \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2m^* a^2} \tag{1.7.2}$$

où $\chi_{n,l}$ représente la $n^{ième}$ racine de la fonction de Bessel sphérique d'ordre l ; $n \geq 1$ et $l \geq 0$.
Les valeurs énergétiques exprimées ci-dessus sont repérées par rapport au fond du puits et sont appelées énergies de confinement. Au fur et à mesure que les dimensions du NC diminuent, ces énergies augmentent ainsi que le gap effectif qui est composé du gap du SC massif auquel s'ajoutent les énergies des premiers niveaux de confinement d'électrons et de trous :

$$E_g^{eff} = E_g + E_e^{1,0} + E_h^{1,0} = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{1,0}^2}{2 m_e a^2} + \frac{\hbar^2 \chi_{1,0}^2}{2 m_h a^2} \quad (1.8)$$

La Fig. 1-7 illustre schématiquement la quantification qui consiste à passer du quasi-continuum des bandes dans le SC massif au spectre de niveaux d'énergie discrets dans le NC. Les niveaux de confinement y sont indiqués selon l'usage qui consiste à adopter les notations de physique atomique : ns pour l = 0, np pour l = 1, nd pour l = 2, etc.

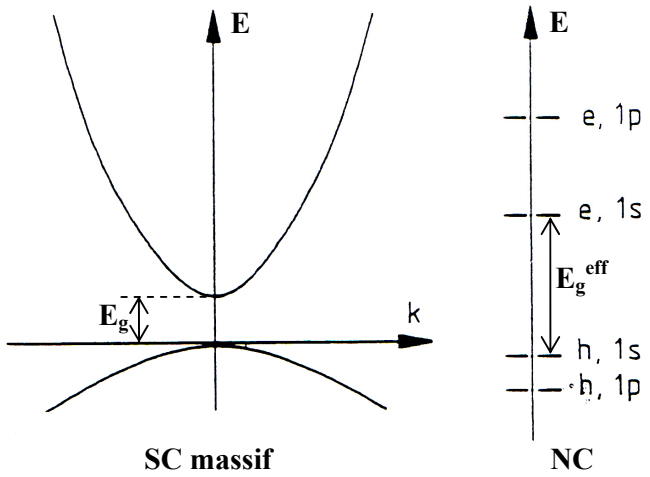


Fig. 1-7: Représentation schématique de la structure de bandes d'un SC massif et de la quantification du spectre énergétique des porteurs dans un NC.

1.1.2.2. Transitions optiques

Les transitions entre états confinés de valence et de conduction vérifient en général les règles de conservation du vecteur d'onde et devraient donc pouvoir être radiatives. Toutefois, les symétries des fonctions enveloppe impliquées dans le système confiné introduisent de nouvelles règles de sélection. Ainsi, avec le traitement courant de l'interaction rayonnement-matière en approximation dipolaire électrique, le nombre quantique *l* dans les NC sphériques doit être inchangé : $\Delta l = 0$. Dès lors, les premières transitions permises seront 1s-1s, 1p-1p, 2s-2s, 2p-2p, ...

Dans le traitement d'une paire électron-trou, il faut prendre en compte, ici encore, l'interaction coulombienne entre les deux porteurs (*cf.* éq. 1.3) en plus des effets de confinement. Or, l'énergie d'interaction coulombienne varie comme l'inverse d'une distance ($\propto 1/r_{e\text{-}h}$) tandis que l'énergie de confinement varie comme l'inverse du carré d'une distance

($\propto 1/a^2$). L'intensité de ces deux effets évolue donc différemment avec la taille a du système. On parle de confinement fort dans le cas où l'énergie de confinement domine ($a << a_x$) et de confinement faible dans le cas où l'interaction coulombienne est prépondérante ($a >> a_x$) [68]. Dans les deux cas, le problème se traite en termes de perturbation par rapport à l'effet prépondérant. Entre ces deux états extrêmes, lorsque $a \sim a_x$, le problème doit être résolu numériquement.

Les NC de CdSe étudiés ici ont un rayon *a* qui n'excède pas 2 nm alors que le rayon de Bohr de CdSe est de 5,6 nm. L'électron et le trou sont donc en régime de confinement fort et peuvent être considérés comme indépendants l'un de l'autre en première approximation. Ainsi les énergies de transitions optiques interbandes sont données d'après l'éq. 1.7, et sous réserve des règles de sélection énoncées plus haut, par l'expression:

$$h\nu = E_g + E_e^{n_e,l_e} + E_h^{n_h,l_h} = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{n_e,l_e}^2}{2 m_e a^2} + \frac{\hbar^2 \chi_{n_h,l_h}^2}{2 m_h a^2} \tag{1.9}$$

où les indices *e* et *h* réfèrent aux électrons de conduction et aux trous, respectivement. L'énergie de la première transition permise, dite transition fondamentale, correspond au gap effectif et est donnée par l'éq. 1.8.

En fait, même si le confinement est prépondérant, l'électron et le trou ne sont pas totalement indépendants, d'autant plus que, même si l'exciton ne peut pas être considéré comme légèrement perturbé par rapport au cas du milieu massif, l'interaction coulombienne est "forcée" par le confinement fort qui maintient les deux porteurs à proximité. Il faut donc prendre en compte l'interaction coulombienne en tant qu'élément perturbatif. C'est pourquoi, il est usuel, dans le régime de confinement fort, de qualifier d'excitoniques les énergies des transitions optiques. Dans le cadre de ce modèle, il est possible d'obtenir des expressions numériques approchées de ces énergies par résolution de l'équation de la masse effective complète [66] comportant le terme d'interaction coulombienne (éq. 1.3). Ainsi, avec $\chi_{1,0} = \pi$, l'énergie de la transition fondamentale est donnée par [66] :

$$h\nu = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2 a^2}\left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right) - 1{,}786 \frac{q^2}{4 \pi \varepsilon_0 \varepsilon_r a} \tag{1.10}$$

Le troisième terme décrit l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou en régime de confinement fort. En comparant ce terme à l'énergie de liaison de l'exciton E_X dans le

matériau massif (éq. 1.6), la contribution de l'interaction coulombienne à l'énergie de la transition fondamentale s'avère plus importante dans les NC que dans le SC massif. L'interaction électron-trou est ainsi "exaltée" par le confinement fort. Sa prise en compte permet d'interpréter les spectres optiques des NC de CdSe réalisés selon les procédés sur lesquels notre étude est basée [47].

A l'issue de ces éléments théoriques, il faut noter que l'approximation de la masse effective, consistant à traiter le SC comme un milieu continu, n'est raisonnablement valable que sur un grand nombre de périodes cristallines. Or, les NC de petites tailles étudiés ici ne comportent qu'une dizaine de périodes cristallines et la méthode de la fonction enveloppe pour l'analyse de leurs propriétés optiques est donc à la limite de sa validité. Ce point sera discuté en détail au Chapitre 5.

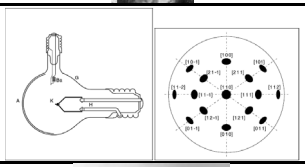
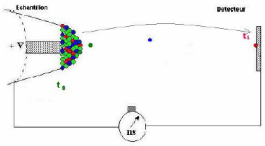
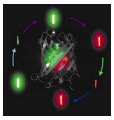
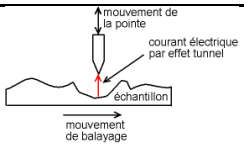
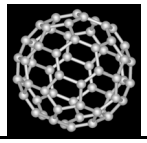
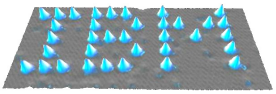
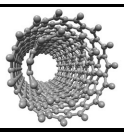
Enfin, il est important de noter que les propriétés décrites ci-dessus ne prennent pas en compte les effets de surface. Or, un NC de rayon compris entre 1 et 2 nm est constitué de quelques centaines d'atomes dont plus de la moitié se trouve en surface. La structure électronique d'un NC dépend donc fortement de la situation en surface comme la présence de liaisons pendantes, la reconstruction de surface ou, dans le cas de notre étude, la présence de ligands résiduels. Une des conséquences des effets de surface est la création de niveaux d'énergie supplémentaires dans la bande interdite qui peuvent induire un piégeage ou une recombinaison non-radiative des porteurs. Toutefois, la caractérisation optique de nos échantillons a porté essentiellement sur les transitions excitoniques et les effets de confinement quantique. Les effets de surface n'ont pas été abordés de façon quantitative et leur modélisation ne sera donc pas développée ici.

1.2. Procédés d'élaboration de NC de CdSe

1.2.1. Généralités

Le développement de la recherche sur les nanotechnologies a connu un accroissement grâce aux cibles telles que la santé, l'optoélectronique ou l'environnement. En effet, sans la volonté de ces différentes disciplines d'obtenir des moyens de faire face à leurs problématique, la technologie, au sens général du terme, n'aurait pas connu l'essor de la deuxième moitié du XXe siècle. A titre indicatif, le Tableau 1-1 donne une liste **non-exhaustive** des avancées technologiques essentielles. C'est notamment grâce au progrès dans

les composants et ces différents instruments que les moyens de caractérisation des nanomatériaux sont aussi poussés à l'heure actuelle.

DATE	AVANCEE TECHNOLOGIQUE	ILLUSTRATION
1948	Invention du transistor (à pointe), dispositif à trois électrode ayant valu à John Bardeen, Walter Brattain et William Shockley, des Laboratoires Bell (USA), le prix Nobel de Physique en 1956	
1951	Erwin Wilhelm Müller invente le principe de microscopie à émission froide (microscopie ionique). et sera le premier à observer des atomes	
1959	Richard P. Feynman (Prix Nobel de Physique 1965) « There's Plenty of Room at the Bottom » Passionné par les lois de la nature, il évoque la potentialité de maîtriser la matière à l'échelle atomique. Mais il précise que cela n'a jamais été fait car *« nous sommes trop grands »*	
1967	Addition d'un spectromètre à temps de vol à la microscopie ionique (E.W. Müller) : la sonde atomique est née	
1974	Eric Drexler popularise le terme de « nanotechnologie », après que le mot ait été initié par Norio Taniguchi (Tokyo)	
1974	Arieh Aviram et Mark Ratner d'IBM exposent le principe d'un redresseur de courant électrique basé sur des molécules organiques construites sur mesure (commutateur moléculaire)	
1981	Microscope à effet tunnel (surface conductrice ou SC) et Microscope à Force Atomique (surface non-conductrice) développé par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer (chercheurs d'IBM / prix Nobel physique 1986)	
1989	découverte des « fullerènes » (minuscules molécules de carbone pur composés de 60 atomes) par Richard Smalley, Robert Curl et Harold Kroto	
1990	Donald Eigler (chercheur d'IBM) Par déplacement de 35 atomes de xénon, les initiales d'IBM ont été dessiné en utilisant la pointe ultrafine du microscope STM	
1991	Mise en évidence des nanotubes de carbone par le physicien japonais Sumio Ijima, des Laboratoires NEC à Tusukuba	

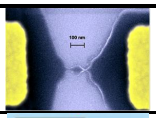
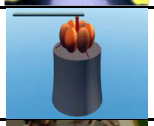
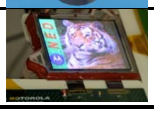
1996	Premier transistor électronique unimoléculaire avec un nanotube de carbone	
2000	Carlo Montemagno => nanomoteur hybride, 12 nm hauteur, 6 enzymes utilisant l'adénosine triphosphate comme carburant	
2005	Motorola annonce un premier prototype d'écran fabriqué à partir de nanotubes de carbone	

Tableau 1-1 : Classement chronologique des principales avancées technologiques contribuant à l'essor des nanotechnologies et/ou leurs acteurs

Ainsi, dans le domaine de la santé, l'élaboration de nanocristaux de type cœur-coquille de CdSe/ZnS a été envisagée pour la détection de virus respiratoires. En effet, la réponse optique de ces boites quantiques (quantum dots) étant remarquable, une fois fixées sur le virus, ce dernier peut être détecté en quelques heures, au lieu de 4 jours environ par des techniques standard [69]. Par ailleurs, des études récentes tendent à montrer tant l'intérêt majeur des NC pour le traitement de cellules tumorales que leurs effets plus ou moins nocifs sur les organismes vivants s'ils ne sont pas encapsulés ou fonctionnalisés [70-73]. Dans le domaine de l'optoélectronique, des NC de CdSe ont été incorporés dans des DELs ou ont prouvé leur utilité pour la conversion de l'énergie solaire (*cf.* introduction générale) [74-79].

1.2.2. Techniques bottom-up

Outre les progrès technologiques récents (§ 1.2.1) permettant la caractérisation précise des matériaux à l'échelle nanométrique, les progrès dans les voies d'élaboration de NC ont précisément porté sur la manipulation et l'assemblage d'objets à l'échelle nanométrique. A partir de là, deux approches antagonistes sont nées dans les stratégies de synthèse:

- L'approche « top-down » qui part d'un matériau massif [80].
- L'approche « bottom-up » qui consiste en l'assemblage d'unités cristallines selon la structure et la taille du système visé.

Bien que menant à des résultats reproductibles, l'approche top-down reste encore limitée dans l'obtention de NC de quelques nanomètres. L'approche bottom-up, basée sur une structure préformée appelée **précurseur**, permet d'obtenir des NC de quelques nanomètres

seulement. C'est cette deuxième approche qui a retenu toute notre attention dans le cadre des travaux effectués au cours de la thèse.

1.2.3. Surface d'un NC

Les NC présentent un intérêt particulier pour l'étude des surfaces et des interfaces de divers matériaux car leurs propriétés optoélectroniques varient en fonction de leur taille. A titre d'exemple, le CdSe est l'un des composés les plus étudiés car, tout en permettant la même échelle de tailles de NC que la plupart des SC (de 1 à 11 nm, la structure évolue d'une dizaine à quelques centaines d'atomes), la modification de ses propriétés optoélectronique s'observe dans le domaine spectral du visible.

En revanche, un facteur important lié à l'évolution de la taille d'un NC est la variation de la surface "active" de l'agrégat [81]. En effet, plus la taille d'une particule diminue, plus son rapport nombre d'atomes sur surface augmente. A titre d'exemple, un NC de 1,2 nm de diamètre possèdera 88% des atomes en surface et absorbera à $\lambda = 420$ nm tandis qu'un NC de même nature mais de diamètre 8,5 nm possèdera 20% des atomes en surface avec une absorption photonique à $\lambda = 650$ nm [82].

Enfin, Un autre paramètre crucial par rapport à la relation aire-volume sera la nature de la surface de l'agrégat (par exemple : fonctions organiques) lors de l'élaboration [83]. Le contrôle du confinement quantique devra être le plus précis possible (isolement parfait entre deux boites quantiques consécutives [44]).

1.2.4. Etat de l'art sur l'élaboration et la caractérisation de NC de CdSe

A l'échelle du nanomatériau, la croissance est si rapide que le contrôle de la taille et de la qualité de la surface est la difficulté première. Mais avec les méthodes actuelles, il est possible de synthétiser quelques grammes de NC avec un contrôle très précis de leur taille à 0,2 nm près. A l'origine, la première voie de synthèse de NC rapportée a consisté en une précipitation contrôlée de précurseurs dissous en solution. La réaction de type métathèse (échange de radicaux) entre les précurseurs métalliques et chalcogénés se faisait dans un solvant polaire (eau, méthanol, acétonitrile, …) et se terminait relativement rapidement par une agglomération rapide en nanocristallites de tailles plus ou moins variées selon la température du milieu réactionnel. Le contrôle de la croissance a été décrit comme une

compétition thermodynamique entre la floculation des plus grosses particules et la dissolution des plus petites, appelé modèle d'Ostwald (§ 3.1.1.) [84]. Les facteurs influençant la taille moyenne finale des NC étaient le temps de réaction, la température du milieu réactionnel, la solubilité des différents précurseurs dans le solvant employé, la constante diélectrique du solvant ainsi que le pH. L'agglomération des particules de la suspension colloïdale a été contrôlée en jouant sur les forces d'interaction (répulsion) Coulombienne entre chaque particule individuelle, *c.à.d.* par ajout d'excès d'ions métallique ou de chalcogène [85-87]. Une autre solution a consisté à ajouter un polymère ou une espèce polyélectrolyte dans le milieu réactionnel qui encapsulait la surface des particules individuelles et réduisait alors la mise en contact et donc la floculation [88,89].

Par la suite, d'autres voies de synthèses ont cherchées à minimiser la dispersion de taille inhérente au mode d'élaboration en incluant les matériaux nanométriques dans des systèmes de type zéolithes [90-92], polymères [93-95], micellaires ou micellaires inverses [96-101]. Une solution contenant des micelles de solvant polaire (typiquement H_2O) ainsi qu'un surfactant (tensioactif anionique AOT [bis (2-éthylhexyl)sulfosuccinate] ou SDBS [dodécylbenzènesulfonate de sodium]) dans un solvant non-polaire (heptane, …) est mise sous agitation pour éviter la coalescence des gouttes, le tout formant une couche micellaire inverse (*c.à.d.* têtes polaire vers l'intérieur de la micelle). Le contrôle de la taille se faisait par variation du rapport eau/surfactant. Les précurseurs métalliques et les chalcogènes étaient alors introduits puis réagissaient avec les gouttes en solution. La surface pouvait être fonctionnalisée par ajout d'un ligand organique tel du thiophénol. Mais du fait de la faible solubilité des précurseurs et de la quantité de solvant nécessaire, les rendements de réaction étaient très faibles. De plus, les échantillons obtenus par cette méthode présentaient une large bande d'absorption ainsi qu'une large et intense bande d'émission située dans le rouge et dont l'origine était liée à des recombinaisons radiatives sur des défauts de surface [85,102,103]. La qualité des nanocristaux (dispersion de taille et cristallinité) de CdSe s'est améliorée par le développement de la méthode de dégradation thermique de précurseurs, méthode dite « lyothermale » (activation thermique dans un solvant), dans un milieu surfactant de type oxyde de trioctylphosphine, méthode développée par Murray *et al.* [104] L'augmentation de la température de réaction (280-350°C) a eu pour effet d'améliorer le rendement du système {nucléation+croissance} d'où une meilleure dispersion de taille et une élimination de certains défauts de structure [104-106]. L'injection rapide de la solution de tri-n-octylphosphine (TOP) contenant les précurseurs, diméthyle cadmium (Me_2Cd) et séléniure de tri-n-octylphosphine (TOPSe), dans une solution à 300 °C d'oxyde de tri-n-octylphosphine

(TOPO) induit une baisse de température jusqu'en deçà du point de nucléation des précurseurs. Le processus de grossissement, basé sur la maturation d'Ostwald (§ 2.2) n'intervient alors que lorsque la température du milieu réactionnel (MR) est élevée à 280 - 300 °C. Les NC peuvent alors être isolés de la solution par précipitation et redispersion dans des solvants non-polaires tels l'hexane ou le toluène. Cette méthode présente l'avantage d'obtenir des NC avec une dispersion de taille relativement réduite. Celle-ci peut d'ailleurs être améliorée en jouant sur la différence de solubilité entre les NC de plus grande taille et les plus petits. En effet, les plus grands NC sont nettement moins solubles et la reprécipitation dans un « non-solvant » permet d'éliminer les plus petits NC et ainsi d'améliorer encore la distribution en taille globale. Cette méthode est appelée **précipitation sélective en taille**.

Alivisatos *et al.* [107] ont modifié, un an plus tard, cette méthode en procédant à l'injection des précurseurs à 350°C. Là encore, le fait d'augmenter la température engendre un rendement de nucléation plus important et par conséquent une dispersion en taille plus restreinte. Par ailleurs, durant la phase de croissance, une concentration importante en précurseurs était maintenue par ajouts continus de petites quantités de précurseurs stabilisés à 300 °C. Ceci avait pour effet d'éviter la croissance des plus grosses particules et favoriser la formation continue de plus petites (*c.à.d.* maintien constant dans la zone de maturation d'Ostwald). Les désavantages des méthodes inspirées de celle d'Alivisatos [35] et Murray [104] sont les faibles rendements de réaction dus à l'ajout continu de précurseurs durant la synthèse, la grande sensibilité des réactifs à l'air (précautions extrêmes de stockage et de manipulations), les variables de manipulations (quantité et vitesse d'injection) ainsi que la différence de réactivité des réactifs. En effet, à titre d'exemple, pour les matériaux à base de cadmium, la réaction de synthèse de CdSe se contrôle plus facilement que celle de CdS ou CdTe. Plus généralement, ceci vient de la plus grande réactivité chimique du métal employé, de la stabilité à l'oxydation, des forces d'interaction électron-électron ou électron-phonon mises en jeu ou encore de l'ionicité des réseaux métal-chalcogène produits [108].

De ce fait, des groupes tels que Peng *et al.* ont modifié cette méthode en procédant à l'injection de précurseurs non-organométalliques tels l'oxyde de cadmium (CdO) ou l'acétate de cadmium ($Cd(OAc)_2$) dans le même type de solvant et ont obtenus des NC de CdSe de très bonnes qualités mais toujours en faibles quantités et avec la même imprécision sur la température de nucléation [48,109-111].

Une autre voie d'élaboration, dite **synthèse par source unique de précurseur**, consiste à synthétiser un précurseur préformé, contenant les liaisons métal-chalcogène, qui servira de support au grossissement thermique par voie lyothermale mais à plus basse

température que les méthodes décrites ci-dessus. De nombreux nanomatériaux ont été synthétisés par cette voie et celle-ci présente l'avantage de pouvoir utiliser des précurseurs qui ne seraient pas stables à plus hautes températures ou de former des NC non-synthétisables par les voies précédentes (*c.à.d.* modification de la nature du précurseur) [112-115]. Dans la mesure où les conditions de réactions sont maitrisées (cinétique, thermodynamique) le contrôle du grossissement en nanomatériaux se fait par l'ajustement initial des proportions stœchiométriques en Cd et Se. Ainsi préparé, le précurseur sert de noyau au grossissement qui ne consiste alors plus qu'à un réarrangement structural, sans dissolution et sans effet initial de nucléation (température) [47]. Par ailleurs, en adéquation avec ce qui a pu être observé pour toutes les techniques d'élaboration, la plus grande échelle de tailles disponibles a été obtenue pour CdSe, ce qui en fait un des matériaux les plus étudiés.

Parallèlement à l'évolution des voies d'élaboration de ces deux dernières décennies, la recherche s'est nettement intensifiée dans le domaine de l'étude des propriétés optoélectronique de NC, en vue d'obtenir des particules possédant une cristallinité toujours meilleure ainsi qu'une distribution de taille restreinte. Un des évènements majeurs correspond à la démonstration de Louis Brus qui met en relation l'évolution des propriétés optiques de CdSe et le modèle du confinement quantique [66,116]. Parallèlement aux études portant sur les NC de type II-VI, III-V et IV-VI (tant sur les oxydes métalliques que sur d'autres types), CdSe est resté un des systèmes les plus étudiés. Une première percée est apparue en 1993 où Murray, Norris et Bawendi ont développé la synthèse de NC de CdS, CdSe et CdTe par pyrolyse à haute température de précurseurs organométalliques [104]. Ceci a permis le contrôle précis de la taille des NC, de leur monodispersité et par conséquent le contrôle de la structure électronique tant expérimentalement que théoriquement [117-122]. Différentes techniques de caractérisation se sont attachées à déterminer de plus en plus précisément les caractéristiques intrinsèques de ces boites quantiques. Outre l'accès, traditionnellement mis en œuvre depuis plus d'une décennie, aux dimensions par les techniques aujourd'hui traditionnelles de microscopies électroniques (Microscopie Electronique à Transmission [MET], Microscopie Electronique à Balayage [MEB], Microscopie à Force Atomique [MFA],…[123-131]) d'autres techniques ont cherché à aller de plus en plus vers les propriétés de la boite quantique. Ainsi, la spectrométrie optique a permis d'observer les largeurs de bandes, les transitions optiques en fonction de la taille des boites et d'expliquer les phénomènes de clignotements [37,132]. Des études structurales se sont penchées sur les transitions de phase de CdSe sel gemme en CdSe würtzite [133]. Les temps de déphasage des

porteurs électroniques [134] ainsi que les transitions intra-bandes ont été déterminées par la spectroscopie résolue en temps à l'échelle femtoseconde [34,135-139]. Par la mesure des fréquences de vibrations, la spectroscopie Raman a permis de déterminer les symétries dans les NC de CdSe [140-148]. Les techniques de spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et de microscopie électronique à balayage en transmission et/ou à contraste chimique en numéro atomique (STEM, Z-STEM) ont donné plus de détails quant à l'étude des différentes surfaces et interfaces des NC [44,149-153]. Dans les années 2000, Alivisatos et Murray avaient également établi un bilan de l'état de l'art, concernant les techniques principales de caractérisation sur CdSe [32,154,155].

Chapitre 2

Elaboration de nanocristaux

par voie chimique

2. Elaboration de nanocristaux par voie chimique

La voie de synthèse de CdSe retenue dans ce travail consiste en une adaptation de la voie décrite en fin de chapitre 1. La description du processus sol-gel (*c.à.d.* solution-gélification) mis en jeu dans la synthèse de précurseurs organométalliques, les voies de synthèse ainsi que les différents processus de grossissement en nanocristaux (NC) à partir de ces précurseurs sont présentés dans ce chapitre.

2.1. Schéma général du processus de synthèse

L'élaboration de NC est effectuée en deux étapes successives et complémentaires (Fig. 2-1) à partir d'une source unique de précurseurs, à savoir (i) la synthèse de précurseurs organométalliques de type thiophénolates de cadmium et/ou de zinc de formule générale $[(CH_3)_4N]_{2-4}$ $[M_xL_y(SC_6H_5)_z]$ (avec M = Cd ou Zn ; L = Se ou S ; x = 4,10 ou17 ; y =0, 4 ; z = 10, 16 ou 28 ; $(SC_6H_5)^-$ = $(SPh)^-$ = thiophénolate ; $[(CH_3)_4N]^+$ = tétraméthylammonium), par voie sol-gel, puis (ii) le grossissement en NC dans un solvant coordinant qui fonctionnalisera et protègera l'agrégat. Contrairement aux autres approches où le mélange réactionnel contient les deux processus en un système {nucléation + croissance}, notre première étape permet la synthèse d'une structure stable qui servira de noyaux préexistants qui grossiront thermiquement dans la seconde partie en présence d'un solvant coordinant [156].

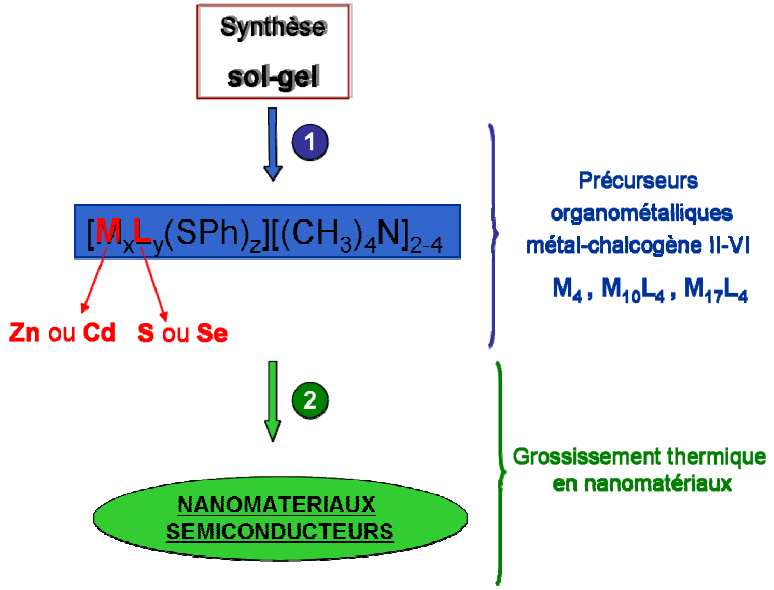


Fig. 2-1 : Voie d'élaboration de type source unique de précurseurs utilisée dans le cadre de l'élaboration de nanomatériaux semiconducteurs.

Les précurseurs organométalliques, représentés sur la Fig. 2-2, ont été synthétisés dans la première étape de notre travail. Ils sont de types thiophénolates de cadmium ou de zinc. Les thiophénolates sont représentés par des sphères blanches situées en surface de la structure. Les sphères rouges représentent les molécules de chalcogène qui sont uniquement liées à des atomes de métal (sphères noires). Il est à noter que les précurseurs de structure $M_{10}L_4$ et $M_{17}L_4$ sont obtenues par réaction du chalcogène (S ou Se) avec le précurseur M_4 ; ainsi, le « germe de cristal II-VI » n'apparaît qu'à partir de la structure $M_{10}L_4$. Les molécules de contre-ion $[(CH_3)_4N]^+$ n'étant pas représentées sur la structure, la charge globale de la structure correspondante est précisée sur la Fig. 2-2.

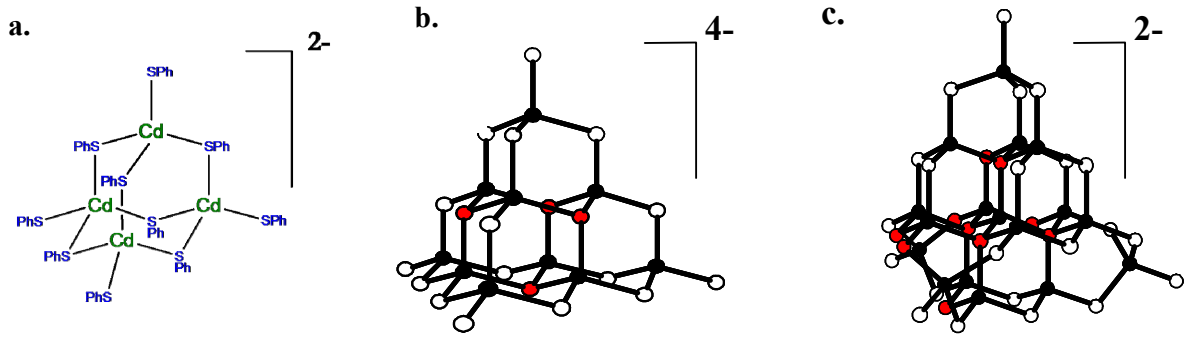


Fig. 2-2 : Représentation de la structure des précurseurs (a) M_4, (b) $M_{10}L_4$ et (c) $M_{17}L_4$. Les sphères blanches représentent les thiophénolates (SPh), les sphères noires correspondent aux atomes de métal (M) et les sphères rouges sont à relier aux atomes de chalcogènes (L) présents à l'intérieur de la structure.

2.2. Synthèse à partir de précurseurs organométalliques par procédé sol-gel

Lors d'un mélange initial de réactifs dans un milieu réactionnel (MR), différentes réactions « inter-particulaires » peuvent intervenir dans ce que l'on nomme le processus sol-gel. Nous pouvons distinguer trois phases :

- la phase de nucléation
- la phase de croissance
- la phase de maturation.

Ces trois étapes essentielles sont très souvent interconnectées et face à une réaction en solution, leur distinction n'est pas toujours aisée. Les deux premières étapes que sont la nucléation et la croissance furent étudiées dès le début du 19e siècle tandis que la première véritable étude sur la troisième étape ne fut menée qu'en 1900 par Ostwald [157]. A l'aide de

ses observations et grâce aux travaux de Thomson réalisés quelques années auparavant (1871) [158], Ostwald a alors établi une relation entre la concentration en réactifs en fonction du temps de réaction permettant de prévoir l'évolution de la taille d'une particule subissant l'effet de Gibbs-Thomson [157,159]. Ce phénomène est appelé **maturation d'Ostwald**, illustré par le fait qu'au dessous d'une certaine taille critique t_c, les particules sont consommées. En revanche, lorsque le diamètre de ces agrégats est supérieur à t_c, ceux-ci poursuivent leur grossissement.

En se plaçant dans la première phase de nucléation, les réactions entre les différentes particules (précurseurs ou réactifs) du MR peuvent être contrôlées à la fois par la diffusion mais aussi par une barrière énergétique à l'interface du précipité [160] comme l'illustre la Fig. 2-3. Ceci signifie qu'une molécule de réactif située dans l'environnement (matrice M) du germe de précipité n'ira apporter sa contribution à la continuation du processus de précipitation que si (i) les paramètres de réaction (concentration en réactifs, dimension barrière frontière, rayon hydrodynamique, …) sont optimaux afin d'alimenter la formation du précipité qui tend à occuper tout l'espace disponible et/ou (ii) la barrière (chimique, thermodynamique, …) ne nécessite pas un apport d'énergie extérieure.

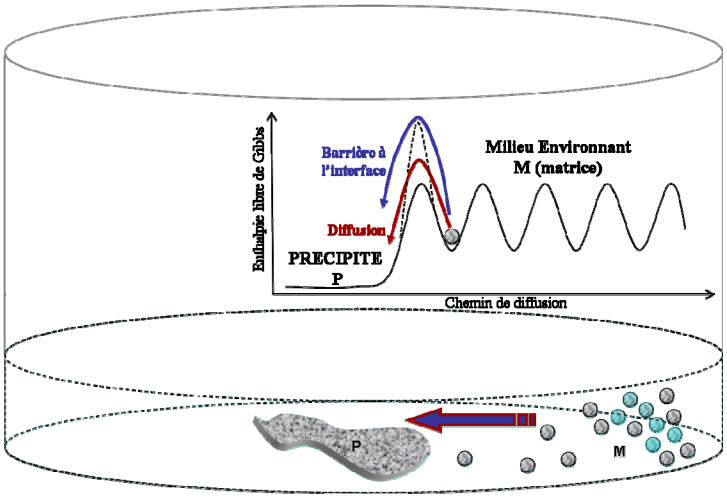


Fig. 2-3 : Représentation schématique de la variation de l'enthalpie libre pour un atome de réactif diffusant. Deux régimes possibles sont représentés : la réaction est limitée soit uniquement par la diffusion, soit aussi par la réaction à l'interface [160].

Comme illustré sur la Fig. 2-4, l'augmentation soudaine de la concentration des réactifs en solution durant la phase initiale de mélange (sursaturation à l'étape I) permet au système de dépasser cette barrière à l'interface et par conséquent de voir l'apparition d'un

premier précipité (étape II). La formation de ces germes constituant le précipité s'accompagne d'une consommation des réactifs et donc d'une diminution de la concentration dans le milieu. Lorsque cette dernière passe en dessous du seuil de nucléation, la germination est stoppée. Les germes vont ensuite croître rapidement et de manière homogène entraînant la consommation totale des réactifs (étape III).

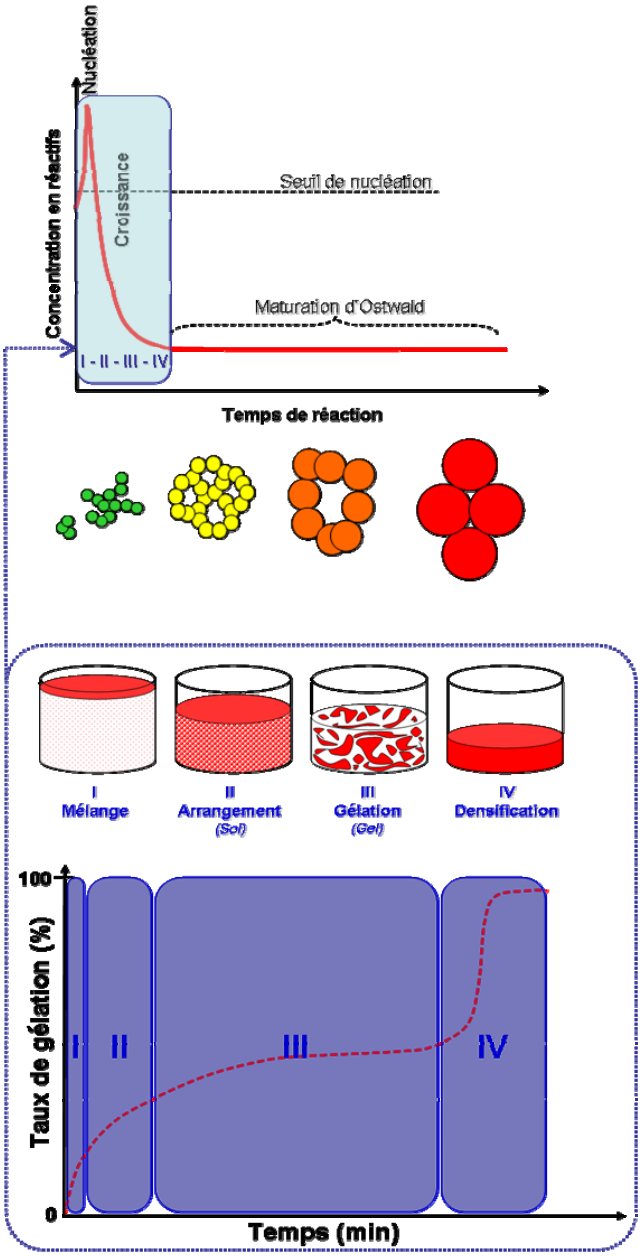


Fig. 2-4 : Processus sol-gel appliqué à la synthèse de NC semiconducteurs.

Lorsque leur concentration devient insuffisante pour permettre une croissance homogène des particules, le système passe dans la phase de maturation d'Ostwald (fin de l'étape IV). Durant cette période, les particules les plus petites, dont l'énergie de surface est plus élevée, vont se

dissoudre au profit de la croissance des plus grosses. Généralement, la maturation d'Ostwald conduit à des dispersions en taille assez larges (≈15%). Afin d'obtenir des nanocristaux monodisperses (dispersion <10%), deux conditions doivent être respectées : la germination doit se faire dans une fenêtre de temps étroite et la réaction doit être arrêtée avant la phase de maturation d'Ostwald.

Dans notre cas, afin d'éviter d'entrer prématurément dans la phase de maturation d'Ostwald, nous procédons à la germination rapide dans un minimum de solvant pour éviter la re-dissolution des particules les plus petites (étape IV). Lors de cette phase de recristallisation, les conditions opératoires (minimum de solvant et réaction proche de l'ébullition) permettent d'accélérer la phase de densification (IV) et d'augmenter ainsi la pureté des cristaux de précurseurs obtenus. Les détails de synthèse seront présentés dans le § 2.3. ci-après.

2.3. Synthèse de précurseurs de nanomatériaux semiconducteurs

De nombreuses voies d'élaboration de NC de CdSe ont été proposées ces deux dernières décennies mais, dans le cas de la voie chimique, les synthèses de type pyrolyse de précurseurs dans des solvants coordinants ont été majoritairement retenues. La maturation d'Oswald régissant principalement le phénomène, les cristaux de plus grandes tailles sont favorisés. Les inconvénients de cette voie d'élaboration résident dans une sensibilité à l'oxydation à l'air ainsi que dans une toxicité élevée des précurseurs employés (acides mercaptocarboxyliques bifonctionnels, pyridine, disulfure d'hydrogène,….). Ceci nécessite donc des contraintes de manipulation importantes (atmosphère inerte, …) d'où un contrôle difficile des étapes de nucléation des NC aux hautes températures [47,104,161-166].

Le Tableau 2-1 présente les différents précurseurs synthétisés lors de notre travail. Parmi ceux synthétisés, les dérivés chlorés* n'ont pas été employés pour produire des NC. Malgré le fait que le CdSe était le principal SC visé, l'ensemble de ces composés a montré son utilité dans le travail de synthèse ainsi que dans leur étude par spectrométrie de masse (SM). En effet, l'étude par SM étant basée sur l'ionisation du composé, la validation du protocole de caractérisation a nécessité d'étudier différents types de composés afin de :

* composés synthétisés et étudiés par spectrométrie de masse mais non-étudiés dans ce manuscrit

- comparer différents composés présentant différentes énergies d'ionisation ;
- observer le comportement de ceux-ci en modifiant (i) la nature du métal et/ou (ii) du chalcogène.

Les composés chlorés présentent des rendements de synthèse inférieurs à ceux obtenus pour les autres précurseurs (< 10 %) et les pics pseudo-moléculaires recherchés en spectrométrie de masse ne sont pas détectés (chapitre 3).

Par souci de clarté, nous nommerons dans la suite du manuscrit les différents composés selon leur appellation simplifiée présentée dans le Tableau 2-1, hormis dans le cadre d'une explication détaillée nécessitant la nomenclature complète.

Taille de précurseur	Composé	Nom	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)
M_4	$[Me_4N]_2\ [Cd_4(SPh)_{10}]$	Cd_4	1689,63
	$[Me_4N]_2\ [Cd_4(SPhCl)_{10}]$ *	Cd_4Cl_{10}	2043,61
	$[Me_4N]_2\ [Zn_4(SPh)_{10}]$	Zn_4	1495 ,74
$M_{10}L_4$	$[Me_4N]_4\ [Cd_{10}Se_4(SPh)_{16}]$	$Cd_{10}Se_4$	3480,90
	$[Me_4N]_4\ [Cd_{10}S_4(SPh)_{16}]$	$Cd_{10}S_4$	3295,67
	$[Me_4N]_4\ [Cd_{10}S_4(SPhCl)_{16}]$ *	$Cd_{10}S_4Cl_{16}$	3866.99
	$[Me_4N]_4\ [Zn_{10}Se_4(SPh)_{16}]$	$Zn_{10}Se_4$	2998,49
	$[Me_4N]_4\ [Zn_{10}S_4(SPh)_{16}]$	$Zn_{10}S_4$	2810,91
$M_{17}L_4$	$[Me_4N]_2\ [Cd_{17}S_4(SPh)_{28}]$	$Cd_{17}S_4$	5264.75

Tableau 2-1 : Nomenclature complète et simplifiée des précurseurs organométalliques de type thiophénolates de cadmium ou de zinc répartis selon la taille d'agrégat et masses molaires correspondantes.
***composés synthétisés et étudiés par spectrométrie de masse mais non-étudiés dans ce manuscrit**

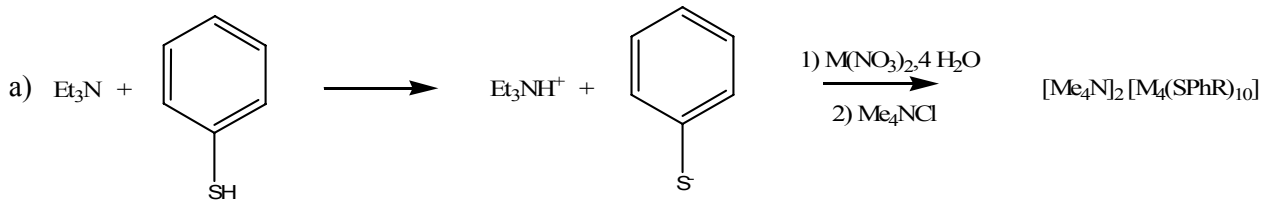
2.3.1. Modes d'élaboration de thiophénolates de tailles M_4 et $M_{10}L_4$

Deux types de précurseurs peuvent être obtenus avec les formules générales suivantes : $[Me_4N]_2\ [M_4(PhS)_{10}]$ et $[Me_4N]_4\ [M_{10}L_4(PhS)_{16}]$, M = Cd ou Zn, L = S ou Se. Le chlorure de

tétramethylammonium $[Me_4N]^+Cl^-$ fournit le composé (contre-ion) nécessaire à la stabilisation du composé.

2.3.1.1. Synthèse de $[Me_4N]_2$ $[M_4(PhS)_{10}]$

La Fig. 2-5 représente la réaction générale de synthèse du composé $[Me_4N]_2$ $[M_4(PhS)_{10}]$ nommé M_4.



b) $10\ C_6H_5SH + 4\ Et_3N + 2\ Me_4NCl \rightarrow [Me_4N]_2[M_4(SPh_{10})] + 8\ NO_3^- + 2\ Cl^-$

Fig. 2-5 : Voie générale (a) de synthèse du précurseur organométallique de taille M_4 (M = Cd ou Zn) et réaction bilan (b) de synthèse de $[Me_4N]_2[M_4(SPh)_{10}]$.

Deux solutions de 182 mmol de thiophénol (20 g) et 182 mmol de triéthylamine (18,5 g), respectivement, dans 60 mL de méthanol sont introduites sous agitation dans un bécher de 250 mL. Une solution de 68 mmol de nitrate de cadmium (21 g) dans 60 mL de méthanol, est ajoutée très lentement à l'aide d'une ampoule d'addition. Après complète dissolution du précipité formé, une solution de 77 mmol de chlorure de Tétraméthylammonium (8,4 g) dans 40 mL de méthanol est ajoutée, puis la solution finale est mise à cristalliser dans un mélange d'eau et de glace. Les cristaux sont enfin filtrés puis recristallisés dans l'acétonitrile. Dans la réaction de synthèse de M_4 (Fig. 2-5, b), le nitrate réactif est le réactif limitant.

2.3.1.2. Synthèse de $[Me_4N]_4$ $[M_{10}L_4(PhS)_{16}]$

La Fig. 2-6 représente la réaction générale de synthèse du précurseur $[Me_4N]_4$ $[M_{10}L_4(PhS)_{16}]$ nommé $M_{10}L_4$ à partir du composé M_4. A une solution de $[Me_4N]_2$ $[M_4(PhS)_{10}]$ dans de l'acétonitrile est ajoutée une quantité suffisante de chalcogène élémentaire sous forme de poudre. La solution est laissée au repos pendant plusieurs jours à température ambiante favorisant la formation des cristaux.

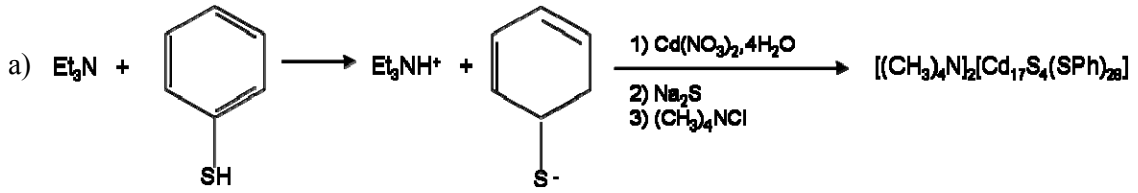
$$5\ [Me_4N]_2[M_4(SPh_{10})] + 8\ L \rightarrow 2\ [Me_4N]_4[M_{10}L_4(SPh_{16})] + 2\ Me_4N^+ + 18\ SPh^-$$

Fig. 2-6 : Synthèse du précurseur organométallique de taille $M_{10}L_4$ (M = Cd ou Zn) à partir du précurseur M_4 par ajout du chalcogène L.

A 8,9 mmol de $(Me_4N)_2[Cd_4(SPh)_{10}]$ (15 g) dissous dans 50 mL d'acétonitrile, 9,4 mmol de soufre (0,30 g) sont ajoutés en une seule portion et sous agitation. La solution est agitée jusqu'à complète dissolution du précipité blanc formé, puis laissée à température ambiante jusqu'à cristallisation complète (environ cinq jours).

2.3.2. Synthèse du précurseur de taille $M_{17}L_4$

La Fig. 2-7 représente la réaction générale de synthèse du précurseur de taille $M_{17}L_4$.



$$b)\ 28\ C_6H_5SH + 17\ Cd(NO_3)_2 + 4\ Na_2S + 2\ Me_4N^+ \rightarrow [Me_4N]_2[Cd_{17}S_4(SPh_{10})] + 8\ NO_3^- + 2\ Cl^-$$

Fig. 2-7 : Voie générale (a) de synthèse du précurseur organométallique de taille $M_{17}L_4$ (M = Cd ou Zn) et réaction bilan (b) de synthèse de $[Me_4N]_2[Cd_{17}S_4(SPh)_{28}]$.

Une solution de 65 mmol de nitrate de cadmium (15,4 g) dans 30 mL d'acétonitrile est placée dans une ampoule à addition. 20 mmol de sulfure de sodium (1,5 g) sont dissous dans 30 ml de méthanol et placés dans une seconde ampoule à addition. 80 mmol de thiophénol (8,9 g) et 80 mmol de triéthyle amine (8,1 g) sont dissous dans 30 mL d'acétonitrile et placés dans un tricol. Les deux solutions contenues dans les ampoules à addition sont ajoutées dans le tricol goutte à goutte (~ 1 goutte / 5 secondes) à une température de 50°C. Après ajout de 18 mmol de chlorure de tetramethylammonium, la cristallisation se fait à température ambiante après 12h. Après filtration sous vide et lavage par un mélange 1:1 de CH_3CN/Et_2O, des cristaux jaune pâle sont obtenus.

Dans le cadre de notre étude sur l'élaboration de nanomatériaux SC de type II-VI par la voie du précurseur unique, le composé $Cd_{17}S_4$ n'a pas été synthétisé, selon la réaction présentée ci-dessus (Fig. 2-7), en vue de son grossissement thermique en nanomatériau. Ce

composé a été synthétisé en vue de l'analyse par SM (chapitre 3, § 3.3.2) d'un précurseur de taille supérieure à ceux utilisés pour le grossissement thermique, *c.à.d.* Cd_4 et $Cd_{10}S_4$, afin de confirmer les tendances de stabilité observées pour ces autres composés. Des études complémentaires pourraient être menées quant à l'utilisation d'un précurseur de taille $M_{17}L_4$ comme support de grossissement thermique selon la méthode employée dans notre travail (cf. § 3.4, noyau M_4L_4).

2.4. Grossissement thermique de nanomatériaux semiconducteurs

Comme indiqué dans le § 1.2.4., un des points communs de beaucoup de voies d'élaboration de nanomatériaux SC concerne la gamme de taille accessible relativement limitée. Le développement de la synthèse par source unique de précurseurs permet d'obtenir une plus large gamme de taille de nanomatériaux et répond ainsi plus précisément aux attentes du développement des technologies utilisant les NC SC.

La voie d'élaboration de NC basée sur des précurseurs inorganiques de thiophénolates de cadmium permet d'obtenir des NC stables sous conditions ambiantes avec une précision accrue de leur taille. Le nanomatériau CdSe est alors obtenu par injection de ce précurseur dans un solvant de type alkylamine. Par réaction d'échange entre la tête polaire amine du solvant et les thiophénolates présents en surface de la structure du précurseur, ce dernier s'effondre suite à la lacune stérique induite et l'ensemble va se reconstruire sur un noyau commun (voir § 3.4.) pour former une structure cristalline de CdSe. La Fig. 2-8 représente la réaction entre l'hexadécylamine (HDA ; $CH_3(CH_2)_{15}NH_2$, point de fusion : 47°C) et le précurseur $(Me_4N)_4[Cd_{10}Se_4(SPh)_{16}]$.

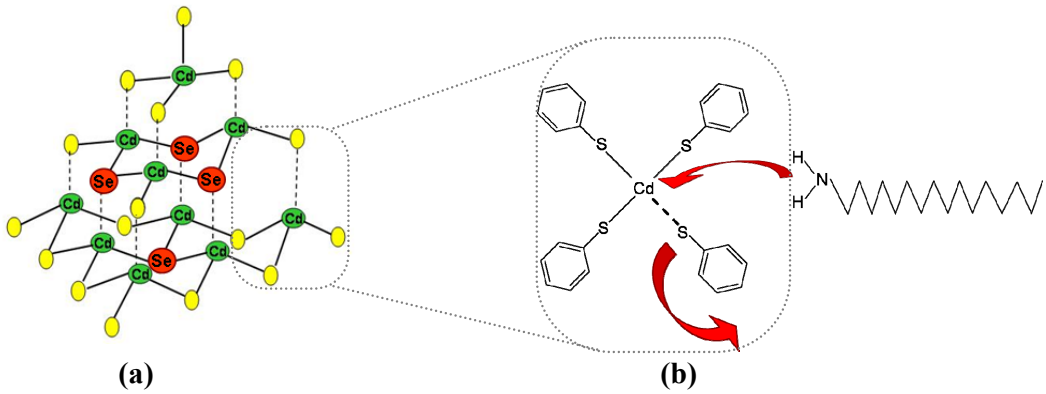


Fig. 2-8 : (a) Structure du précurseur $(Me_4N)_4[Cd_{10}Se_4(SPh)_{16}]$ où les thiophénolates $(SC_6H_5)^-$ sont représentés par les boules jaunes et (b) la réaction d'échange entre l'amine du solvant HDA et un thiophénolate situé en surface du précurseur.

2.4.1. Croissance à température constante

Cumberland *et al.* [47] ont proposé ce mécanisme de formation de NC de CdSe dans le cadre d'un grossissement thermique à température constante. En effet, la réaction emploie les réactifs cités ci-dessus à T = 250 °C. Les échantillons sont prélevés uniquement au cours du temps avec un suivi par spectrométrie d'absorption. La Fig. 2-9 résume le processus de croissance de CdSe avec l'injection du précurseur à 120 °C dans de l'HDA en excès, jouant le rôle de solvant coordinant, selon la réaction :

$$[Me_4N]_4\,[Cd_{10}Se_4(SPh)_{16}] + NH_2(CH_2)_{15}CH_3 \rightarrow \text{CdSe-HDA}$$

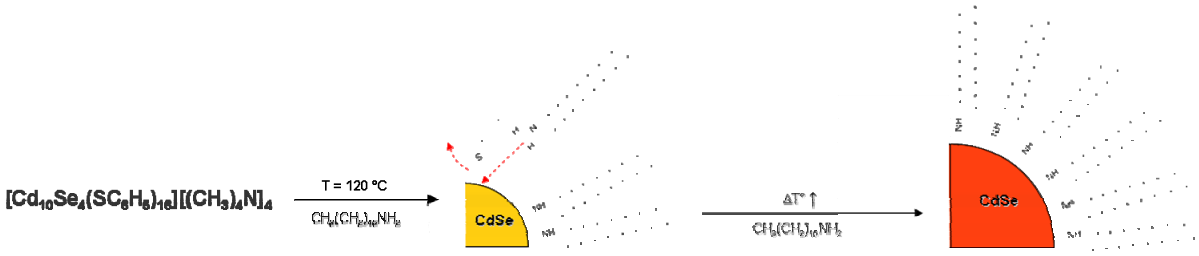


Fig. 2-9 : Illustration de la croissance thermique de nanocristaux de CdSe dans l'hexadecylamine à partir du précurseur inorganique $[Me_4N]_4[Cd_{10}Se_4(SPh)_{16}]$ (d'après [47]).

Les avantages de cette technique ont été présentés au § 1.2 et résident essentiellement dans la gamme de taille de NC disponible, dans la distribution en taille relativement restreinte (5 à 10%) surtout après la reprécipitation sélective et dans la stabilité des produits de synthèse à température ambiante, les NC synthétisés pouvant être conservés à température ambiante sans précautions particulières, du fait de leur encapsulage dans la couronne organique d'HDA. L'inconvénient réside dans la durée de manipulation qui peut atteindre plusieurs heures pour les plus grandes tailles de NC ainsi que dans la première taille de NC disponible qui n'est pas inférieure à quelques nanomètres (généralement entre 2 et 3 nm).

Dans un souci de calibration de notre protocole d'élaboration par rapport à la littérature [47] et grâce à l'aimable collaboration du groupe du Professeur Geoffrey F. STROUSE du département de Chimie et de Biochimie de l'Université de Floride (Tallahassee, USA), j'ai pu utiliser l'équipement de ce laboratoire et ainsi assurer le transfert de compétence au sein des laboratoires de l'Université de Metz. Nous avons entrepris cette croissance à température constante (T = 250 °C) pour cinq échantillons suivant le profil de température présenté sur la Fig. 2-10.

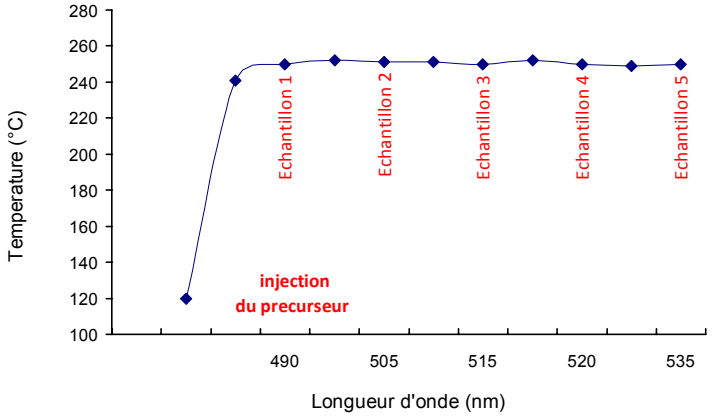


Fig. 2-10 : Profil de croissance thermique de NC de CdSe à température constante (T=250°C) appliqué au précurseur $[Me_4N]_4$ $[Cd_{10}Se_4(SPh)_{16}]$, en fonction de la longueur d'onde d'absorption fondamentale dont le glissement est corrélé à la taille des NC par effet de confinement quantique (§ 1.1, 4.4 et 5.2).

Le montage expérimental utilisé est constitué d'un tricol associé à un réfrigérant, lui-même surmonté d'un bulleur. La température intérieure du MR est contrôlée par un thermomètre à grande échelle (50 – 350 °C), cette entrée servant également au prélèvement des différents échantillons. La troisième entrée du tricol sert d'arrivée du flux de gaz inerte (argon). Le système est placé dans un bain d'huile thermostaté, régulé par thermocouple. La Fig. 2-11 représente une photographie du montage expérimental utilisé.

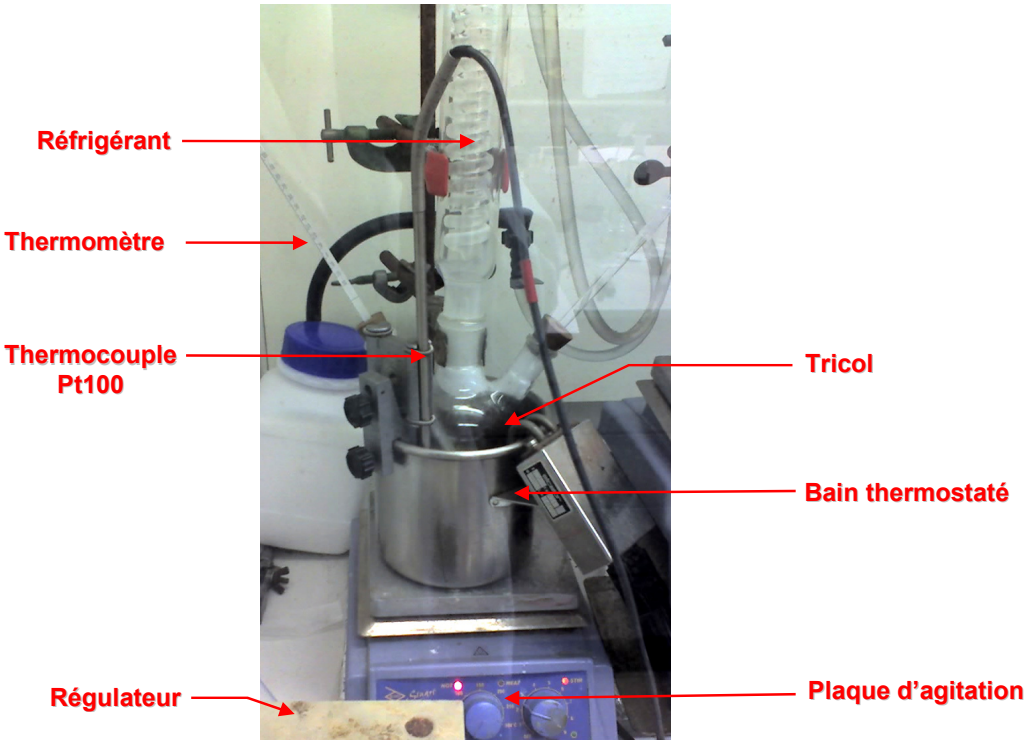


Fig. 2-11 : Montage expérimental utilisé dans la croissance thermique de NC de CdSe à partir du précurseur inorganique $[Me_4N]_4$ $[Cd_{10}Se_4(SPh)_{16}]$.

Le Tableau 2-2 donne les tailles estimées par diffraction des rayons X (DRX) ainsi que les longueurs d'ondes et énergies d'absorption et de photoluminescence (PL) pour les différents échantillons synthétisés. Le glissement des réponses optiques au fur et à mesure que la taille des NC augmente résulte de l'effet de confinement quantique. Il est déjà perceptible lors de la croissance au niveau de la couleur du bain, comme en témoigne la Fig. 2-12.

Echantillon	Taille (nm)	λ_{Abs} (nm)	λ_{PL} (nm)
1	2,10	493 (2,51 eV)	510 (2,43 eV)
2	2,80	506 (2,45 eV)	518 (2,39 eV)
3	3,20	519 (2,39 eV)	534 (2,32 eV)
4	3,50	527 (2,35 eV)	542 (2,29 eV)
5	3,80	536 (2,31 eV)	546 (2,27 eV)

Tableau 2-2 : Tailles déterminées par DRX et longueurs d'ondes (énergies) d'absorption et de photoluminescence (PL) de NC de CdSe synthétisés par grossissement thermique à température constante T = 250 °C à partir du précurseur inorganique $(Me_4N)_4[Cd_{10}Se_4(SPh)_{16}]$.

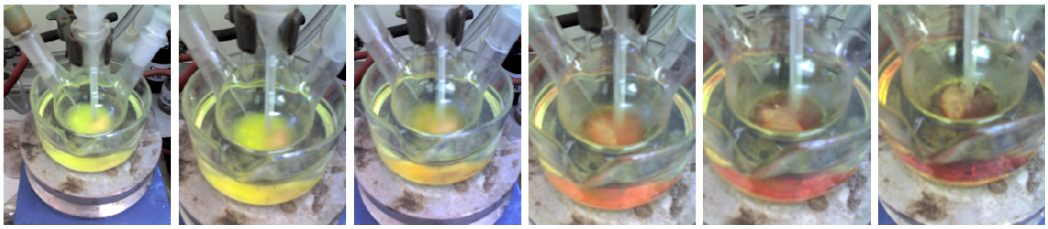


Fig. 2-12 : Evolution du milieu réactionnel contenant le précurseur $Cd_{10}Se_4$ dans l'HDA

Les résultats obtenus, tant en terme de gammes d'absorption et de PL que de tailles, sont conformes à ceux présentés dans la littérature [47]. Concernant les techniques de spectrométrie optique et de DRX, les détails analytiques seront précisés au chapitre 4.

Toutefois, en observant le comportement du milieu réactionnel lors de la rampe de température (120-250°C) pour atteindre le palier (250°C), la couleur du bain est modifiée nettement, bien en dessous de cette valeur de palier. Cette observation suggère que la croissance des NC démarre bien avant l'atteinte du palier de 250°C. Le changement de couleur correspond au glissement des spectres optiques des NC associé à leur croissance par effet de confinement quantique.

Dans ces conditions, nous avons émis l'hypothèse de pouvoir obtenir de plus petites tailles de NC en temps de réaction légèrement inférieur en opérant à température croissante et en procédant à des prélèvements réguliers de NC à différentes températures.

2.4.2. Profil de croissance par paliers

Le montage expérimental utilisé lors de la croissance thermique par paliers de température est identique à celui mis en œuvre pour étudier la croissance à température constante (Fig. 2-11, § 2.4.1). Les proportions de réactifs utilisées sont : masse de précurseur $Cd_{10}Se_4$ 0,099 g (0,03 mmol) ; masse de solvant coordinant HDA 5,5 g.

La Fig. 2-13 représente le profil de croissance par paliers adopté pour la synthèse de NC de CdSe à partir du précurseur $[Me_4N]_4$ $[Cd_{10}Se_4(SPh)_{16}]$. L'observation de paliers permet le prélèvement de NC à divers stades de leur croissance.

L'HDA est introduite sous forme de poudre dans le tricol puis celui-ci est placé à 120°C sous agitation et sous argon pendant 1h afin d'éliminer toute trace éventuelle d'oxygène qui pourrait affecter la qualité des cristaux obtenus par leur oxydation. Le précurseur $Cd_{10}Se_4$ est ensuite injecté dans la solution d'HDA et la température du MR est portée au voisinage de 180 °C (température du premier prélèvement), à une vitesse de montée d'environ 1 à 2°C/min.

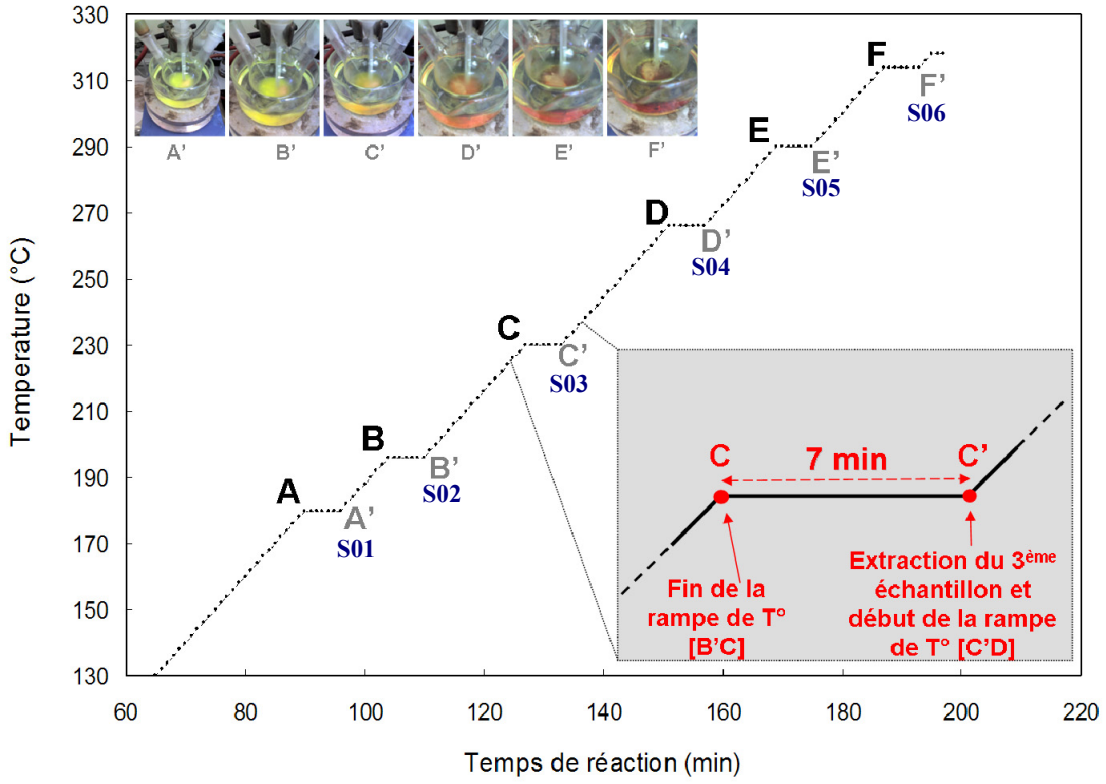


Fig. 2-13 : Profil de croissance thermique à paliers de température appliqué au précurseur $[Me_4N]_4[Cd_{10}Se_4(SPh)_{16}]$. L'encart supérieur représente des photographies du MR à chaque palier de prélèvement. L'encart inférieur détaille l'un des paliers de température.

Lorsqu'un palier de température est atteint, celui-ci est maintenu durant 7 minutes afin d'uniformiser les différents avancements de réaction pouvant être présents dans le MR. En effet, des tests complémentaires ont montré que le prélèvement d'échantillons au cours d'une rampe de température (1-2°C/min) sans paliers donnait des agrégats présentant une large bande de luminescence, ce qui laissait soupçonner une distribution en taille nettement supérieure à celles rapportées dans la littérature [47,118,167].

La durée de 7 minutes résulte d'un compromis entre la lenteur de croissance des NC et l'avancement continuel de la réaction dû à l'activation thermique permanente du système. Ce compromis est issu d'une série de tests ; toutefois, il conviendra ultérieurement de le valider par une étude systématique de cinétique de réaction (*cf.* perspectives au chapitre 7).

Le Tableau 2-3 rassemble les températures d'extraction de 6 échantillons d'agrégats de CdSe obtenus par croissance thermique par paliers. La gamme de température est assez large tandis que les temps de réaction sont relativement restreints puisque le premier échantillon a été prélevé au bout d'un temps relativement court de 90 min (pour T_1 = 179 °C).

Echantillon	T° palier (°C)	Temps de réaction (min)
S01	179	90
S02	196	104
S03	229	127
S04	266	151
S05	291	169
S06	313	187

Tableau 2-3 : Températures et temps de réaction des 6 échantillons d'agrégats de CdSe obtenus par croissance thermique par paliers à partir du précurseur $[Me_4N]_4[Cd_{10}Se_4(SPh)_{16}]$.

Finalement, les temps de réaction sont plus restreints que dans le cas de la croissance à température constante où un temps de progression de 130 minutes est déjà nécessaire entre l'injection du précurseur à 120°C et l'atteinte de la température de travail (250 °C) et où le premier échantillon nécessite encore 10-20 minutes avant d'être prélevé. En outre, les résultats de caractérisation montreront que les tailles d'agrégats obtenus par grossissement thermique en paliers sont légèrement plus petites (chapitre 4) que celles des agrégats obtenus

à température constante. Finalement, l'adoption d'un profil de température en paliers permet de produire des NC de tailles modérées en un temps de réaction relativement court.

2.4.3. Grossissement micro-ondes de NC de CdSe à partir du précurseur $Cd_{10}S_4$

Une voie alternative pour générer des nanoparticules utilise comme source d'activation les micro-ondes ; c'est la méthode dite grossissement assisté par micro-ondes (MAG pour microwave assisted growth) [168-171]. Cette technique, déjà très employée en synthèse organique, possède plusieurs avantages : la rapidité de réaction, la sélectivité de l'activation thermique ainsi que la possibilité de travailler sur de très petites quantités de matière [172]. La fabrication de nanomatériaux par micro-ondes s'est donc naturellement développée au cours des 10 dernières années et nous avons tenté d'étudier la potentialité de cette technique pour notre système.

Dans le cadre de l'élaboration de NC de CdSe à partir des réactifs utilisés dans la croissance thermique (précurseur inorganique $Cd_{10}Se_4$), la Fig. 2-14 représente le montage expérimental et le protocole de préparation. Le dispositif micro-onde utilisé est un CEM Discover à 2,45 GHz.

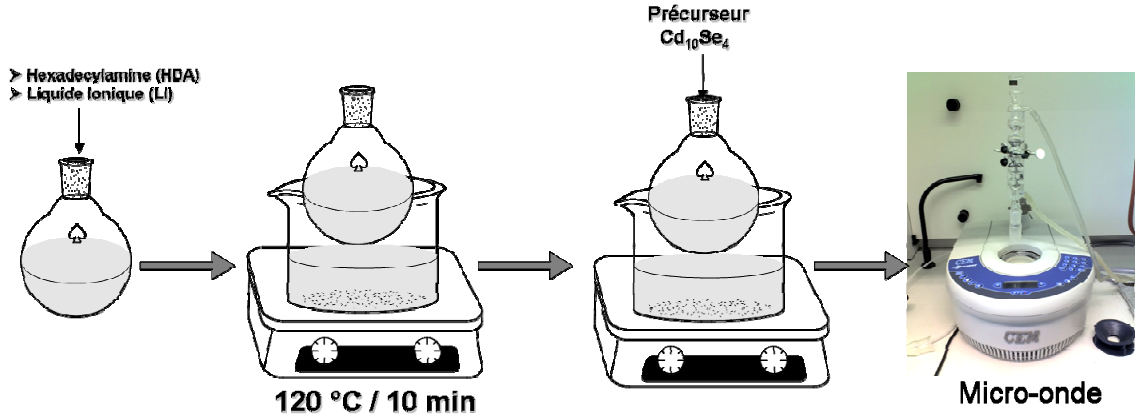


Fig. 2-14 : Protocole de grossissement par voie micro-ondes à partir du précurseur $Cd_{10}Se_4$.

La Fig. 2-15 représente l'évolution de la température du MR en fonction du temps pour diverses conditions de manipulation. En imposant une consigne de température, le palier programmé (200°C) n'a jamais été atteint (courbes à 150W/2min, 300W/4min, 300W/8min), même à la puissance micro-onde maximale (300 W). Ces trois courbes montrent qu'aucun des réactifs {$Cd_{10}Se_4$+HDA} ne semble suffisamment sensible à l'activation par micro-ondes.

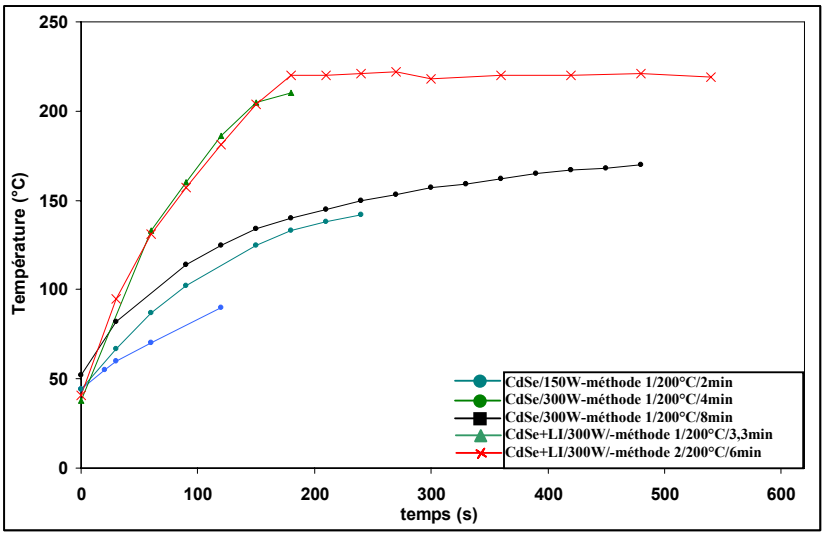


Fig. 2-15 : Evolution de la température du MR {$Cd_{10}Se_4$+HDA} en fonction du temps pour différentes puissance micro-ondes (W) et différents temps de maintien de la réaction (plateau). La méthode correspond à l'application d'une consigne de température tandis que la méthode 2 consiste à appliquer une consigne temporelle. Les réactions en présence du LI permettent d'atteindre la température programmée (200°C). Celle à puissance maximale P = 300 W avec un maintien de 6 min (courbe rouge) présente le profil idéal.

Nous avons donc ajouté au mélange un liquide ionique (LI) réagissant préférentiellement à l'activation micro-ondes. En référence à la littérature [172], nous avons donc employé le chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium dont la formule est présentée sur la Fig. 2-16 .

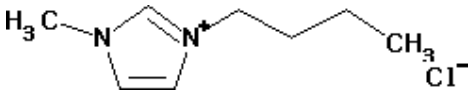


Fig. 2-16 : Formule chimique du chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (C4C1-imCl), liquide ionique employé dans la synthèse de NC de CdSe par voie micro-ondes.

L'application de la consigne de température a permis d'atteindre la température programmée de 200°C mais n'a pas permis son maintien durant le temps de réaction requis (courbe à 300W/3,3min/LI méthode 1). L'application d'une consigne temporelle (consigne maximale à 6 min, méthode 2) à 300 W a permis d'atteindre les 200°C et de les maintenir durant un temps de réaction suffisant (courbe à 300W/06min/LI méthode 2).

Quatre échantillons ont été synthétisés à des températures respectives de 170, 180, 196 et 205°C. Cette voie d'élaboration par micro-ondes à partir du précurseur $Cd_{10}Se_4$ s'inscrivant uniquement dans un cadre de comparaison par rapport à notre voie de grossissement

thermique, ces échantillons ont été caractérisés uniquement par spectrométrie de PL afin d'obtenir une estimation qualitative des agrégats élaborés : qualité cristalline par la potentialité d'émission et distribution de taille par la largeur de bande. La Fig. 2-17 représente les spectres de PL obtenus et le Tableau 2-4 rassemble les données et les résultats concernant cette voie d'élaboration par micro-ondes.

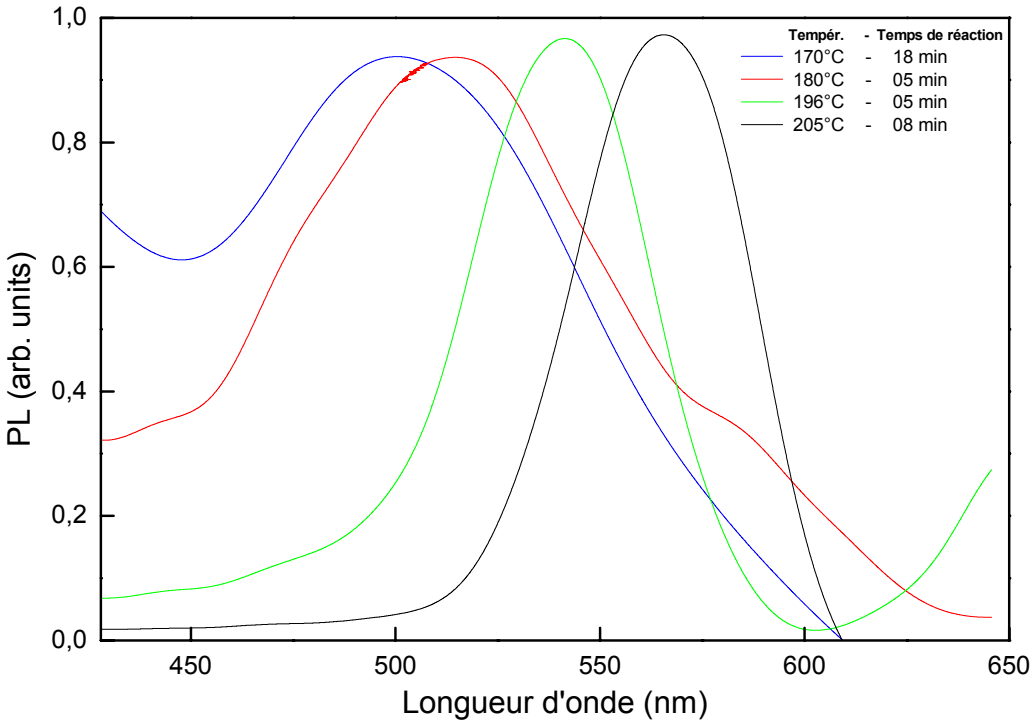


Fig. 2-17 : Spectres de PL de NC de CdSe élaborés par voie micro-ondes à partir du précurseur inorganique dans l'HDA.

Echantillon	Type de réactif	Température de croissance (°C)	Temps de réaction (min)	Longueur d'onde de PL (nm)
S_{170}	$Cd_{10}Se_4$+HDA+LI	170	18	500
S_{180}	$Cd_{10}Se_4$+HDA+LI	180	05	515
S_{196}	$Cd_{10}Se_4$+HDA+LI	196	05	545
S_{205}	$Cd_{10}Se_4$+HDA+LI	205	08	560

Tableau 2-4 : Températures, temps de réaction et longueurs d'ondes de PL pour les NC de CdSe obtenus par grossissement micro-ondes.

Pour les quatre échantillons, les spectres sont dominés par une bande située dans la région de l'absorption fondamentale (voir § 1.1 et § 4.4). Cela indique une nature cristalline certaine pour les agrégats constitués. De plus, le glissement en longueur d'onde suit

l'évolution prévue par les effets de confinement quantique lorsque la taille des agrégats augmente. Toutefois, il apparaît clairement que la réaction aux plus basses températures (170°C et 180°C) n'est pas optimale du fait de la largeur de bande importante (~ 70 nm). Cette largeur peut être associée entre autres à une importante dispersion de tailles. Notons par ailleurs que pour l'échantillon réalisé à 170°C, une remontée du signal de PL s'amorce aux courtes longueurs d'ondes. Il pourrait s'agir d'émission par des agrégats de plus petites tailles que ceux responsables de l'émission à 500 nm. Il conviendra de procéder à une étude de PL dans ce domaine spectral qui n'a pas été exploré ici. Notons enfin que pour l'échantillon réalisé à 196°C, une remontée du signal de PL s'observe également mais aux grandes longueurs d'ondes. Il peut s'agir de l'amorce d'une bande associée à des défauts de surface dus par exemple à des résidus organiques (cf. § 1.1.2.2.) mais ne faisant pas l'objet de notre étude.

Par ailleurs, les échantillons synthétisés présentent une inhomogénéité de surface (parois présentant des cristaux jaune-ocre et poudre jaune clair) laissant croire à une activation inhomogène du MR lors de la croissance. Il en est de même pour le dernier échantillon obtenu à la température la plus haute (T = 205°C) qui présente un signal de PL relativement bien défini mais qui ne semblait pas homogène d'aspect, comme le montre la Fig. 2-18.

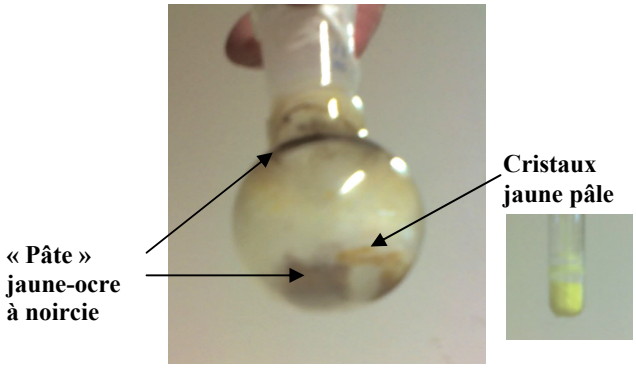


Fig. 2-18 : NC de CdSe obtenus par grossissement micro-ondes à T = 205 °C et 8 minutes de maintien de réaction.

La voie d'élaboration de NC de CdSe par micro-ondes à partir de notre mélange de réactifs {$Cd_{10}Se_4$+HDA+LI} ne semble donc pas optimale.

Finalement, le contrôle de l'élaboration de NC passant en premier lieu par la synthèse de précurseurs organométalliques de type prédéfini (Cd ou Zn ; Se ou S) puis en second lieu par un profil de croissance thermique par paliers donne une meilleure flexibilité d'élaboration.

Chapitre 3

Caractérisation de précurseurs de nanomatériaux par spectrométrie de masse

3. Caractérisation de précurseurs de nanomatériaux par spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse (SM) permet l'accès à des informations de pureté, de structure et de stabilité de composés par la mesure de leur rapport masse sur charge *m/z*. Parallèlement au fait que le processus d'élaboration de nanocristaux (NC) de CdSe soit divisé en deux étapes successives (§ 2.1.), la nature chimique ainsi que le poids moléculaire des précurseurs organométalliques se distinguent de ceux des NC de CdSe-HDA. Nous avons donc mis en œuvre l'utilisation de la SM distinctement pour chaque étape :

- l'étude des précurseurs organométalliques par ionisation par source à électronébullisation couplée à la spectrométrie de masse à résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier (ESI-FTICRMS) qui va être présentée dans ce chapitre 3 ;
- la caractérisation des NC de CdSe par ionisation par désorption laser assistée par matrice couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol (MALDI-TOFMS) qui sera présentée au chapitre 4.

L'étude des précurseurs portera, non seulement sur le précurseur $Cd_{10}Se_4$ servant au grossissement thermique de NC de CdSe mais également sur d'autres types de précurseurs. Ceci se justifie par le fait que :

- cette étude spécifique par SM s'inscrit dans un projet à long terme dépassant le cadre de cette thèse et concernant l'analyse de matrices complexes en phase gazeuse ;
- l'étude du comportement spectral de précurseurs organométalliques n'est valable qu'en faisant varier la nature du métal et/ou du chalcogène ;
- une analyse par SM débute toujours par une phase d'ionisation du composé ; or, l'énergie d'ionisation des différents métaux et chalcogènes employés n'étant pas identiques (*cf.* Tableau 3-1), il est nécessaire d'étendre cette étude aux différents types de précurseurs, *c.à.d.* thiophénolates de cadmium et de zinc.

Elément	Potentiel de 1ère ionisation (eV)
Cd	8,99
Zn	9,39
Se	9,75
S	10,36

Tableau 3-1 : Potentiels de première ionisation des éléments présents dans les différents types de précurseurs organométalliques étudiés par ESI-FTICRMS

3.1. Généralités sur la spectrométrie de masse

3.1.1. Principe général de la spectrométrie de masse

La SM est une technique d'analyse de pointe permettant de caractériser un composé par mesure de sa masse. Au cours d'une expérience de SM, l'étape initiale correspond à l'apport d'énergie au composé à étudier, soit par des photons incidents dans le cas de la désorption laser (assistée ou non par matrice [cf. LDI / MALDI], détaillée au § 4.1), soit par application d'une très forte différence de potentiel dans le cas de l'électronébullisation (*cf.* ionisation par source electrospray [ESI], présentée dans cette section). De nombreux processus intervenant de manière simultanée et/ou successive conduisent à la formation des ions qui sont détectés à l'aide d'un spectromètre de masse. Hormis des électrons, les espèces produites peuvent être neutres ou ionisées, atomiques ou « moléculaires », excitées ou dans leur état fondamental. Soumises à différents processus en phase gazeuse, ces espèces évoluent et interagissent pour constituer une empreinte spectrale observée par SM. L'analyse par SM nécessite par conséquent la formation initiale d'ions, en phase gazeuse, à partir d'un échantillon, puis à leur analyse et à leur détection par le spectromètre de masse Le principe général de fonctionnement d'un spectromètre de masse est représenté en Fig. 3-1.

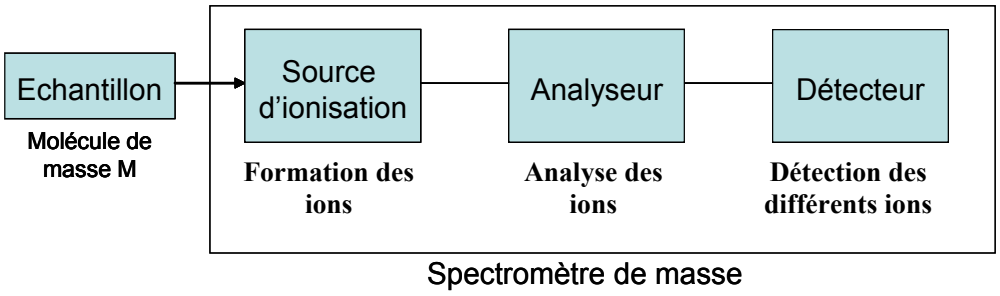


Fig. 3-1: **Principe général de fonctionnement d'un spectromètre de masse.**

Lorsque des molécules M d'un échantillon sont introduites dans un spectromètre de masse, elles sont amenées en phase gazeuse, avant d'être transformées en ions de masses distinctes. L'analyseur permet ensuite de trier cet ensemble d'ions, de mesurer leurs masses respectives, de déterminer leurs abondances et, éventuellement, de les fragmenter pour produire d'autres ions de plus faibles masses.

3.1.2. Grandeurs utilisées en spectrométrie de masse

Les deux caractéristiques essentielles d'un ion sont sa masse *m* et sa charge *z*. Le spectre de masse est le relevé graphique des abondances des ions en fonction de leur rapport *m/z*.

- La **masse d'un ion** peut s'exprimer en masse exacte et en masse nominale. La masse exacte d'un ion s'exprime en unité de masse atomique, notée u ou uma, dont la valeur ($1{,}66054.10^{-27}$ kg) est par définition égale à 1/12 de la masse de l'isotope ^{12}C du carbone. Cette unité est également appelée Dalton (Da) bien que cette dénomination n'ait pas été adoptée par l'IUPAC. La masse nominale est égale à la somme des masses unitaires (ou nombre de masse) des atomes constituant la molécule ou l'ion.

- La **charge** s'exprime toujours en fonction de la charge élémentaire *e* ($e = 1{,}6.10^{-19}$ C) sous la forme $z\,e$ où *z* est un nombre entier. L'analyse des ions est effectuée en fonction du rapport masse sur charge, *m/(ze)*, qui s'exprime en Thomson (Th). Toutefois, en pratique, les spectres de masse sont représentés en fonction du rapport *m/z*.

3.1.3. Modes d'ionisation

Il existe un large éventail de méthodes permettant l'ionisation des molécules. Le choix de la technique à utiliser dépend de la nature de l'échantillon (minéral, organique ou bio-organique) et de son état physique (gazeux, liquide ou solide). Selon l'information recherchée (ion moléculaire, pseudo-moléculaire, fragmentation plus ou moins intense), il sera possible d'utiliser une méthode plus ou moins douce. Les principales techniques d'ionisation utilisées dans le cadre de cette étude sont la désorption/ionisation laser assistée par matrice (**MALDI**) et l'électronébulisation (**ESI**). Les aspects de l'ionisation MALDI seront abordés au § 4.1 dans le cadre de la caractérisation des nanomatériaux SC.

3.1.4. Principes et instrumentation

3.1.4.1. Source d'ionisation electrospray (ESI)

Le principe de fonctionnement d'une source electrospray est décrit sur la Fig. 3-2. L'échantillon initialement contenu dans une seringue connectée à un tube capillaire en acier inoxydable est introduit (infusé) au sein de la source electrospray. Un débit contrôlé (<10 µL /min) à l'aide d'un dispositif de pousse-seringue automatique est utilisé pour assurer un bon contrôle de l'introduction des échantillons dans la source d'ionisation. Le processus electrospray peut être décomposé en 3 étapes :

i. formation de gouttelettes,
ii. explosion de ces gouttelettes en de plus petites,
iii. formation d'ions en phase gazeuse.

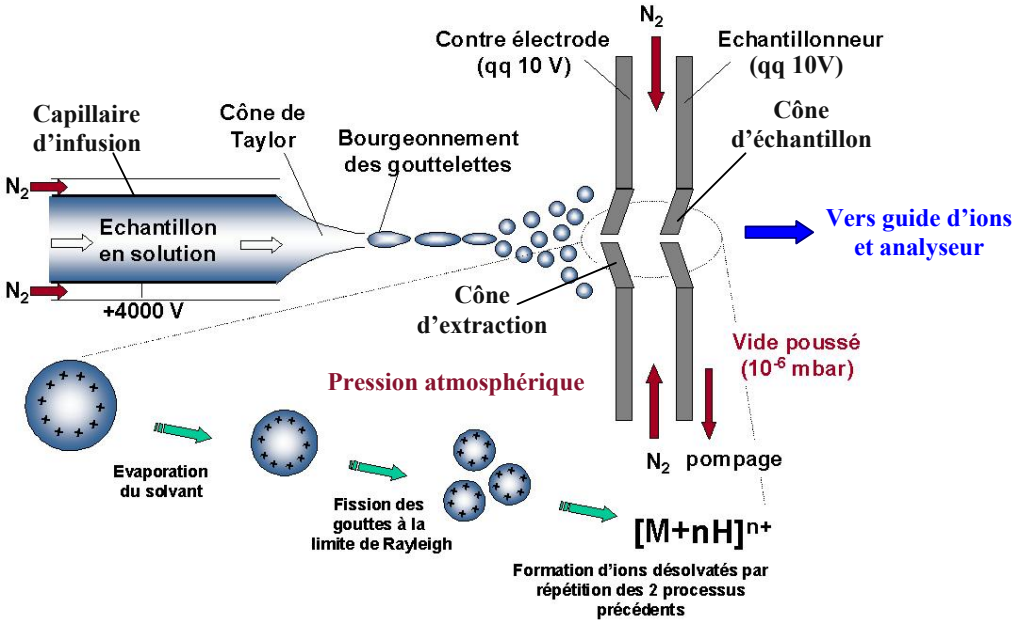


Fig. 3-2 : Source d'ionisation par électronébulisation d'un échantillon (ESI).

Afin de produire des ions négatifs, un potentiel d'en général plusieurs kilovolts est appliqué au capillaire d'infusion. Par ailleurs, l'accélération des ions vers le guide d'ions et l'analyseur est assurée par une différence de potentiel appliquée entre le cône d'extraction d'une contre-électrode et le cône d'échantillon d'une électrode dite échantillonneur. 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 généré par la différence de potentiel entre le capillaire d'introduction et la contre-électrode, 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, un flux d'azote est appliqué parallèlement à l'axe du capillaire d'infusion. Les gouttelettes chargées traversent alors simultanément un gradient de potentiel et un gradient de pression dans la direction de l'analyseur du spectromètre de masse. Le diamètre des gouttes est de l'ordre du micromètre. Celui-ci dépend du champ électrique, du débit de la solution, et de la nature du solvant. Au cours de la progression de l'aérosol, l'évaporation du solvant provoque la diminution de la taille des gouttelettes par explosions « *coulombiennes* » successives, c'est-à-dire par division spontanée de la gouttelette chargée en gouttelettes plus petites, lorsque le rapport charge/surface de la gouttelette devient trop élevé. Lorsque la taille de la gouttelette est trop faible, la densité de charge à sa surface devient telle que le champ électrique local, très intense, conduit à la désorption des ions par effet de champ comme le montre la Fig. 3-3.

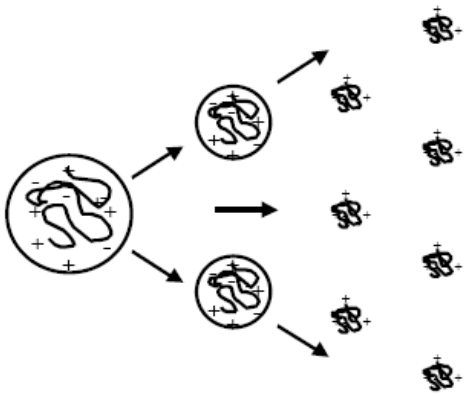


Fig. 3-3: Production d'ions en phase gazeuse, intacts et pouvant porter plusieurs charge.

De plus, l'ensemble de cette source est chauffé et un flux de gaz, en général de l'azote, est injecté dans l'intervalle entre les deux électrodes accélératrices, pour aider à l'évaporation du solvant. Finalement, les ions formés sous pression atmosphérique sont acheminés vers l'analyseur FTICR (décrit au § 3.1.4.2) où règne un vide poussé (10^{-6} mbar).

Une des caractéristiques remarquables de la technique d'électronébullisation consiste en la production d'ions multichargés de type $[M + nH]^{n+}$ en mode d'ionisation positif ou $[M-nH]^{n-}$ en mode d'ionisation négatif pour bon nombre de molécules. Ainsi, grâce à la production d'ions multichargés, il est possible d'analyser des composés de masses moléculaires élevées tout en ayant une gamme de masse d'analyse limitée à 2 ou 3 décades. Ceci explique notamment pourquoi les sources electrospray ont souvent été couplées à des analyseurs quadripolaires [173].

3.1.4.2. Analyseur FTICR

Les ions formés dans la source ESI sont guidés jusqu'à un hexapôle de stockage. Après un temps défini, les ions sont transférés vers la cellule d'analyse où un spectre de masse va être produit. Le schéma de principe de l'analyseur FTICR est présenté à la Fig. 3-4.

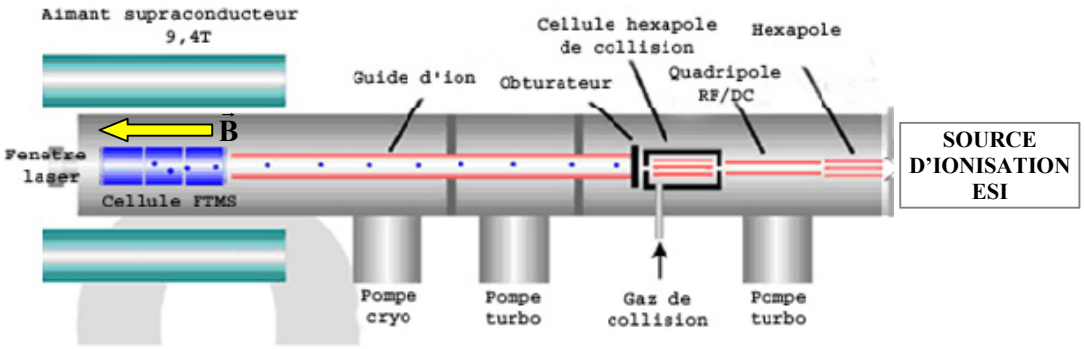


Fig. 3-4 : Analyseur FTICR à résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier.

Le cœur de l'analyse se situe au niveau de la cellule de spectrométrie de masse à transformée de Fourier (FTMS). Le rôle de cette cellule est de piéger efficacement les ions et d'en assurer une détection avec un grand pouvoir de résolution. La cellule est constituée d'une enceinte sous vide placée au centre d'un aimant supraconducteur. Au moyen d'un guide, les ions sont acheminés jusqu'à la cellule FTMS où ils sont piégés.

Afin de décrire le fonctionnement de l'analyse par FTICR, considérons une particule chargée (ion de masse m et de charge q) animée d'une vitesse $\vec{v}$ perpendiculaire à un champ magnétique $\vec{B}$ uniforme (Fig. 3-5). Elle subit une force $\vec{F}$ dite Force de Lorentz :

$$\vec{F} = q\vec{v} \wedge \vec{B} \qquad (3.1)$$

Cette force ne dépend que de la composante du vecteur vitesse orthogonale au champ magnétique.

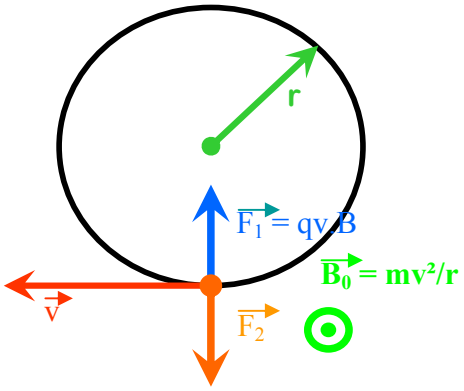


Fig. 3-5 : Mouvement cyclotronique d'une particule chargée.

Si on définit l'axe *z* parallèle au champ magnétique et $\vec{v}_{xy}$ la composante du vecteur vitesse dans le plan *xy*, quelle que soit la vitesse, la force de Lorentz est perpendiculaire à $\vec{v}_{xy}$ et se trouve dans le plan *xy*. Si on ne se restreint qu'à la projection dans le plan *xy* et en ne considérant que la seule action du champ magnétique, la résolution des équations du mouvement conduit à identifier le mouvement comme circulaire et uniforme, autour d'un axe parallèle à l'axe *z*, de rayon *r* et de vitesse angulaire :

$$\omega = \frac{qB}{m} = \frac{eB}{m/z} \tag{3.2}$$

Un premier résultat important est que cette vitesse angulaire est indépendante de la vitesse initiale *v*. Ce mouvement de rotation est appelé **mouvement cyclotronique** et sa fréquence $\upsilon = \frac{\omega}{2\pi}$ ne dépend que du champ magnétique et du rapport masse sur charge *m/z*. Dès lors, une mesure de cette fréquence de rotation permet une détermination du rapport *m/z* de l'espèce considérée. Bien que la fréquence de rotation soit indépendante de la vitesse initiale, le rayon de la trajectoire circulaire en dépend comme le montre l'équation :

$$r = \frac{mv_{xy}}{qB} \tag{3.3}$$

Il est donc possible de relier le rayon de la trajectoire, la vitesse de la particule et l'énergie cinétique de cet ion :

$$E_{cin} = \frac{q^2B^2r^2}{2m} \tag{3.4}$$

Jusqu'ici seul le mouvement dans le plan *xy* a été considéré. En l'absence d'autres champs, la vitesse suivant l'axe *z* reste constante et la trajectoire résultante est un mouvement hélicoïdal autour de l'axe *z*. Pour piéger les ions selon cet axe, un puits de potentiel est produit à l'aide de deux plaques de piégeage placées perpendiculairement à l'axe *z* (Fig. 3-6). A ces deux plaques de piégeage, sont associées deux autres paires pour assurer respectivement l'excitation et la détection des ions (voir ci-dessous) ; l'ensemble constitue un piège de Penning.

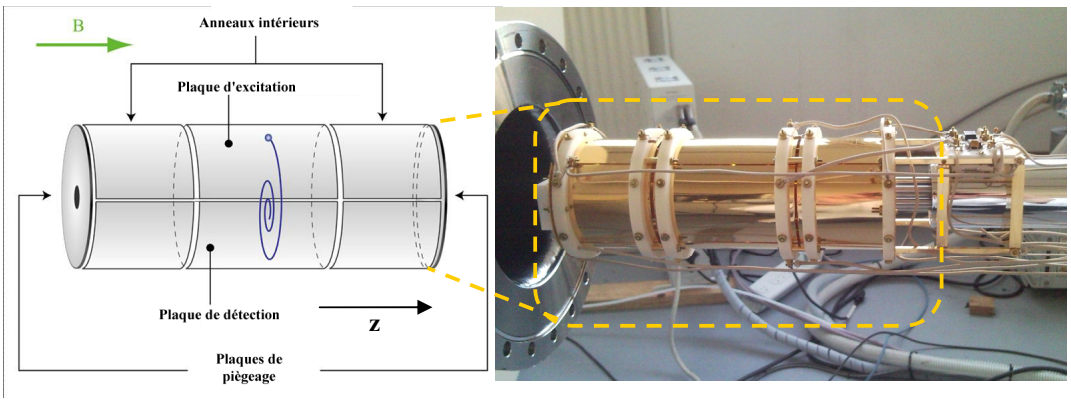


Fig. 3-6: Cellule cylindrique d'analyse FTICR, schéma et photographie.

La Fig. 3-7 représente le principe général de la mesure par FTICRMS. La mesure de la fréquence cyclotronique n'est pas possible initialement car les ions produits à des temps différents avec des énergies cinétiques étalées ne sont pas en phase (position initiale sur l'orbite). Le rayon de leur trajectoire est faible et non-uniforme pour un même type d'ion. Il est donc nécessaire de mettre en cohérence le mouvement de la population d'ions de même rapport *m/z* en utilisant une **procédure d'excitation**.

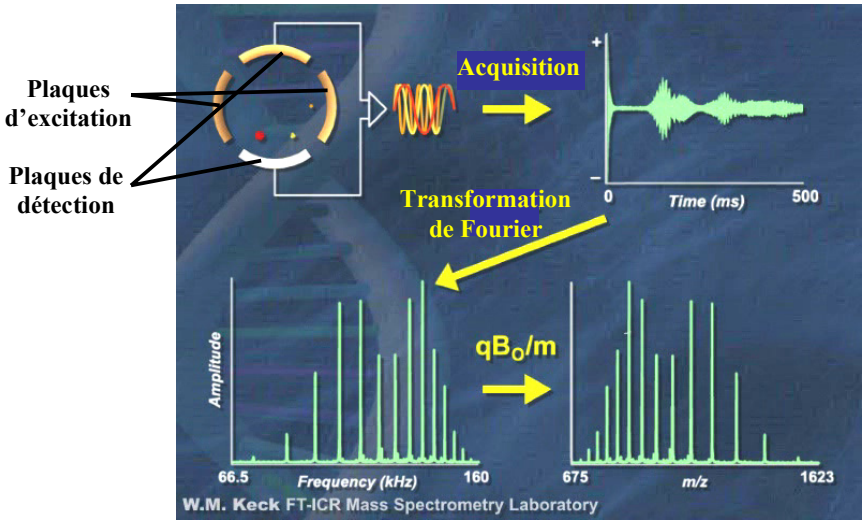


Fig. 3-7 : Principe de l'analyse FTICR.

La **phase d'excitation** utilise deux plaques opposées contribuant à la paroi cylindrique de la cellule, dites *plaques d'excitation* (Fig. 3-7). Ces plaques créent un champ électrique sinusoïdal qui génère une composante de vitesse $\vec{v}_{xy}$ des ions dans le plan perpendiculaire au champ magnétique et par conséquent leur mouvement cyclotronique. Le rayon de l'orbite dépend de l'amplitude et de la durée de l'excitation. En outre, dans le cas d'une excitation radiofréquences de même fréquence que le mouvement cyclotron pour un rapport *m/z* déterminé, il y a excitation résonante et le rayon du mouvement s'accentue. Idéalement, pour obtenir un signal le plus intense possible, il convient d'exciter les ions sur une orbite de rayon le plus élevé possible tout en la maintenant dans le domaine défini par la géométrie du piège. Toutefois, l'excitation à une seule fréquence est peu utile lorsque l'on souhaite détecter l'ensemble des ions piégés dans la cellule. La solution consiste à utiliser une seule impulsion d'excitation qui couvre l'ensemble de la gamme de fréquence impliquant le domaine de rapport *m/z* d'intérêt.

La **phase de détection** consiste à mesurer le courant induit sur les plaques de détection (Fig. 3-7) par le mouvement cohérent des ions sur une orbite large au sein de la cellule d'analyse. L'intensité de ce courant est proportionnelle à la quantité d'ions qui le produit et sa fréquence correspond à leur fréquence cyclotronique et donc à leur rapport *m/z*.

Dans la pratique, le courant alternatif est détecté en traitant les plaques de détection comme le condensateur d'un circuit RLC ; il est ainsi converti en tension alternative :

$$V(t) = \frac{N\,q\,r}{d\;C}\cos(\omega t) \qquad (3.5)$$

où N est le nombre d'ions de masse m détectés, d est la distance séparant les deux plaques et C est leur capacité.

Ainsi, le mouvement cohérent de chaque paquet d'ions de même m/z induit un courant image détecté par les plaques. Si la cellule ne contient que des ions de même m/z, le signal transitoire observé en fonction du temps est une sinusoïde amortie de fréquence ω. Dans le cas général d'un ensemble d'ions de rapports m/z différents, le signal 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 qui est converti ensuite en spectre de masse.

La résolution d'un spectromètre de masse à résonance cyclotronique ionique est liée au champ magnétique et au rapport masse sur charge selon :

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{K\ e\ B}{2\ m/z} \qquad (3.6)$$

où K est une constante d'amortissement du signal inversement proportionnelle à la pression résiduelle dans l'analyseur et Δm est la largeur du pic de masse à mi-hauteur, comme l'illustre la Fig. 3-8.

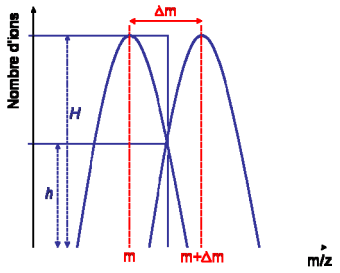


Fig. 3-8 : Représentation graphique de la mesure de résolution à 50% de vallée.

La valeur de $m/\Delta m$ dépend du degré de séparation de deux pics considérés comme résolus (% de vallée = h/H). La valeur communément admise est de 50% pour les spectromètres à résonance cyclotronique des ions tout comme pour les analyseurs à temps de vol (§ 4.1). Dans ce cas, la détermination de la résolution se fait en mesurant la largeur (exprimée en Thomson) à mi-hauteur.

Un pouvoir de résolution important est obtenu avec un champ magnétique intense et avec une pression faible (en pratique 10^{-6} à 10^{-7} Pa). Le pouvoir de résolution diminue lorsque la masse augmente. La SM à résonance cyclotronique ionique offre néanmoins les

meilleures performances actuelles en matière de résolution ($R > 10^6$). L'instrument utilisé au LSMCL est doté d'un aimant solénoïde supraconducteur de 9,4 Teslas.

Il est possible de la même manière et avec les mêmes méthodes d'exciter les ions sur un rayon supérieur à la taille de la cellule. Ceux-ci sont alors neutralisés sur les parois. Comme cette excitation peut être sélective, il est possible de sélectionner la fréquence d'un ion particulier qui ne sera pas éjecté tout en éliminant tous les autres ions présents dans la cellule. On procède ainsi à des éjections sélectives. Cette manipulation est un préalable aux expériences de SM en tandem ou MS/MS.

3.1.4.3. Analyse en tandem MS^n

La spectrométrie de masse en tandem, ou MS^n est une technique de caractérisation permettant d'obtenir une information sur la structure et la stabilité des composés analysés. Le principe consiste à isoler un ion de masse déterminée appelé *ion parent*, à l'accélérer et à le dissocier par collision ou irradiation. L'indice *n* dans la notation MS^n désigne le nombre de fragmentations subies par l'ion.

On distingue trois techniques de fragmentation différentes après sélection de l'ion parent:

* le SORI-CID (**S**ustained **O**ff-**R**esonance **I**rradiation **C**ollision **I**nduced **D**issociation). L'ion parent est soumis, après injection d'un jet d'azote N_2 dans la cellule d'analyse, à une impulsion radiofréquence à une fréquence supérieure à sa fréquence de résonance. Celui-ci se trouve alors excité et est porté sur une orbite plus large, son parcours se trouve augmenté et par conséquent le nombre de collisions auquel l'ion est soumis se trouve accru. Son énergie interne s'accroît jusqu'à provoquer sa fragmentation.

* L'ECD (**E**lectron **C**apture **D**issociation) consiste au bombardement de l'ion isolé par des électrons provoquant, après capture électronique, des d'espèces excitées. La cinétique de fragmentation étant supérieure à celle de relaxation, des fragments (ions fils) sont alors détectés.

* L'IRMPD (**I**nfrared **M**ultiphoton **I**onization **D**issociation) consiste à irradier l'ion isolé avec un faisceau laser de longueur d'onde 10,6µm (laser CO_2 continu). Cette longueur d'onde correspond à l'absorption de photons dans les différents modes ρ-vibrationnels de l'ion. Ceci engendre un excès d'énergie interne et conduit finalement à la fragmentation de l'ion parent.

Le Tableau 3-2 résume les trois modes de fragmentation disponibles sur l'ESI-FTICRMS.

Mode de fragmentation	Mode d'activation	Processus
SORI-CID ***S**ustained **O**ff-**R**esonance **I**rradiation* ***C**ollision **I**nduced **D**esorption*	N_2	Collisions
ECD ***E**lectron **C**apture **D**issociation*	e^-	Capture électronique
IRMPD ***I**nfrared **M**ultiphoton **I**onization **D**issociation*	Photons IR	Absorption IR

Tableau 3-2 : Différents modes de fragmentation disponibles sur l'ESI-FTICRMS.

3.1.4.4.Dispositif expérimental

L'instrument employé dans ce travail pour la caractérisation de précurseurs de NC de SC est un spectromètre HiRes Varian-Ionspec FTICR 9,4Teslas couplé à une source ESI Micromass Z-spray (Fig. 3-9).

Fig. 3-9 : Dispositif HiRes 9,4Teslas Varian-Ionspec utilise pour la caractérisation des précurseurs de NC de SC par ESI-FTICRMS.

3.1.4.5. Préparation des échantillons

Les composés organométalliques de type thiophénolates de cadmium et de zinc sont solubles dans de nombreux solvants organiques ($CHCl_3$, Et_2O, MeOH, …) mais plus particulièrement dans l'acétonitrile CH_3CN du fait de son caractère polaire plus marqué ($\varepsilon_r = 38,8$ 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 ~ 10^{-5} M dans l'acétonitrile. 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 engendrerait une certaine instabilité au niveau des tensions appliquées dans la source ESI.

3.2. Contrôle de la pureté des précurseurs de nanomatériaux par ESI-FTICRMS

Rappelons tout d'abord que la SM a démontré son grand intérêt dans la caractérisation de tous types de matériaux, qu'ils soient organiques, inorganiques ou organometalliques [174-177] et ce notamment grâce à la grande modularité des sources d'ionisation ainsi que des types de détecteurs. Cependant, la particularité de la synthèse de nanomatériaux par voie sol-gel à partir de précurseurs de types thiophénolates de zinc ou de cadmium, impose un contrôle très strict de la pureté du composé. Elle sous-entend en effet l'obtention du bon produit de synthèse, à savoir dans notre cas, une poudre ne contenant uniquement que des agrégats de type M_4 ou $M_{10}L_4$. Par voie de conséquence, la technique de caractérisation choisie doit donc donner accès à la signature du composé dans son intégralité. Contrairement à d'autres techniques d'analyses en SM qui donnent une information sur la composition élémentaire (ICP-MS [178]) ou sur la nature du matériau solide (spectrométrie de masse à ionisation secondaire en mode statique (s-SIMS) [179] ou encore à la SM à désorption/ablation laser (LA/LD-MS) [180]) qui met en jeu des paramètres d'ionisation plus ou mois sévères, le spectre de masse obtenu par ionisation douce (ESI ou MALDI) peut donner une information sur l'ion moléculaire ou pseudo-moléculaire. Ceci a notamment fait l'objet de l'étude du groupe de Lover *et al.* [181] qui a mis en évidence l'intérêt de stabiliser ce type de composés en utilisant l'ionisation douce ESI à des tensions de cône assez basses (< 20V). Par ailleurs, le couplage ESI-FTICRMS (comme expliqué au § 4.2.2.1) se justifie par le fait que la source d'ionisation très douce ESI permet de s'affranchir des processus de fragmentation pouvant intervenir lors de la phase initiatrice et l'analyseur FTICR permet une détection de signal

relativement sensible (comparativement au MALDI-TOFMS où l'éjection d'espèces ionisées est totale) avec une très grande résolution.

Dans ce travail, des analyses ont été faites selon les deux modes d'ionisation, positif et négatif, mais seul le mode négatif a permis l'obtention de spectres de masses satisfaisants. Comme illustré sur la Fig. 3-10, en raison de (i) la configuration électronique du métal de transition (colonne II du tableau périodique, *c.à.d.* 2 électrons de valence) et du chalcogène (colonne VI du tableau périodique, *c.à.d.* 6 électrons de valence), ainsi que (ii) de l'état de charge (anion thiophénolate $[SC_6H_5]^-$ et cation tetramethylammonium $[(CH_3)_4N]^+$) des réactifs en solution, la structure du précurseur est séparée en deux parties :

- la partie « métallique α » qui est globalement chargée négativement ;
- la partie « contre-ion β » qui assure la neutralité du composé.

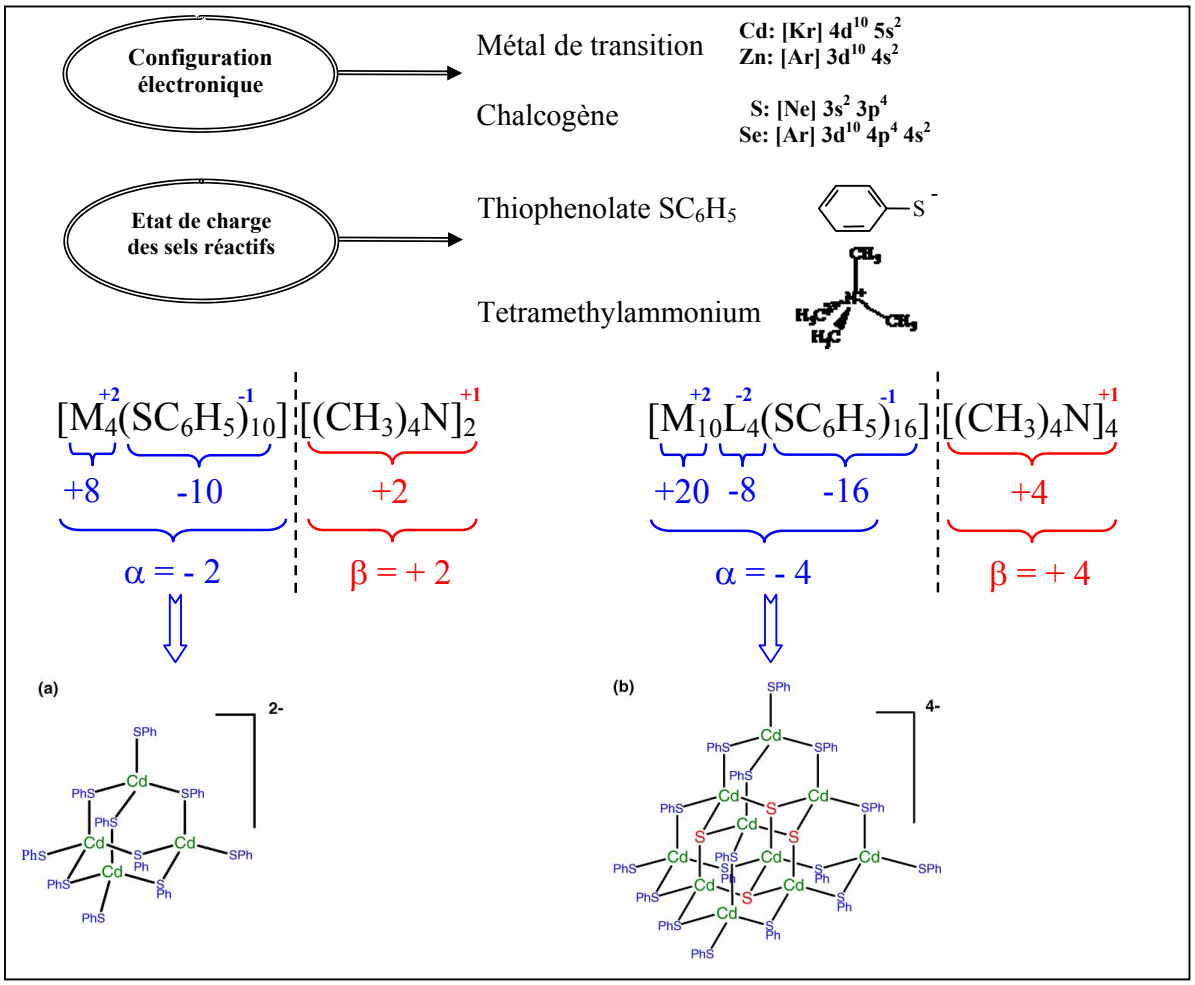


Fig. 3-10 : Répartition globale des charges dans les composés de type M_4 (a) et $M_{10}L_4$ (b)

Comme précisé au § 2.3, le protocole de synthèse à été adapté à différents types de précurseurs organométalliques en vue de servir de référence à la préparation de différents nanomatériaux semiconducteurs II-VI tels que CdSe, CdS, ZnS, ZnSe ou CdTe.

3.2.1. Analyse par SM de thiophénolates de cadmium et de zinc: taille M_4

Une validation systématique par ESI-FTICRMS de la synthèse du précurseur de taille M_4 a été mise en œuvre afin de préparer l'étape de synthèse suivante, *c.à.d.* l'insertion du chalcogène dans ce précurseur M_4 pour la synthèse de celui de taille $M_{10}L_4$. Nous présentons ci-après les résultats significatifs de ces analyses.

A titre d'exemple, la Fig. 3-11 présente un spectre de masse de $[(CH_3)_4N]_2[Zn_4(SPh)_{10}]$ en mode positif. Le signal détecté correspond uniquement à celui du contre-ion $[(CH_3)_4N]^+$ à *m/z* 74,3 et à celui de l'ion $[Zn(SPh)_3][(CH_3)_4N]_2^+$ à *m/z* 539,16. Contrairement aux travaux de Gaumet et Strouse [173] sur un système ESI-Quad, nous ne détectons pas d'ion moléculaire en mode positif. Ceci est directement lié à l'architecture de notre instrument : en effet, entre l'étape d'ionisation et la détection dans l'analyseur, les agrégats ionisés sont stockés puis transférés grâce au guide d'ions, ce qui implique un surcroit de processus de collisions qui limite la stabilité du système {ion / contre-ion} chargé positivement.

Ainsi, d'une manière générale, la détection en mode positif ne fournit qu'une information fragmentaire avec la détection du contre-ion $[(CH_3)_4N]^+$ et/ou des espèces de la famille $[(CH_3)_4N]_2[Zn_n(SPh)_{2n+1}]^+$ (avec n = 1 ou 2) pour les composés du zinc. En outre, pour les thiophénolates de cadmium, aucune espèce n'a pu être détectée, peut-être en raison de l'augmentation de l'effet d'encombrement stérique entre le contre-ion $[(CH_3)_4N]^+$ et les atomes de cadmium et/ou de sélénium.

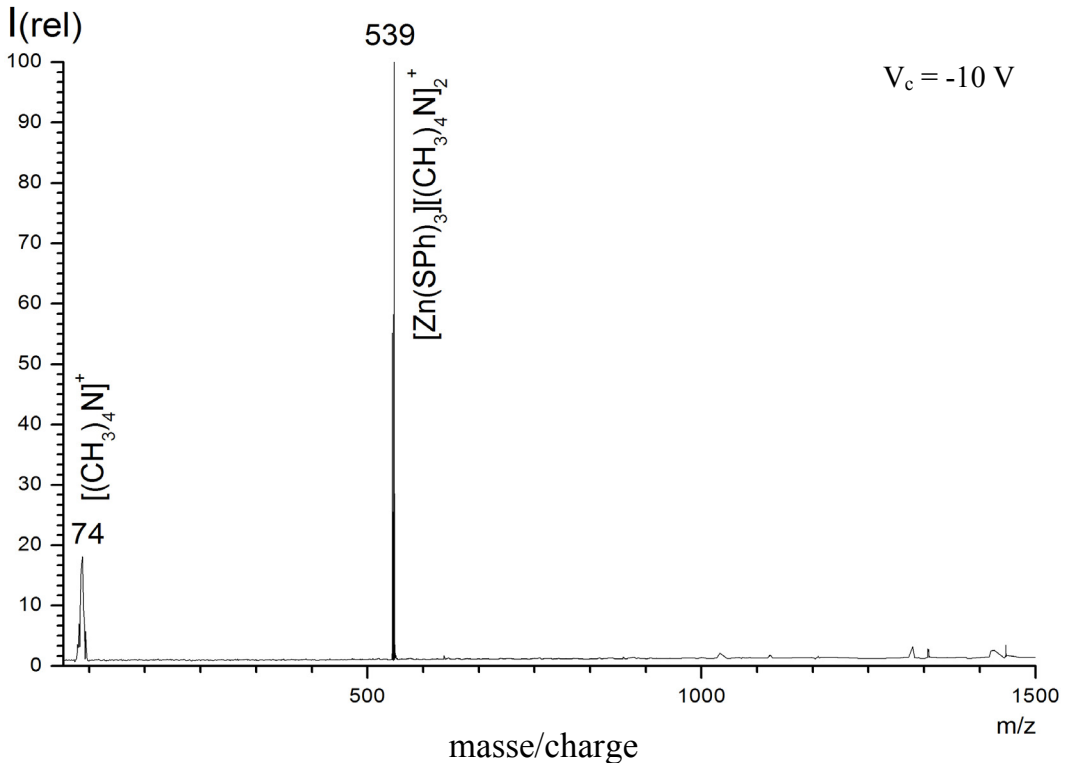


Fig. 3-11: Spectre de masse ESI-FTICR du composé $[(CH_3)_4N]_2[Zn_4(SPh)_{10}]$ à une tension de cône V_c de - 10 V et en mode positif.

Considérons maintenant la Fig. 3-12 présentant les spectres de masse du composé $[Me_4N]_2[Zn_4(SPh)_{10}]$ (a) et du composé $[Me_4N]_2[Cd_4(SPh)_{10}]$ (b) obtenus à des tensions de cône (tensions accélératrices) de – 15 V et en mode négatif. Les ions pseudo-moléculaires $[Zn_4(SPh)_9]^-$ à *m/z* 1242,672 et $[Cd_4(SPh)_9]^-$ à *m/z* 1432,716 sont observés pour les composés respectifs Zn_4 (a) et Cd_4 (b). Les écarts en masse sont représentés par des flèches partant du pic correspondant à l'ion pseudo-moléculaire. Nous pouvons noter ainsi un écart redondant de 282 correspondant à une espèce neutre $Zn(SPh)_2$ (respectivement 331 pour $Cd(SPh)_2$). Ainsi, les pics détectés correspondent aux différents ions caractéristiques de ces composés à savoir $[M_3(SPh)_7]^-$, $[M_2(SPh)_5]^-$ et $[M\ (SPh)_3]^-$. En dernier lieu, nous observons également l'anion thiophenolate $(SPh)^-$ à *m/z* 109,012.

L'augmentation de la tension de cône induit des processus de fragmentation in-source beaucoup plus marqués. Il s'en suit une diminution de l'intensité des pics de plus haut poids moléculaire, *c.à.d.* $[M_4(SPh)_9]^-$ et $[M_3(SPh)_7]^-$ en faveur d'une augmentation de l'intensité des pics de plus basses masses. Ceci traduit un phénomène de déstructuration de la molécule comme l'illustre la figure Fig. 3-13. Ainsi, l'intensité relative des ions $(SPh)^-$ à *m/z* 109 et

$[Cd(SPh)_3]^-$ à *m/z* 441 augmente de façon conséquente au détriment de celle des espèces pseudo-moléculaires.

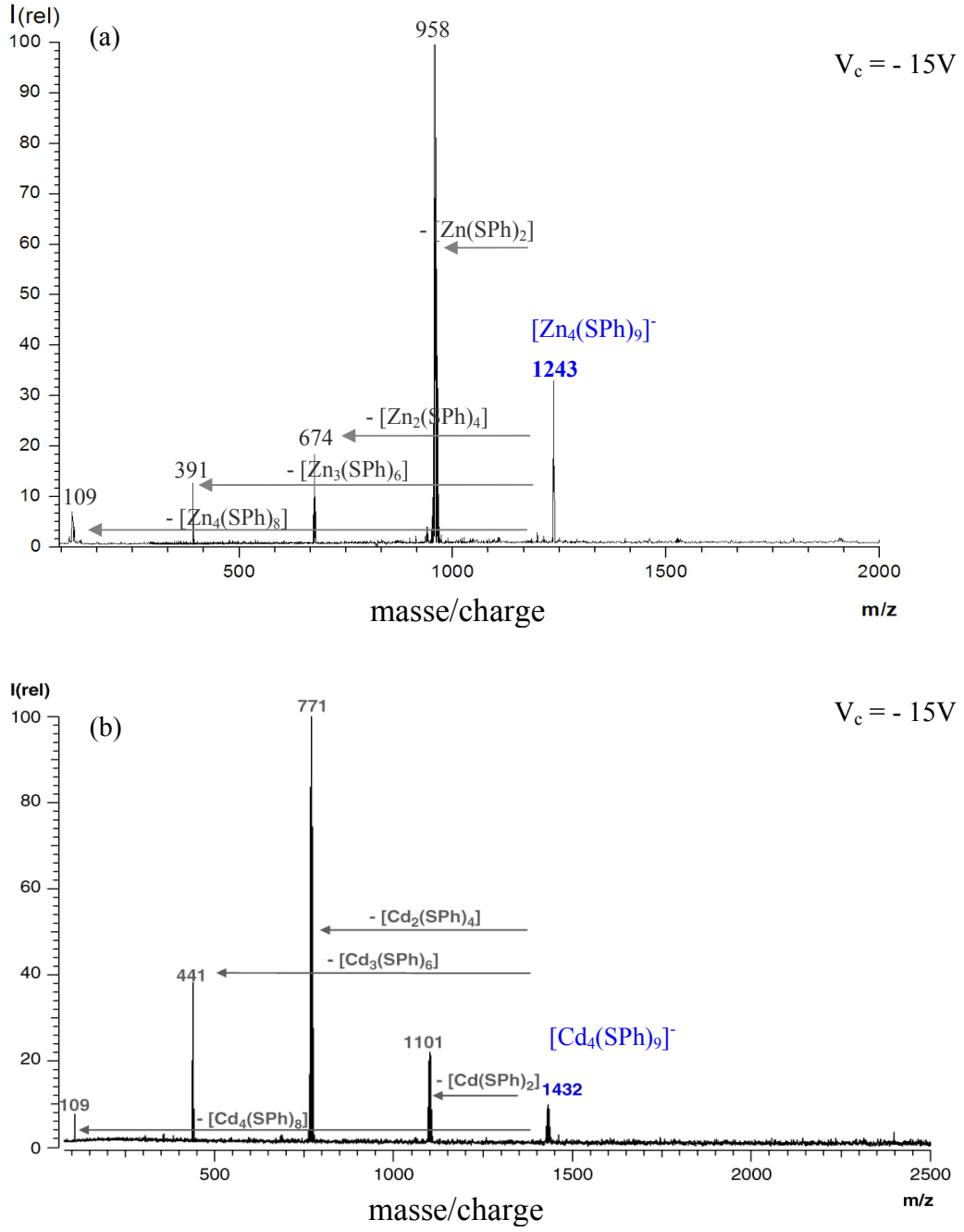


Fig. 3-12 : Spectres de masse ESI-FTICRMS des composés $[Me_4N]_2[Zn_4(SPh)_{10}]$ (a) et $[Cd_4(SPh)_{10}][Me_4N]_2$ (b) à une tension de cône de V_c = -15 V et en mode négatif.

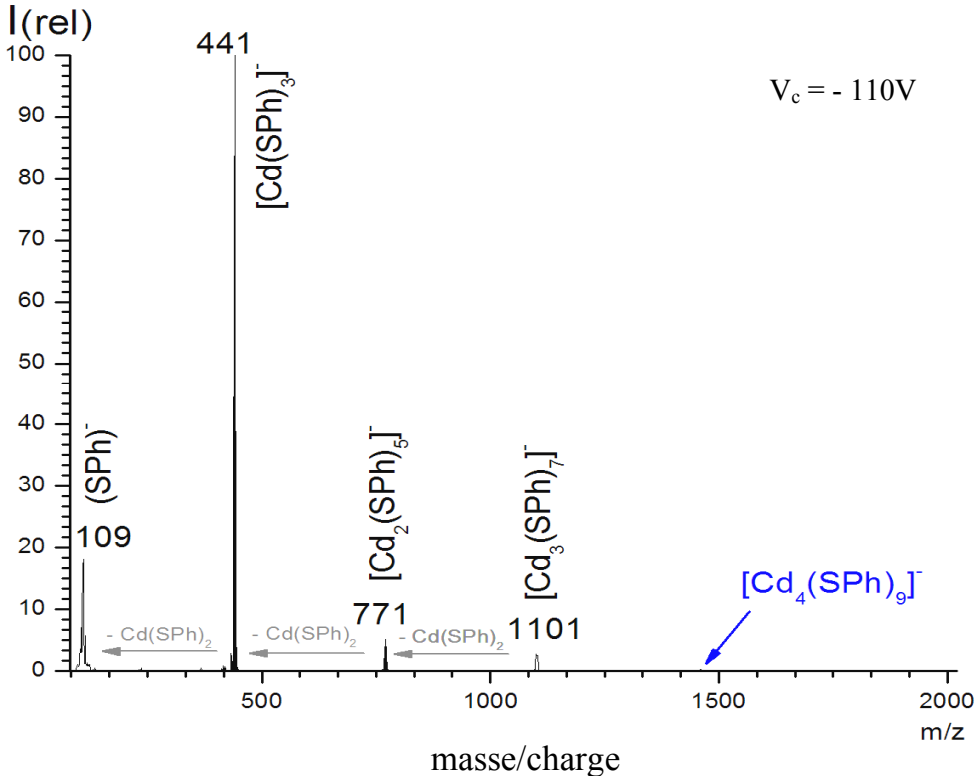


Fig. 3-13: Spectre de masse ESI-FTICRMS du composé $[Me_4N]_2[Cd_4(SPh)_{10}]$ à une tension de cône de V_c = - 110 V et en mode négatif.

Le comportement général décrit ci-dessus est similaire pour tous les types de précurseurs analysés, qu'ils soient de type thiophénolates de zinc ou de cadmium, soufrés ou séléniés. Aux tensions de cône les plus basses, une espèce de type M_4 laisse apparaître les ions de type $[M_x(SPh)_{2x+1}]^-$ ($0 \leq x \leq 4$) tous monochargés. Par ailleurs, une information supplémentaire spécifique au composé Cd_4 a été mise au jour avec la présence de l'ion pseudo-moléculaire **bi**-chargé $[Cd_4(SPh)_{10}]^{-2}$ à *m/z* 770,863. La très haute résolution mise en œuvre a permis d'observer la double contribution isotopique des 2 ions $[Cd_2(SPh)_5]^-$ à *m/z* 770,862 et $[Cd_4(SPh)_{10}]^{-2}$ à *m/z* 770,863. Ceci représente une information supplémentaire permettant de confirmer la qualité du précurseur fabriqué. A contrario, l'absence de cette signature spécifique dans certains lots de Cd_4 et Zn_4 synthétisés a permis de les rejeter. En effet, en modifiant les proportions de réactifs au niveau de la synthèse, on obtient non plus des cristaux mais un produit visqueux. La caractérisation par spectrométrie de masse de ce produit laisse apparaître l'ion pseudo-moléculaire $[Cd_4(SPh)_9]^-$ à *m/z* 1432,716 mais le bi-chargé $[Cd_4(SPh)_{10}]^{-2}$ à *m/z* 770,863 n'est pas présent. Ceci laisse éventuellement sous-entendre des proportions non-adéquates des réactifs mis en jeu, si la double contribution des espèces monochargées ($[M_2(SPh)_5]^-$) et bichargées ($[M_4(SPh)_{10}]^{-2}$) n'est pas détectée. La validation de

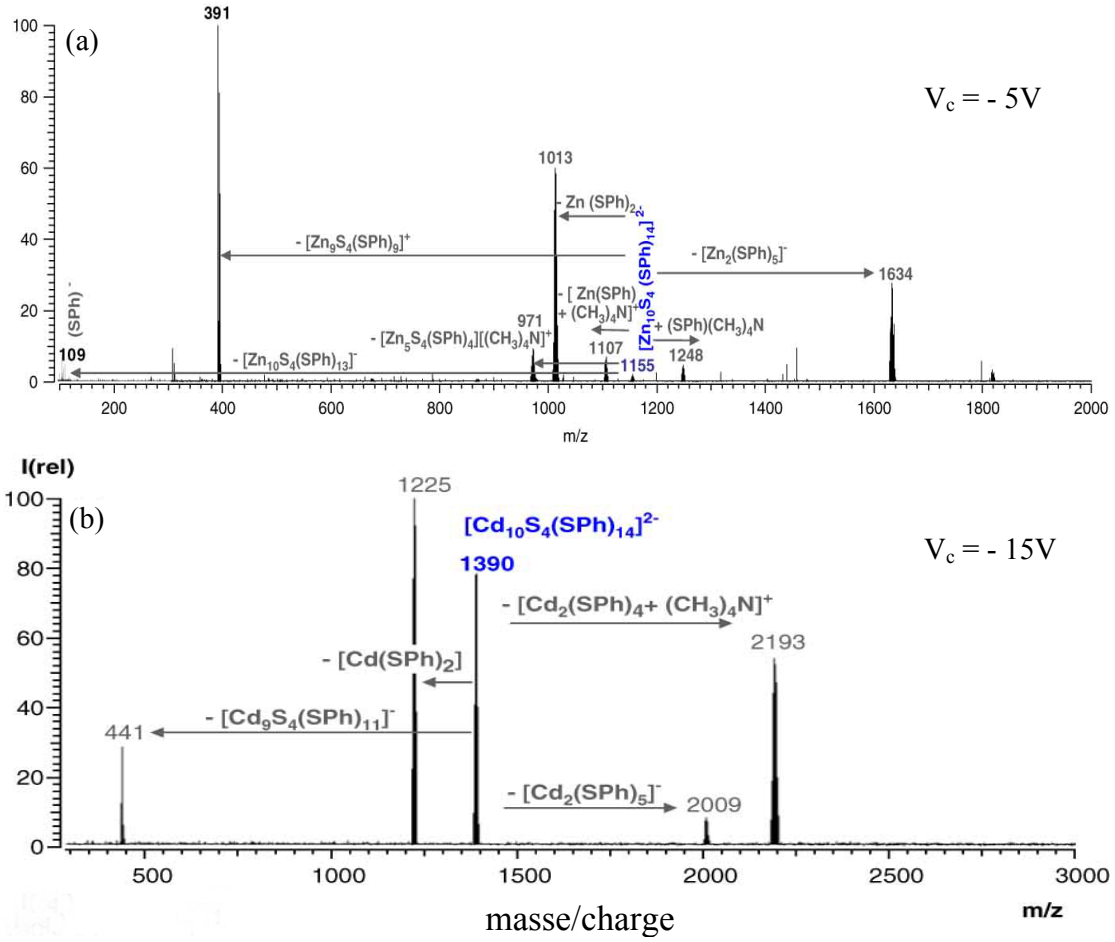
pureté de synthèse des précurseurs organométalliques passe donc aussi par cette vérification systématique.

Finalement, la détection de l'ion pseudo-moléculaire monochargé $[Cd_4(SPh)_9]^-$ à *m/z* 1432,716 et/ou bi-chargé $[Cd_4(SPh)_{10}]^{-2}$ à *m/z* 770,863 ainsi que les pics caractéristiques de la famille $[M_x(SPh)_{2x+1}]^-$ ($0 \leq x \leq 4$) permettent de valider la première étape de synthèse.

Après injection du chalcogène dans le précurseur M_4 pour former le précurseur $M_{10}L_4$, une nouvelle caractérisation par SM s'avère indispensable avant d'effectuer l'étape de grossissement thermique. Il s'en suit la caractérisation du produit de synthèse $M_{10}L_4$ dans le paragraphe suivant.

3.2.2. Thiophénolates de zinc et de cadmium : tailles $M_{10}L_4$ et $M_{17}L_4$

La Fig. 3-14 présente deux spectres de masse ESI-FTICR correspondant à la caractérisation des composés respectifs $[Me_4N]_4[Zn_{10}S_4(SPh)_{16}]$ et $[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}][Me_4N]_4$, en mode négatif. Les ions pseudo-moléculaires (représentés en bleu) des deux composés $Zn_{10}S_4$ et $Cd_{10}S_4$ sont détectés à *m/z* 1154,66 pour $[Zn_{10}S_4(SPh)_{14}]^{-2}$ et à *m/z* 1390,54 pour $[Cd_{10}S_4(SPh)_{14}]^{-2}$. Comme précédemment (§ 3.2.1), l'indication des écarts en masse correspond aux décalages entre le pic de l'ion pseudo-moléculaire et les autres pics caractéristiques (flèches grisées).



masse/charge

Fig. 3-14 : Spectres de masse ESI-FTICRMS des composés $[Me_4N]_4[Zn_{10}S_4(SPh)_{16}]$ (a) et $[Me_4N]_4[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}]$ (b) à des tensions de cône respectives V_c = – 5 V (a) et V_c = -15 V (b) et en mode négatif.

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 présentées dans le Tableau 3-3 et principalement détectées lors de nos analyses (ne sont précisées dans le tableau que les espèces ioniques natives bi-chargées ou mono-chargées ne subissant pas de réarrangement, les autres familles détectées étant basées sur la même architecture décrite ci-après).

Il est à noter qu'à partir de la taille d'agrégat $M_{10}L_4$ (à mettre en parallèle avec les espèces ioniques des agrégats de type M_4 au § précédent), d'autres espèces ioniques sont détectées, et ce, dans la mesure où les paramètres d'ionisation employés sont très modérés (tension de cône inférieure à - 10 V). Il s'agit des ions mono-chargés de plus grande taille (M_xL_4 avec $7 \leq x \leq 10$) associant un contre-ion $[(CH_3)_4N]^+$. Ceux-ci sont produits par perte d'un contre-ion et d'un groupe thiophenolate. Quel que soit le composé analysé, une famille

d'agrégat répondant à la formule générale $[M_4L_4\ [M(SPh)_2]_y[(CH_3)_4N(SPh)_2]^-$ ($1 \leq x \leq 5$ et $3 \leq y \leq 5$) est également observée.

Composé	Espèce ionique	m/z (Da)	Composé	Espèce ionique	m/z (Da)
Cd_4	$[Cd_4(SPh)_{10}]^{-2}$	770,8637	**$Cd_{10}S_4$**	$[Cd_{10}S_4(SPh)_{14}]^{-2}$	1390,54
	$[Cd_4(SPh)_9]^-$	1432,72		$[Cd_9S_4(SPh)_{12}]^{-2}$	1225,08
	$[Cd_3(SPh)_7]^-$	1100,79		$[Cd_9S_4(SPh)_{11}]^-$	2341,14
	$[Cd_2(SPh)_5]^-$	770,8628		$[Cd_8S_4(SPh)_9]^-$	2010,22
	$[Cd(SPh)_3]^-$	440,94		$[Me_4N]^-[Cd_9S_4(SPh)_{12}]$	2524,25
				$[Me_4N]^-[Cd_8S_4(SPh)_{10}]$	2193,33
	$(SPh)^-$	109,01		$[Cd(SPh)_3]^-$	440,94
				$(SPh)^-$	109,01
$Cd_{10}Se_4$	$[Cd_{10}Se_4(SPh)_{14}]^{-2}$	1484,43	**$Cd_{17}S_4$**	$[Cd_{17}S_4(SPh)_{28}]^{-2}$	2548,28
	$[Cd_9Se_4(SPh)_{12}]^{-2}$	1398,97		$[Cd_{16}S_4(SPh)_{26}]^{-2}$	2382,82
	$[Cd_9Se_4(SPh)_{11}]^-$	2528,92		$[Cd_2(SPh)_5]^-$	770,8628
	$[Cd_8Se_4(SPh)_9]^-$	2197,99		$[Cd(SPh)_3]^-$	440,94
	$[Me_4N]^-[Cd_9Se_4(SPh)_{12}]$	2712,03		$(SPh)^-$	109,01
	$[Me_4N]^-[Cd_8Se_4(SPh)_{10}]$	2381,11			
	$[Cd(SPh)_3]^-$	440,94			
	$(SPh)^-$	109,01			
Zn_4	$[Zn_4(SPh)_{10}]^{-2}$	675,911	**$Zn_{10}S_4$**	$[Zn_{10}S_4(SPh)_{14}]^{-2}$	1154,66
	$[Zn_4(SPh)_9]^-$	1242,81		$[Zn_9S_4(SPh)_{12}]^{-2}$	1012,69
	$[Zn_3(SPh)_7]^-$	958,86		$[Zn_9S_4(SPh)_{11}]^-$	1916,36
	$[Zn_2(SPh)_5]^-$	674,912		$[Zn_8S_4(SPh)_9]^-$	1632,41
	$[Zn(SPh)_3]^-$	390,96		$[Me_4N]^-[Zn_9S_4(SPh)_{12}]$	2099,47
	$(SPh)^-$	109,01		$[Me_4N]^-[Zn_8S_4(SPh)_{10}]$	1815,52
				$[Zn(SPh)_3]^-$	390,96
				$(SPh)^-$	109,01

Tableau 3-3 : Principales espèces ioniques détectées par ESI-FTICRMS en mode négatif pour les précurseurs organométalliques de type $[Me_4N]_2[Zn_4(SPh)_{10}]$ (a) et $[Me_4N]_2[Cd_4(SPh)_{10}]$, $[Me_4N]_4[Zn_{10}S_4(SPh)_{16}]$ et $[Me_4N]_4[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}]$ et $[Me_4N]_4[Cd_{10}Se_4(SPh)_{16}]$.

En outre, une augmentation de l'activation collisionnelle dans la source (augmentation de la tension de cône) entraine une diminution notable des pics liés aux ions pseudo-

moléculaires ainsi qu'une augmentation des espèces associées aux deux familles d'ions citées auparavant. Ceci est particulièrement vrai pour les précurseurs de plus grande taille, notamment $M_{17}L_4$. Dans ce cas, les deux espèces $[Cd_{17}S_4(SPh)_{28}]^{-2}$ et $[Cd_{16}S_4(SPh)_{26}]^{-2}$ ne sont plus observées dès que la tension de cône dépasse – 10 V ; seules les espèces associées à la dissociation de ces ions pseudo-moléculaires sont observées. A titre d'exemple, la Fig. 3-15 est représentative de cette tendance avec :

- la détection de l'ion pseudo-moléculaire $[Cd_{17}S_4(SPh)_{28}]^{-2}$ à *m/z* 2548,28 ;
- un début de processus de fragmentation dans la source avec (i) la détection d'un signal correspondant au thiophénolate de cadmium $[Cd(SPh)_3]^-$ à *m/z* 441 et (ii) la présence d'un ion de la famille d'agrégat $[Cd_4S_4(Cd(SPh)_2)_{12}\ (SPh)]^-$ à *m/z* 4656,63.

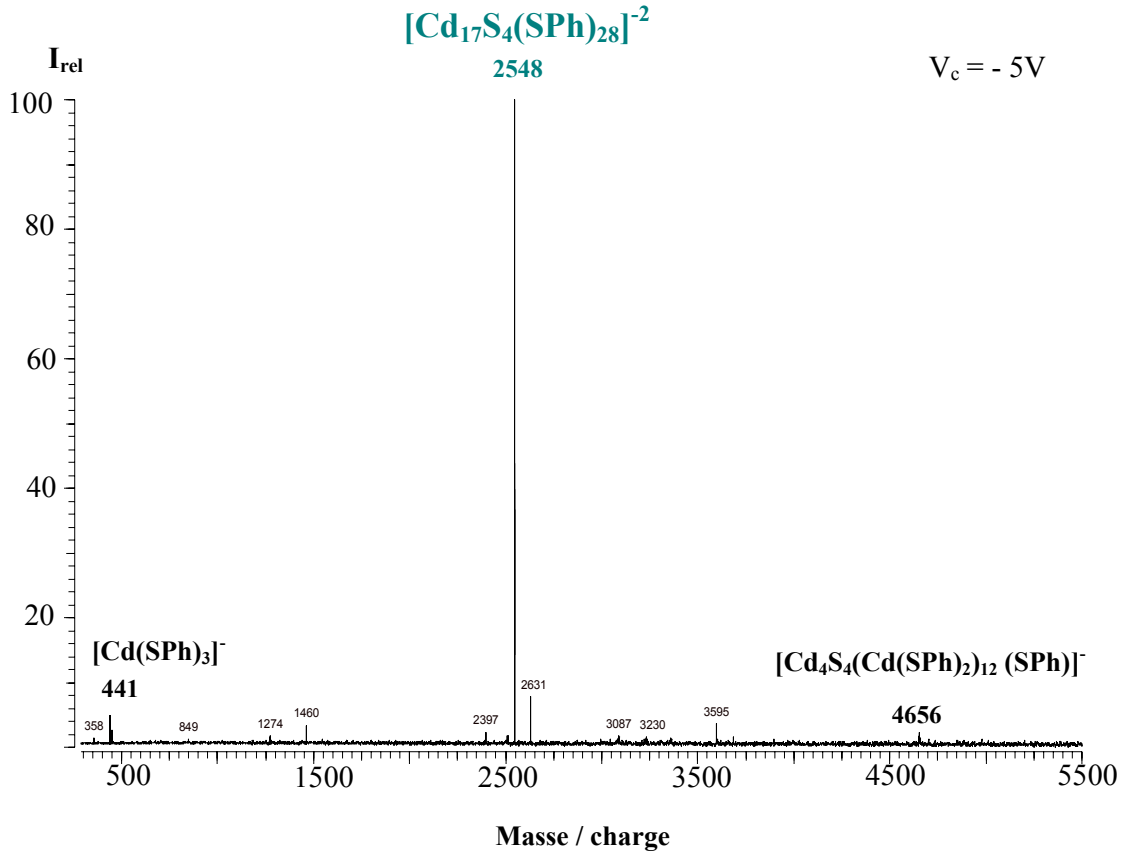


Fig. 3-15 : Spectres de masse ESI-FTICRMS du composé $[Me_4N]_2[Cd_{17}S_4(SPh)_{28}]$ à une tension de cône V_c = – 5 V et en mode négatif.

Ce protocole de caractérisation est étendu à tous les précurseurs de nanomatériaux II-VI. A titre d'exemple, la Fig. 3-16 présente un spectre de masse ESI-FTICR de $[Me_4N]_4[Cd_{10}Se_4(SPh)_{16}]$ à faible tension de cône où l'on observe les différents pics caractéristiques décrits dans le Tableau 3-3.

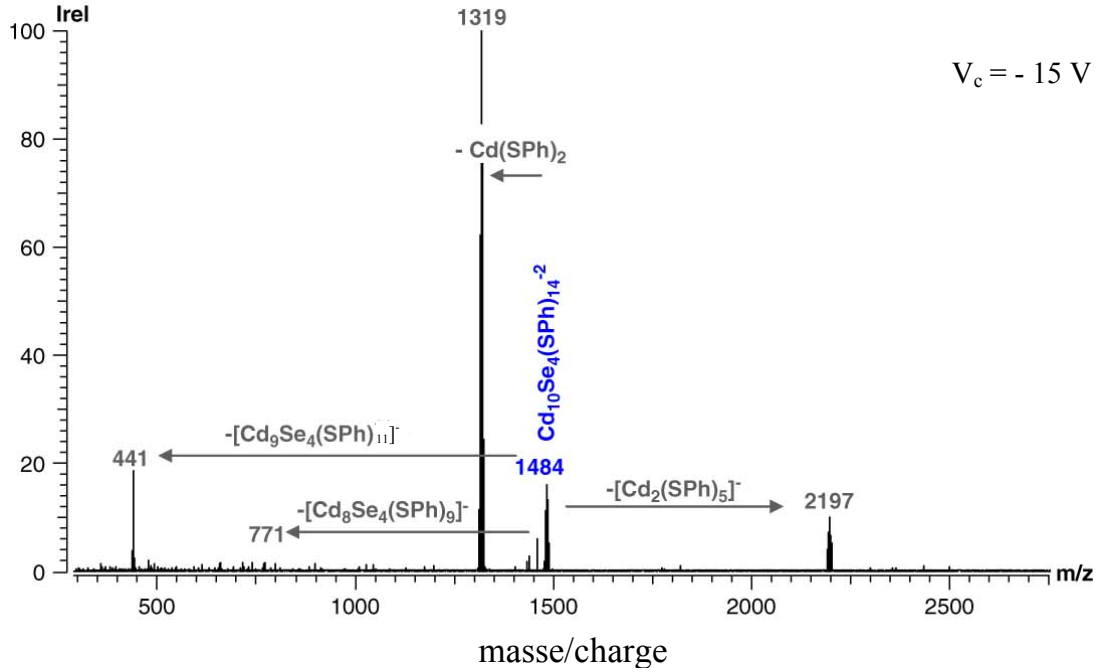


Fig. 3-16 : Spectre de masse ESI-FTICRMS du composé $[Me_4N]_4[Cd_{10}Se_4(SPh)_{16}]$ à une tension de cône V_c = -15 V en mode négatif.

3.3. Contrôle de la stabilité des précurseurs et processus de grossissement par fragmentation MS^n

L'étude des phénomènes de fragmentation des ions pseudo-moléculaires produits par ESI, qu'ils soient de type thiophénolates de zinc ou de cadmium, porte sur les processus pouvant intervenir :

- dans la source (dit dissociation *« in-source »*) ;
- dans la cellule d'analyse FTICR (dit *« in-FTICRMS cell »*).

Comme expliqué au § 3.1.4.3., le processus de fragmentation d'un ion, isolé au préalable, permet de donner des informations supplémentaires relatives à la structure et en termes de stabilité. Ce dernier point est à mettre en relation avec les processus mis en jeu lors de l'activation thermique des thiophénolates en vue de leur grossissement en nanomatériaux II-VI. Nous pouvons ainsi tenter de mimer l'activation thermique des précurseurs par une activation collisionnelle (SORI-CID).

La Fig. 3-17 présente l'analyse par SM en tandem ou MS/MS pratiquée sur l'ion $[Cd_{10}S_4(SPh)_{14}]^{-2}$ à *m/z* 1390,54 préalablement isolé dans la séquence d'analyse présentée à la Fig. 3-14 (b). Cet ion pseudo-moléculaire $[Cd_{10}S_4(SPh)_{14}]^{-2}$ à *m/z* 1390,54 est alors fragmenté

par SORI-CID comme indiqué au § 3.1.4.3 (Tableau 3-2) en faisant notamment varier les paramètres d'excitation SORI-CID.

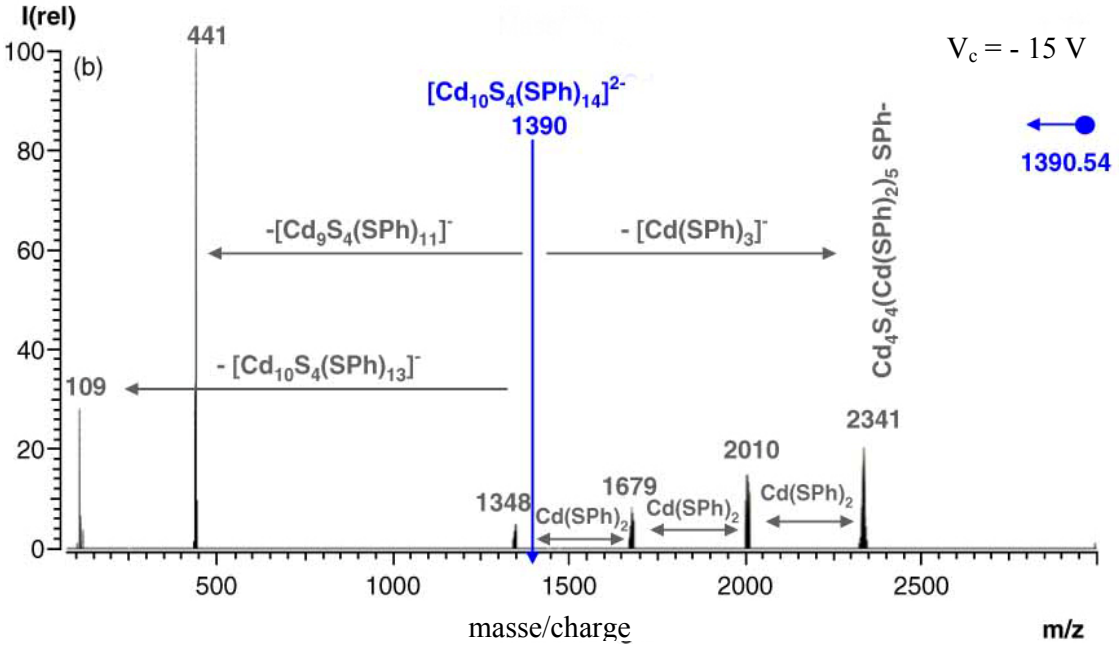


Fig. 3-17 : Spectre de masse de fragmentation par SORI-CID ESI-FTICRMS^2 de l'ion $[Cd_{10}S_4(SPh)_{14}]^{-2}$ (isolation de l'ion m/z 1390,54) à une tension de cône V_c = -15 V et en mode négatif. La notation spécifique à la fragmentation MS^n est indiquée sur la figure (←●)

La séquence d'isolation ESI-FTICRMS^2 est présentée à la Fig. 3-18. Après sélection de la gamme de masse des ions guidés (0,1-3kDa), la séquence d'isolation du pic à *m/z* 1390 (*Arb. Waveform* sur la Fig. 3-18) est introduite 150 ms après la séquence de guidage (*Ion guide RF* sur la Fig. 3-18).

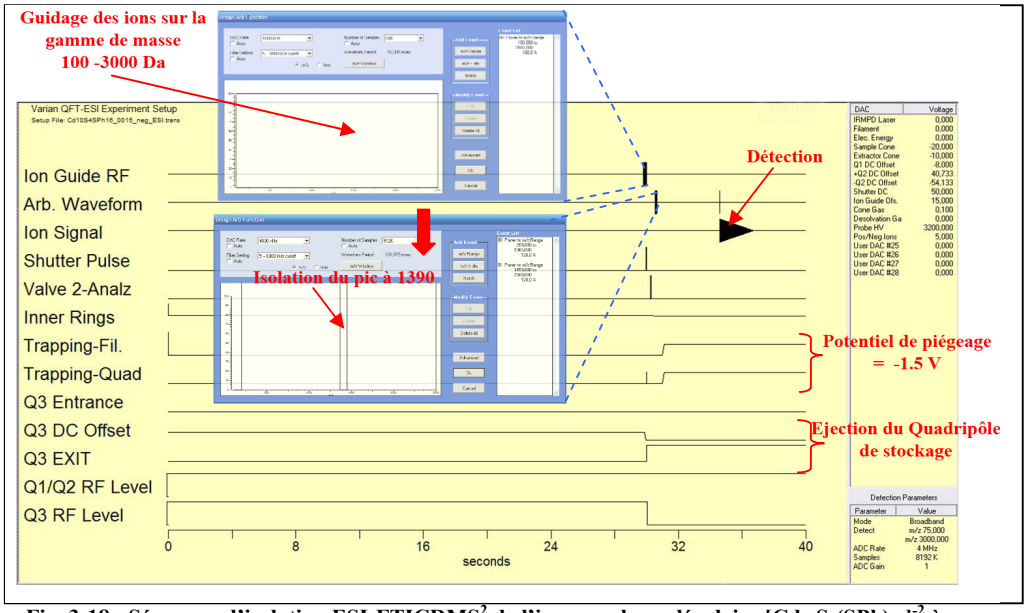


Fig. 3-18 : Séquence d'isolation ESI-FTICRMS^2 de l'ion pseudo-moléculaire $[Cd_{10}S_4(SPh)_{14}]^{-2}$ à *m/z* 1390,54 avec une amplitude de 5V et en mode négatif.

La signature caractéristique des thiophénolates de cadmium aux faibles valeurs de *m/z* est observée puisque les pics correspondants aux ions $[Cd(SPh)_3]^-$ à *m/z* 441 et $(SPh)^-$ à *m/z* 109 sont détectés. Par ailleurs, plusieurs éléments de la famille d'agrégats $[Cd_4S_4\,(Cd(SPh)_2)_x\,SPh]^-$ ($2 \leq x \leq 5$) apparaissent déjà aux plus faibles paramètres de fragmentation (amplitude 5V). La Fig. 3-19 fait état de ce comportement déjà observé par activation « in-source ». De manière générale, trois séries d'ions sont détectés. La première série est associée aux ions pseudo-moléculaires et met en jeu le cœur $C_{10}S_4$ (en noir). Le second type relève de processus de fragmentation limité de l'ion pseudo-moléculaire : les ions parents ne perdent que de petites espèces neutres et la réorganisation structurale reste minime (en rouge); La dernière série associe les ions de formule générale $[Cd_4S_4\ (Cd(SPh)_2)_x]^-$ ($2 \leq x \leq 5$) dont le signal augmente conjointement à celui de l'ion thiophenolate $(SPh)^-$ (en bleu). En extrapolant ces résultats à tous les thiophénolates étudiés, il apparaît qu'au-delà d'une énergie d'activation « in source » obtenue sous 20 V de tension d'accélération, les ions pseudo-moléculaires semblent facilement dissociables puisqu'ils subissent, d'une part une séparation de charges et d'autre part des modifications plus ou moins importantes dans leur structure.

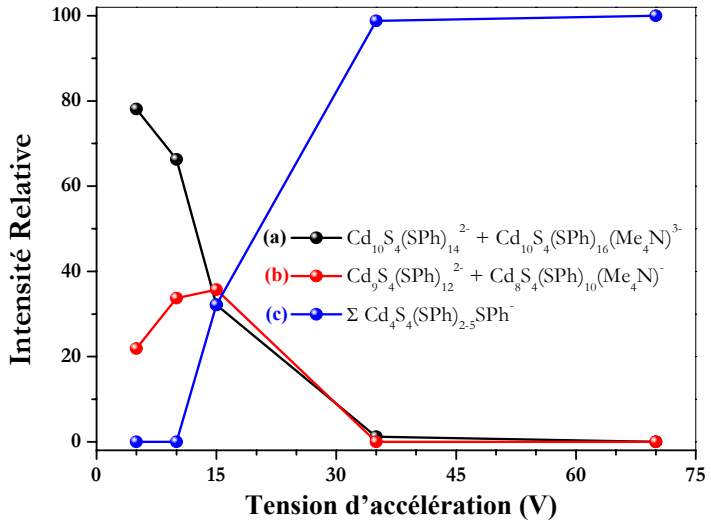


Fig. 3-19 : Evolution des différentes espèces ioniques détectées par ESI-FTICRMS pour le composé $[Me_4N]_4[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}]$ en fonction de la tension d'accélération (volts) responsable de l'énergie d'activation dans la source. Trois familles distinctes apparaissent : les ions relatifs à l'ion pseudo-moléculaire $Cd_{10}S_4$ (a), les ions issus de la fragmentation de l'ion pseudo-moléculaire par perte d'un ou deux motif neutre $Cd(SPh)_2$ (b) et la famille d'agrégats basée sur la structure $Cd_4S_4(SPh)_{2\text{-}5}SPh^-$ (c).

L'augmentation des paramètres de dissociation SORI-CID confirme cette tendance puisque l'ion isolé $[Cd_{10}S_4(SPh)_{14}]^{-2}$ à m/z 1390,54 dans l'exemple présenté Fig. 3-17 disparaît totalement et l'intensité relative des pics correspondant à $(SPh)^-$ ainsi qu'à la famille

d'ions $[Cd_4S_4\ (Cd(SPh)_2)_{2\text{-}5}\ (SPh)]^-$ augmente. Si les paramètres d'activation SORI-CID, à savoir le temps d'activation ou son amplitude, sont encore augmentés, il apparaît un effondrement des espèces de haut rapport *m/z* dans la famille d'agrégats jusqu'à obtenir (i) une diminution du signal des espèces $[Cd_4S_4\ (Cd(SPh)_2)_5\ (SPh)]^-$ et $[Cd_4S_4\ (Cd(SPh)_2)_4\ (SPh)]^-$ et (ii) l'apparition des derniers éléments $[Cd_4S_4\ (Cd(SPh)_2)\ (SPh)]^-$ à *m/z* 1017,44 et $[Cd_4S_4\ (SPh)]^-$ à *m/z* 685,51.

Le comportement ci-dessus est similaire pour tous les types de précurseurs étudiés. Pour des paramètres d'activation importants, l'éjection d'espèces neutres $(M(SPh)_2)$ s'accompagne de l'augmentation des signaux associés à la famille $[M_4L_4\ (M(SPh)_2)_x\ (SPh)]^-$ $(1 \leq x \leq 5)$. Systématiquement, la dernière espèce ionique fille de cette famille est détectée : $(M_4L_4SPh)^-$ [avec M = Cd ou Zn et L = S ou Se]. Il est important de noter que la signature de cette famille est liée au cœur M_4L_4, ce qui démontre sa grande stabilité. Il semble donc que la structure étudiée repose, non sur une association « élémentaire » métal-thiophenolate qui grossirait ainsi mais plutôt sur la base de ce noyau M_4L_4 très stable sur lequel viendrait se greffer des $M(SPh)_2$ neutres. La Fig. 3-20 représente le spectre de dissociation IRMPD de l'ion $[Cd_4Se_4\ (SPh)]^-$ à *m/z* 874,29 obtenu par ESI-FTICRMS^2 de $[Cd_4Se_4\ (Cd(SPh)_2)_3\ (SPh)]^-$ à *m/z* 1865,07. Une étude approfondie de la stabilité de cette entité a été menée.

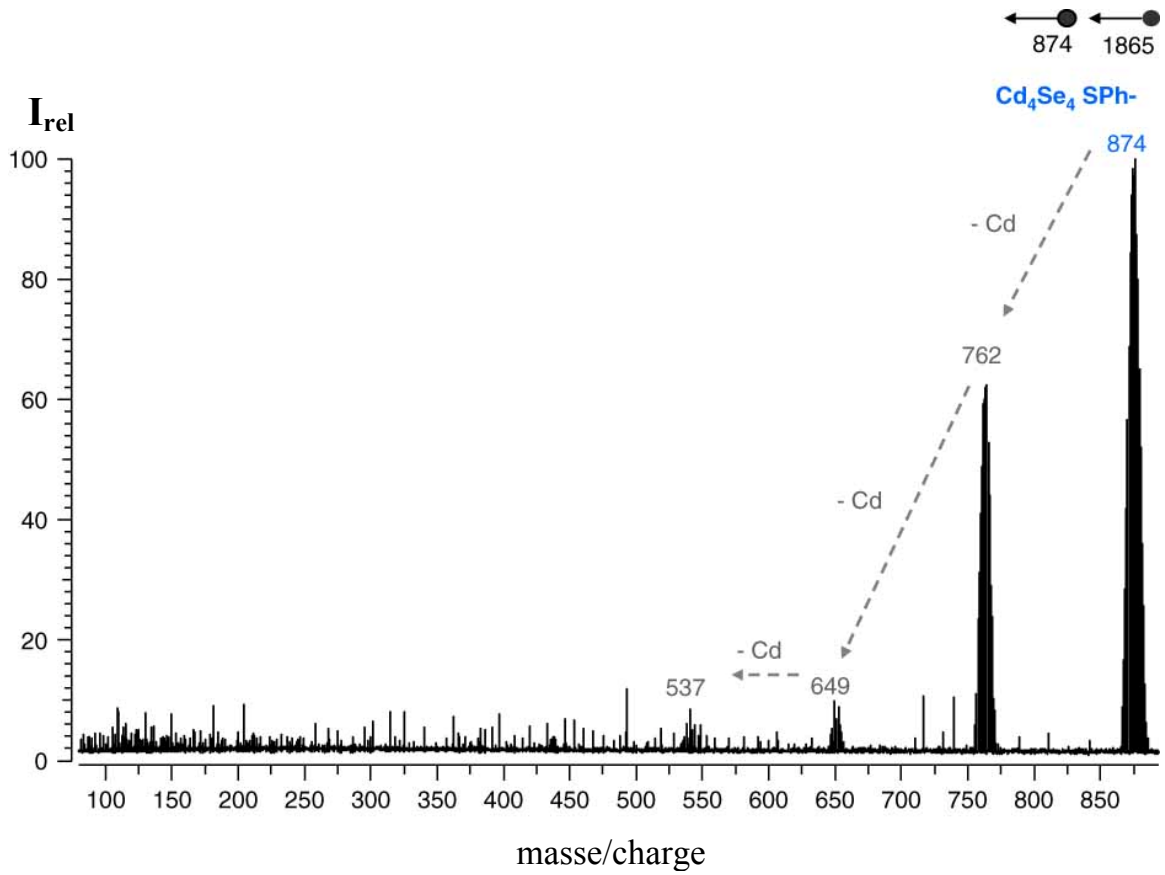


Fig. 3-20 : IRMPD ESI-FTICRMS[3] du composé $[Me_4N]_4[Cd_{10}Se_4(SPh)_{16}]$ par l'isolation successive des ions $[Cd_4Se_4\ (Cd(SPh)_2)_3\ (SPh)]^-$ à m/z 1865.07 et $[Cd_4Se_4\ (SPh)]^-$ à *m/z* 874,29 à une tension de cône V_c = - 30 V en mode négatif.

Bien que les différents modes de fragmentation disponibles (§ 3.1.4.3) aient été employés dans le cadre de cette étude, seul le processus IRMPD a permis la dissociation complète de l'ion associé directement à l'espèce M_4L_4 comme le montre la Fig. 3-20 avec la détection des pics successifs entre *m/z* 874 et *m/z* 537. Contrairement aux phénomènes mis en exergue auparavant, *c.à.d.* perte de fragments neutres $M(SPh)_2$, les fragmentations observées dans ce cas correspondent à la perte successive d'un, deux puis trois atomes de cadmium pour obtenir au final l'ion $CdSe_4^-$ à *m/z* 537,58. Il est à noter toutefois que les paramètres employés dans cette analyse sont particulièrement sévères puisque l'irradiation nécessaire à la séquence IRMPD est de 30 secondes à pleine puissance (70 W). Or, il est cohérent de mettre en relation le processus de fragmentation IRMPD avec le grossissement thermique de nanomatériaux puisque le principe d'interaction laser-matière en phase gazeuse mis en jeu ici (IRMPD) correspond bien à des phénomènes « d'échauffement » pour l'agrégat ionisé tout comme pour la structure subissant la rampe de température lors du grossissement thermique (§ 2.3). Tout

ceci confirme donc la très grande stabilité de la structure $(M_4L_4SPh)^-$ et par voie de conséquence, du noyau M_4L_4 ainsi que son importance dans la croissance de NC.

L'interprétation de ces résultats quant à l'activation thermique des thiophénolates de zinc et de cadmium pour la production de nanomatériaux II-VI de type CdSe, CdS, ZnS ou ZnSe, donne plus d'informations sur les processus mis en jeu. Lors de la phase de grossissement des composés organométalliques, l'activation thermique consiste en une transformation significative de la structure du composé : la structure du précurseur se désagrège pour conduire à un coeur M_4L_4 encapsulé par des espèces $M(SPh)_2$ qui sont ensuite successivement éliminées lors des différentes phases d'activation thermique pour permettre ainsi la croissance de ML à partir de petites unités M_4L_4.

Du fait de la difficulté inhérente à la technique ESI-FTICRMS en termes de stabilisation d'un analyte de très haut poids moléculaire durant les phases d'ionisation et de transfert des ions vers l'analyseur, l'analyse de NC de CdSe a plutôt été envisagée par MALDI-TOFMS et ceci sera abordé au chapitre 4.

Chapitre 4

Caractérisation physique et physico-chimique de nanoparticules de CdSe

4. Caractérisation physique et physico-chimique de nanoparticules de CdSe

Les nanoparticules de CdSe élaborées par grossissement thermique par paliers de température à partir du précurseur $Cd_{10}Se_4$ ont été caractérisées par un ensemble de techniques conjointes et complémentaires afin de valider le protocole d'élaboration. Ces techniques sont (i) la spectrométrie de masse à temps de vol couplé à la désorption/ionisation laser assistée par matrice (MALDI – TOFMS), (ii) la microscopie électronique en transmission (MET), (iii) la diffraction des rayons X (DRX) et (iv) la spectrométrie optique (absorption et photoluminescence - PL). Ces techniques, leurs mises en œuvre et les résultats obtenus font l'objet de ce chapitre.

4.1. Spectrométrie de masse MALDI-TOF

4.1.1. Présentation de la technique MALDI-TOFMS

4.1.1.1. Etat de l'art concernant la technique MALDI

L'analyse de matériaux inorganiques ou hybrides s'est largement développée depuis les années 1970 et ce, grâce aux progrès technologiques dans les domaines de l'électronique et du traitement du signal. C'est notamment le cas en spectrométrie de masse (SM) où l'étude de composés sous forme solide a connu un essor considérable depuis la large diffusion des modes d'ionisation. Historiquement, l'ionisation par impact électronique (IE) permettait l'analyse de composés sous différents états (solide, liquide ou gazeux) mais les molécules étant toujours présentes sous forme gazeuse dans la chambre d'analyse. D'où la nécessité de procéder à la vaporisation ou la sublimation du composé au préalable. Il en découle immédiatement les limitations quant aux composés difficilement vaporisables. Les nouveaux modes d'ionisation assurent simultanément le passage du composé de l'état condensé à l'état gazeux et la formation des espèces ionisées.

Dans ce cadre, la désorption/ionisation assistée par matrice (MALDI : Matrix Assisted Laser Desorption Ionization) a été introduite en 1987 par deux groupes : Tanaka *et al.* [182] au Japon et Hillenkamp (Karas *et al.* [183]) en Allemagne. Leur approche diffère dans le choix du type de matrice employée. Le groupe de Tanaka s'est intéressé à une suspension de particules de cobalt de diamètre 30 nm dans du glycérol tandis que le groupe de Hillenkamp s'est plutôt penché sur une matrice spécifique, à savoir l'acide nicotinique, ayant une forte

absorbance à la longueur d'onde du laser (λ = 266 nm). Toutefois, le point commun entre ces deux approches consiste en la possibilité d'ioniser des composés de plus haut poids moléculaire (quelques centaines à quelques milliers de Da) que ceux étudiés jusqu'alors. Il s'avéra que la technique du groupe d'Hillenkamp consistant en l'utilisation d'une matrice solide était 500 à 1000 fois plus sensible que celle utilisant la suspension dans le glycérol. C'est ainsi que la méthode utilisant une matrice solide présentée par Hillenkamp et Karas supplanta celle de Tanaka : la technique MALDI était née. Initialement dédiée à l'étude de biomolécules, cette technique d'ionisation MALDI s'est ensuite étendue aux polymères inorganiques ou organométalliques comme dans notre étude, d'où l'idée de l'utiliser également pour l'analyse des nanomatériaux.

4.1.1.2. Processus MALDI

La technique MALDI repose sur le principe de la désorption/ionisation laser (de longueur d'onde généralement dans l'UV, de 180 à 450 nm). Ces photons (i) viennent frapper sous forme condensée l'échantillon qui est un dépôt solidifié constitué de cristaux de matrice qui entourent les molécules d'analyte (co-cristallisation) et (ii) entrainent la vaporisation et l'ionisation de molécules présentes dans le dépôt notamment par des processus de protons. La Fig. 4-1 présente le principe MALDI.

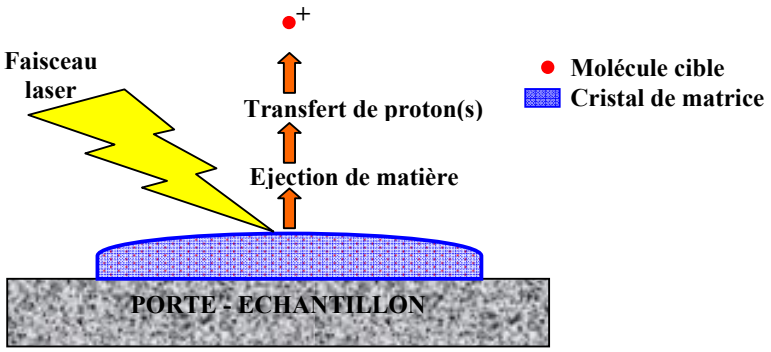


Fig. 4-1 : Principe général du processus d'ionisation assisté par matrice (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization [MALDI]).

La matrice permet de minimiser la dégradation de l'échantillon provoquée par l'absorption de l'énergie du faisceau laser incident. L'énergie transmise par le laser est absorbée par la matrice, et cet apport d'énergie provoque son expansion en phase gazeuse en entraînant les molécules du composé d'intérêt. Ce phénomène ne mène à un processus

d'ionisation que sous certaines conditions d'irradiance du laser incident, définies en tant que « **fenêtre MALDI** » comme décrit à la Fig. 4-2.

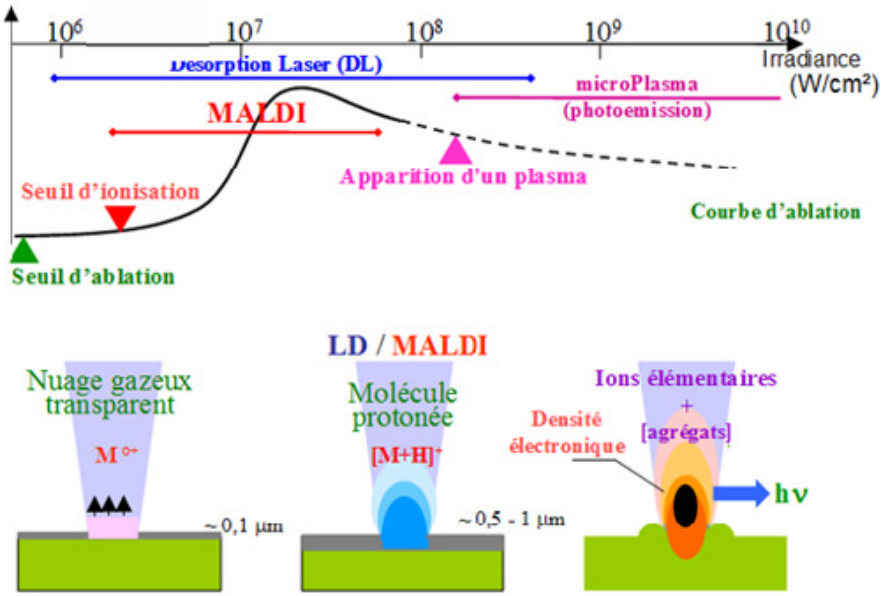


Fig. 4-2 : Illustration de la courbe d'ablation et de la "fenêtre MALDI" en fonction de l'énergie du laser incident.

Si l'on se place dans cette gamme d'irradiance laser favorable à la fenêtre MALDI, l'échantillon étudié sera ionisé majoritairement par transfert de protons, soit avant désorption dans la phase solide, soit par collision après désorption avec la matrice excitée ou avec d'autres molécules pour former des ions mono- ou plus rarement multichargés de type $[M+nH]^{n+}$. Les ions monochargés $[M+H]^+$ ou $[M-H]^-$ sont majoritaires dans la plupart des spectres MALDI. L'origine des protons a été étudiée : les protons labiles (des groupes carboxyliques ou hydroxyliques) de la matrice, voire de l'échantillon lui-même, ainsi que les protons non labiles de la matrice semblent être impliqués [184]. Le processus d'ionisation peut se scinder en 4 étapes successives :

- focalisation du faisceau laser sur la cible (tir+ impact) ;
- désorption du mélange {analyte+matrice} : transfert de l'état condensé à l'état gazeux ;
- expansion du nuage éjecté dans la source et ionisation des neutres ;
- extraction des ions par application d'un champ électrique vers l'analyseur.

La « qualité » du transfert de ces protons conditionne l'effet MALDI. Si celui-ci s'accompagne de la libération d'une importante quantité d'énergie (différence d'affinités protoniques importante entre l'échantillon et la matrice), la fixation d'un proton sur une molécule d'analyte va apporter suffisamment d'énergie pour que des fragments soient observés. En revanche, si la différence des affinités protoniques entre échantillon et matrice est trop faible, l'ionisation de l'analyte ne sera pas de bonne qualité. Ainsi, la différence d'affinité protonique entre l'analyte et la matrice est un paramètre clé à considérer lors d'une analyse MALDI. Il convient donc de choisir la matrice adaptée à l'échantillon que l'on souhaite analyser, selon les critères suivants :

- une masse moléculaire faible afin que ses adduits et/ou ses fragmentations soient les plus faibles possibles ;
- favoriser la séparation et une distribution homogène des molécules d'analyte afin de réduire les interactions intermoléculaires entre elles ; en entourant les molécules de l'échantillon, la matrice préserve celles-ci (i) d'une dégradation photochimique lors des impulsions laser (tout en étant inerte chimiquement vis-à-vis du composé étudié) et (ii) d'une dégradation thermique grâce à des interactions spécifiques (ex *:* liaisons hydrogènes) ;
- 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 ;
- 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 ; elle favorise l'ionisation en induisant notamment des transferts de protons de la matrice vers l'échantillon ;
- 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.

À la vue de tous ces critères, il est évident qu'une matrice universelle n'est pas envisageable et, à titre d'exemple, le Tableau 4-1 donne une liste de matrices les plus utilisées. Ce tableau regroupe les abréviations, noms, structures, affinités protoniques et applications potentielles de ces différentes matrices (liste non-exhaustive).

Abréviation	Nom(s)	Structure	Affinité protonique (Kcal.mol^{-1})	Longueur d'onde optimale (nm)	Applications
HABA	Acide 2-(4-hydroxyphenylazo)-benzoïque		183±2	337/355	Peptides, protéines, glycoprotéines, polymères synthétiques, glycolipides perméthylés
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, PSD
2,5-DHB	Acide 2,5-dihydroxybenzoïque, ou acide gentisique		202,9	337	Peptides, protéines, lipides, glycoprotéines, oligosaccharides
SA	Acide 3,5- diméthoxy-4-hydroxycinnamique, ou acide sinapinique		204±4	337	Peptides, protéines, glycoprotéines
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 4-1 : Principales matrices utilisées couramment en spectrométrie de masse MALDI [185,186]

Après avoir choisi une matrice spécifique pour un échantillon à analyser, il convient de sélectionner le meilleur type de dépôt. En effet, chacun des modes de dépôt entraine une cristallisation différente et, de fait, une réponse MALDI différente. Les trois modes de dépôts les plus fréquemment employés peuvent être résumés comme suit :

- La **goutte sèche** (dried droplet) appelée encore dépôt en **mélange intime** est la méthode la plus fréquemment employée. La matrice et l'échantillon sont mélangés le plus souvent à volume équivalent. Cependant, la matrice et l'échantillon doivent être préférentiellement solubles dans des solvants identiques afin d'éviter la migration de l'échantillon lors du séchage, ce qui entraînerait l'hétérogénéité du dépôt.
- La **couche mince** (thin layer) se fait en deux étapes. La matrice et l'échantillon sont déposés indépendamment au même endroit après cristallisation de la première couche. 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.

Ainsi, le choix du solvant de la matrice organique conditionne le mode de dépôt. En fait, l'importance du choix du solvant dépasse la considération du mode de dépôt car son choix conditionne également la cristallisation de l'échantillon.

Par ailleurs, un quatrième facteur influence la qualité du dépôt : il s'agit de la proportion entre analyte et matrice. Généralement, des rapports analyte/matrice de 1/1 à 1/10000 sont adoptés.

A ce jour, le mécanisme MALDI n'est pas entièrement élucidé. Ainsi, seule l'expérience permet de déterminer la matrice, le mode de dépôt, le solvant et le rapport analyte/matrice optimal pour un échantillon donné. Le principe de dépôt est résumé sur la Fig. 4-3.

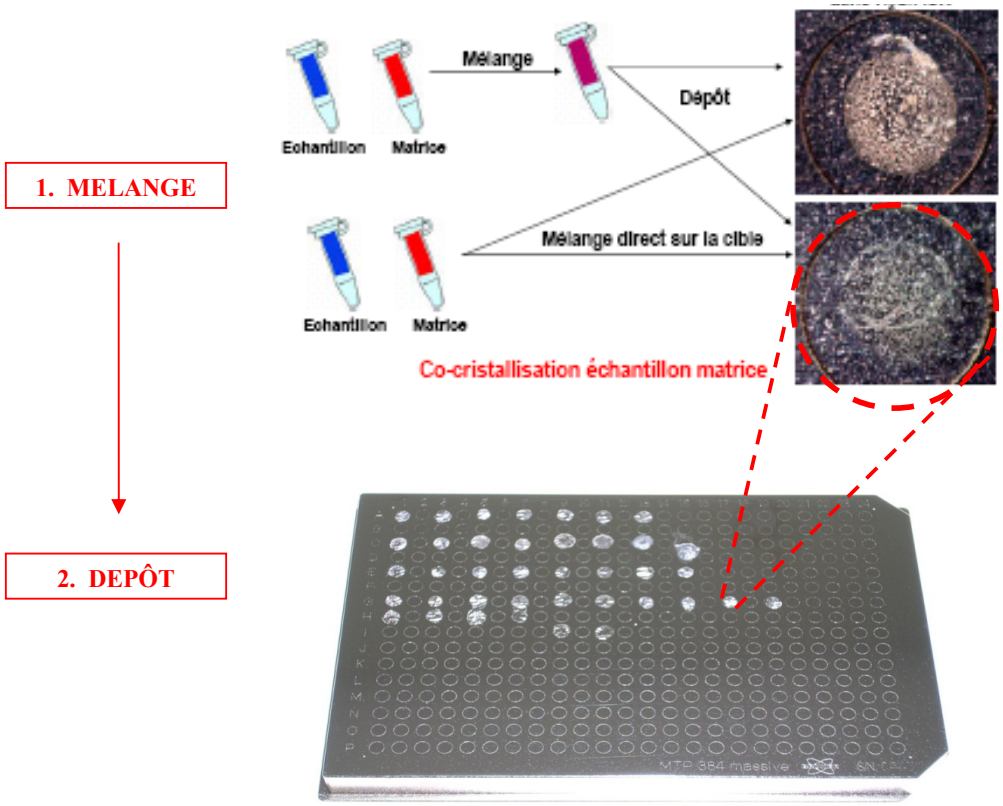


Fig. 4-3 : Principe de la co-cristallisation échantillon-matrice par la méthode de la goutte sèche (ou mélange intime).

La Fig. 4-4 présente une illustration de deux types de dépôt idéalement cristallisés, l'un avec la matrice 2,5-DHB formant des aiguillettes (a) et l'autre avec le dithranol formant un film mince de cristaux homogènes (b). Les photos ont été prises à l'aide de la caméra CCD (Fig. 4-5) de suivi disponible sur la source MALDI de l'instrument.

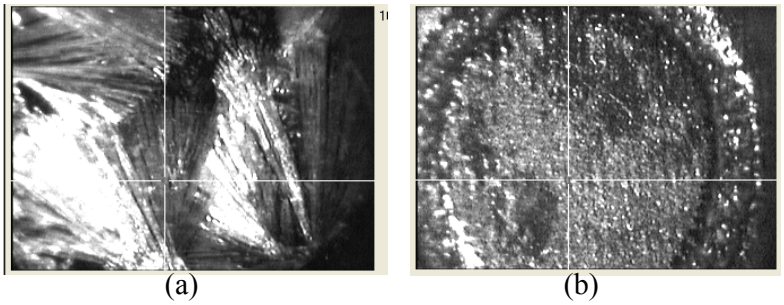


Fig. 4-4 : Cristallisation avec deux types de matrices différentes : (a) 2,5-DHB et (b) dithranol.

4.1.1.3. Analyseur à temps de vol TOF

Un spectromètre de masse de type TOFMS (temps de vol [Time Of Flight]) utilise la mesure du temps de vol d'un ion sur une distance donnée, sous un vide secondaire de l'ordre de 10^{-5} Pa.

Dempster (1918) a introduit l'usage d'une différence de potentiel V à la sortie d'une source d'ions [187]. Cette tension confère une énergie cinétique au faisceau d'ion. Les premiers spectromètres de masse à temps de vol, basés sur ce principe, ont été développés 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 nanomatériaux.

4.1.1.3.1. Principe du temps de vol

La Fig. 4-5 représente un schéma de principe d'un spectromètre de masse à temps de vol.

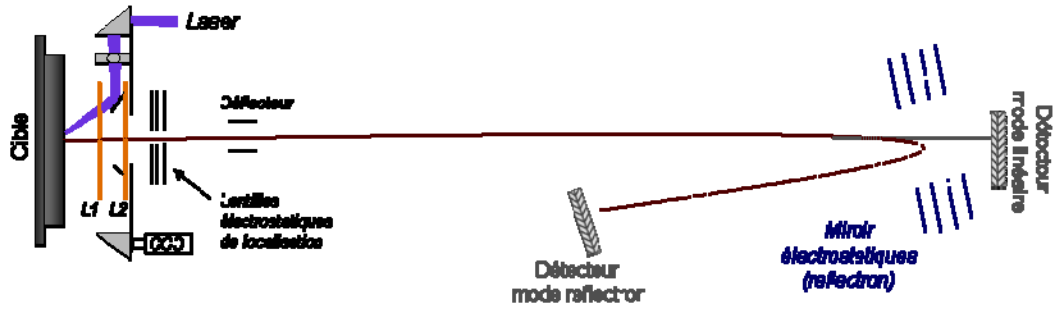


Fig. 4-5 : Représentation schématique d'un analyseur à temps de vol TOF (Time Of Flight).

Des ions de masse m et de charge $z\,e$ sont accélérés au moyen d'une différence de potentiel V (de l'ordre de 10 kV) et acquièrent une énergie cinétique donnée par :

$$\frac{1}{2} m v^2 = z\, e V \qquad (4.1)$$

Ils possèdent alors une vitesse :

$$v = \sqrt{\frac{2zeV}{m}} \qquad (4.2)$$

A cette vitesse, le temps mis par les ions pour parcourir une longueur *L* du tube de temps de vol sera donné par :

$$t = L\sqrt{\frac{m}{2zeV}} = K\sqrt{\frac{m}{z}} \qquad (4.3)$$

Ainsi, après accélération, les ions parcourent la zone libre de champ en un « temps de vol » proportionnel à leur rapport *m/z*. Les ions les plus légers sont détectés les premiers, les ions plus lourds parviennent au détecteur après un temps de vol plus long.

4.1.1.3.2. Pouvoir de résolution d'un temps de vol

Pour être séparés selon leur temps de vol, les ions doivent être introduits dans l'analyseur par paquets de faible largeur spatiale et temporelle. Cela peut être réalisé soit en créant les ions de façon continue et en pulsant leur injection vers le tube de vol, soit en utilisant des techniques d'ionisation pulsée. Le pouvoir de résolution d'un TOFMS est théoriquement donné par $\frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\,\Delta t}$, où Δt désigne la durée de l'impulsion de production des ions.

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

i. Durée de l'impulsion de la source d'ions

Si les ions sont produits durant un temps Δt trop important, le pic de masse correspondant sera logiquement élargi (Fig. 4-6). 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.

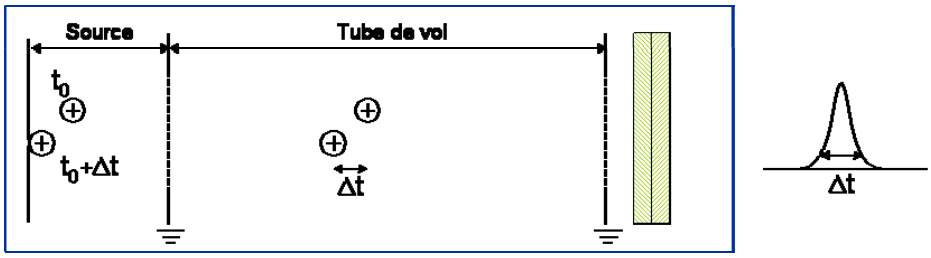


Fig. 4-6 : Influence de la durée d'impulsion laser sur l'élargissement des pics.

Pour remédier à cette difficulté, des impulsions d'ionisation de très courte durée sont utilisées (impulsion laser de l'ordre de la nano-, pico-, ou femtoseconde). 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 6 Hz.

ii. Epaisseur de la zone d'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.

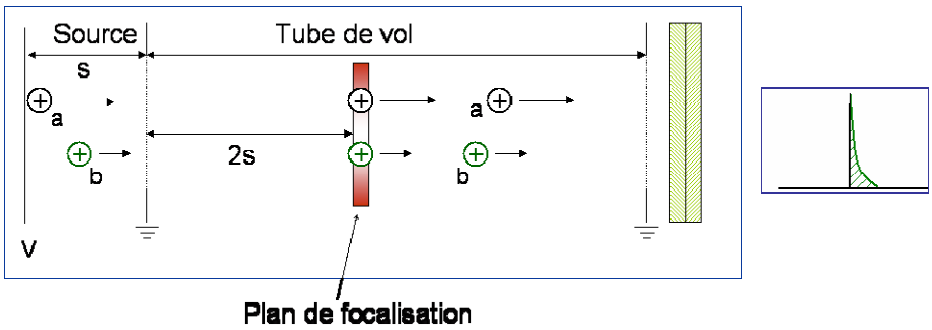


Fig. 4-7 : Influence de la distribution spatiale sur l'élargissement des pics.

La Fig. 4-7 illustre cette situation pour deux ions « *a* » et « *b* » de même masse formés au même instant mais en des points différents de la source. L'ion « *a* » subit le champ d'accélération sur une distance correspondant à la distance totale *s* parcourue dans la source. L'ion « *b* » est accéléré seulement sur une distance *s/2*. Il 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. Il existe un point sur le trajet de vol des ions où l'ion « *a* » va rattraper son retard sur l'ion « *b* ». Les ions sont alors dans le même plan appelé plan de focalisation. 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.

iii. 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 le potentiel d'accélération. Comme les directions initiales des vecteurs vitesses 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 (Fig. 4-8).

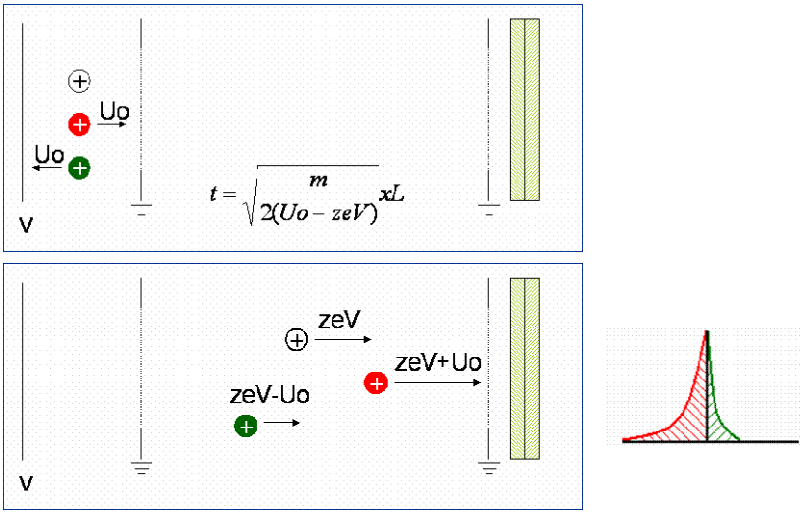


Fig. 4-8 : Influence de la dispersion d'énergie cinétique sur la perte de résolution.

4.1.1.3.3. Amélioration de la dispersion énergétique

Le spectromètre de masse à temps de vol Bruker Reflex IV utilisé lors de notre étude possède deux techniques afin de limiter les effets de dispersion en énergie, qui sont décrites ci-dessous :

- l'extraction retardée ;
- le réflecteur électrostatique.

i. Extraction retardée

L'extraction pulsée retardée (appelée PIE pour Pulsed Ion Extraction dans le cas du Bruker Reflex IV) permet de compenser la distribution initiale de vitesse du paquet d'ions produit par désorption/ionisation laser afin que les ions de même *m/z* arrivent simultanément sur le détecteur (Fig. 4-9). Pour cela, un délai entre l'ionisation et l'extraction des ions est introduit.

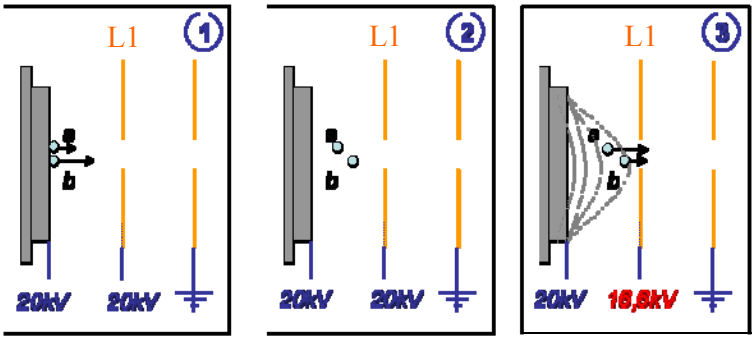


Fig. 4-9 : Principe de l'extraction pulsée (PIE) (1) : impulsion laser à $t=t_0$; (2) : temps de retard à l'extraction τ ; (3) : accélération des ion à $t=t_0+\tau$.

Lors de l'interaction laser-matière, les ions « a » et « b » de même *m/z* sont formés avec des vitesses initiales différentes pour un même *m/z* (Fig. 4-9.1). Pendant un laps de temps τ de quelques centaines de nanosecondes, les ions formés évoluent à vitesses différentes entre la cible et la lentille électrostatique (L1), ces deux éléments étant à un même potentiel (Fig. 4-9.2). Puis, au bout du temps τ, le potentiel de cette lentille L1 est porté à un potentiel plus faible (Fig. 4-9.3). L'ion "retardé" « a » sera alors soumis plus longtemps au champ électrique, et rattrapera ainsi le retard qu'il aurait eu sur l'ion « b » sans extraction retardée. 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 continue. 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 400 ns et la tension d'extraction intermédiaire optimisée à une valeur comprise entre 14 et 16 kV.

ii. Réflecteur électrostatique

Il est possible de compenser les effets de distribution en énergie cinétique des ions en plaçant un réflecteur, ou miroir électrostatique, avant la sortie du tube de vol. Ce dispositif est constitué d'un ensemble d'électrodes annulaires portées à des potentiels croissants qui induisent un champ électrique s'opposant à la pénétration des ions puis les renvoyant vers le détecteur (Fig. 4-10). L'ensemble du système de détection dans cette configuration porte le nom de système réflectron.

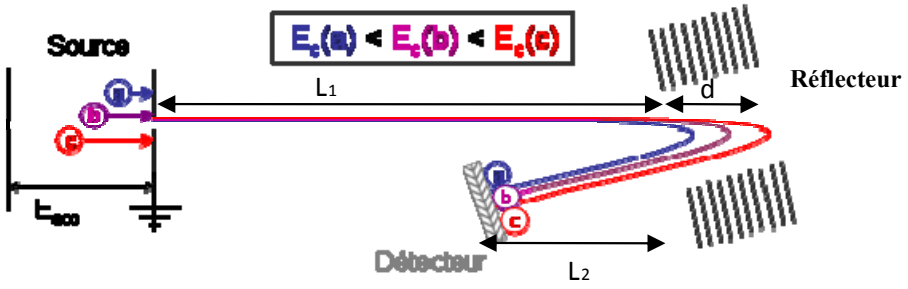


Fig. 4-10 : Principe de la refocalisation des énergies cinétiques E_c. (système réflectron)

Les ions de plus forte énergie cinétique pénétrent plus profondément dans le miroir électrostatique et parcourent par conséquent un trajet plus long que les ions les moins énergétiques. Ceci entraine un phénomène de focalisation de l'ensemble d'une population d'ions de même rapport *m/z*. En ajustant correctement la tension du réflectron, il est possible de conduire simultanément sur le détecteur tous les ions d'une masse déterminée. Le temps de vol total de l'ion détecté en mode réflectron sera alors :

$$t = (L_1 + L_2 + 4\,d)\sqrt{\frac{m}{2\,z\,e\,V}} \qquad (4.4)$$

où L_1, L_2 et d désignent les longueurs respectives représentées sur la Fig. 4-10.

La plupart des spectromètres à temps de vol actuels sont équipés d'un réflectron à 1 ou 2 étages dont les principes sont résumés sur la Fig. 4-11, en parties (a) et (b) respectivement.

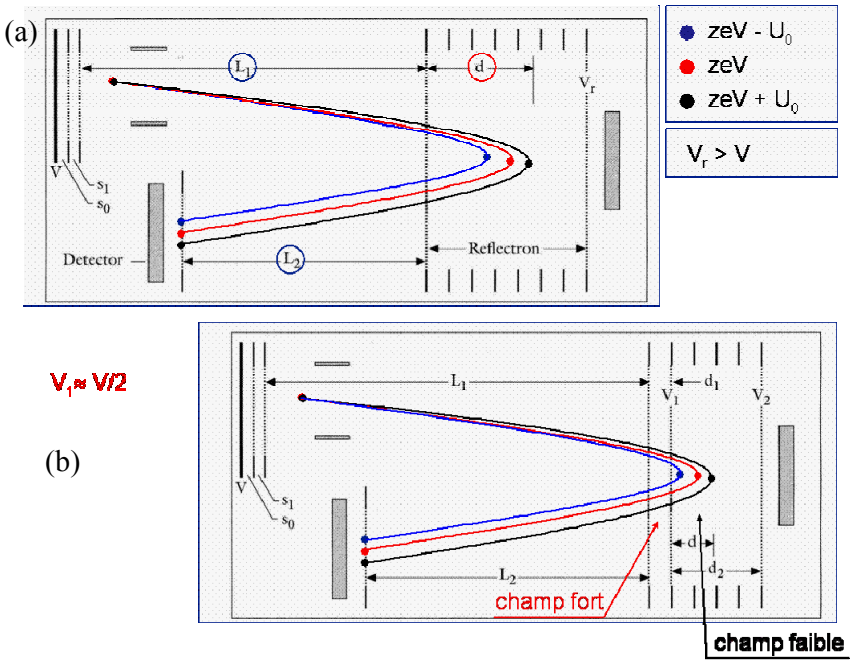


Fig. 4-11 : Réflecteur à 1 étage (a) et réflecteur à 2 étages (b).

Un réflectron à 2 étages, comme celui équipant notre spectromètre, présente un premier niveau où règne un plus fort champ électrique par rapport à l'étage suivant, permettant une amélioration de la résolution et une réduction de l'encombrement stérique de l'instrument.

En pratique les ions sont détectés après mesure du temps entre le tir laser et leur arrivée sur le détecteur en mode soit linéaire (*m/z* > 2000 Da), soit réflectron (*m/z* < 2000 Da). L'impact de chaque ion sur le détecteur (galette multicanal) provoque une cascade d'électrons amplifiée pour constituer le signal correspondant sur le spectre de masse. Il est possible de modifier la tension des détecteurs (linéaire et réflectron), de manière à augmenter leur sensibilité.

4.1.2. Dispositif expérimental

Le spectromètre de masse (MALDI-TOF) utilisé au cours de cette étude est un appareil Bruker Reflex IV (Bruker-Daltonic, Brème, Allemagne) équipé d'une source SCOUT 384, utilisant un laser à azote pulsé (modèle VSD-337ND, Laser Science Inc., Boston, USA), de longueur d'onde 337 nm avec une énergie de sortie de 400µJ/pulse et une irradiance de 2 à 5.10^{7}W.cm^{-2}. Ce spectromètre de masse est présenté en Fig. 4-12.

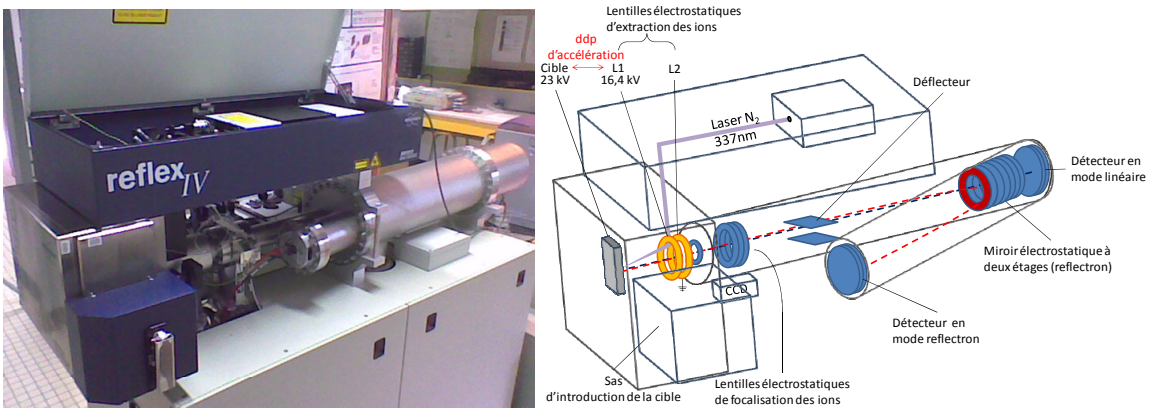


Fig. 4-12 : Analyseur Bruker Reflex IV utilisé pour la caractérisation de NC de CdSe par MALDI-TOFMS.

4.1.3. Mise au point du protocole d'analyse par MALDI-TOFMS de NC de CdSe

4.1.3.1. Sélection de la matrice

Plusieurs matrices ont été évaluées (CHCA, SA, 2,-DHB, dithranol) mais le compromis idéal entre la solubilisation des composés dans un type de solvant (acétonitrile, chloroforme ou toluène), une bonne co-cristallisation et la détection d'un signal avec un bon rapport signal sur bruit nous a amené à utiliser principalement le dithranol.

Dans notre cas, les rapports molaires analyte/matrice sont de 1/1 à 1/10 pour la préparation des échantillons. Différents modes de dépôts ont été employés au cours de ces manipulations, mais pour les composés analysés, la meilleure cristallisation a été obtenue avec la technique du mélange intime.

Nous avons préparé des solutions de matrice à 1 M dans des solvants organiques capables de préserver une suspension de NC de CdSe (chloroforme, méthanol, toluène) de manière à favoriser une cristallisation rapide des dépôts sous forme de cristaux de petites tailles. Dans un eppendorf, quelques µL de solution d'analyte sont ajoutés à la solution de matrice (1 M). Finalement, 1 µL de la solution contenant l'analyte et la matrice est déposé sur la plaque d'analyse.

4.1.3.2. Paramètres instrumentaux du MALDI-TOFMS

Les analyses en hautes masses ont été menées en mode de détection linéaire alors que les analyses en basses masses (*m/z* < 2000 Da) ont été effectuées en mode réflectron. Dans le cas du mode de détection linéaire, les ions ont été accélérés sous des conditions d'extraction retardée (200 ns) avec une tension de réflectron de ± 23kV (en mode de détection positif ou négatif).

Les signaux des détecteurs sont traités par le programme Flex Control (3.0) (édité par Bruker-Daltonics). La résolution moyenne varie de 8000 pour des masses autours de 1000 Da à environ 100 pour les très hautes masses (quelques dizaines de kDa). Tous les spectres de masse MALDI-TOFMS présentés dans ce manuscrit ont été obtenus par accumulation de signaux correspondants à 4 séries de 100 impulsions laser.

4.1.4. Analyse de NC de CdSe par MALDI-TOFMS

L'étude par MALDI-TOFMS de composés de dimension nanométrique tels que les NC de CdSe peut amener une information sur la masse du composé étudié par obtention du rapport masse sur charge (m/z) de l'ion pseudo-moléculaire correspondant. Nos objectifs ont donc été d'optimiser à la fois l'ionisation et la stabilisation de l'ion le plus représentatif des nanoparticules analysées. Deux modes de travail disponibles en MALDI-TOFMS ont été mis en œuvre :

- Le mode réflectron afin d'observer, aux basse masses (< 1000 Da), l'effet MALDI (absence de signal en analysant l'analyte seul et réciproquement, détection d'un signal correspondant à l'analyte avec ou non présence de pics de matrice). Par ailleurs, un travail en amont a permis d'analyser des précurseurs de tailles croissantes (M_4, $M_{10}L_4$ et $M_{17}L_4$) afin de progresser dans les paramètres de manipulation en fonction de la gamme de détection. Des pics caractéristiques ont été détectés ($(SPh)^-$, $[M(SPh)_3]^-$, $[M_2(SPh)_5]^-$) mais les ions pseudo-moléculaires n'ont pas été détectés (cf. avantage de l'analyse de précurseurs par ESI-FTICRMS)
- Le mode linéaire afin de procéder à la détection d'ions associés aux NC étudiés aux très hautes masses (> 10 000 Da) en fonction de la taille du NC. La principale difficulté est alors d'ioniser efficacement ces espèces et de stabiliser une grosse

structure de plusieurs milliers de Dalton 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.

La littérature concernant la caractérisation de NC semiconducteurs par MALDI-TOFMS [188,189] est très limitée. Dans ce cadre, seuls deux groupes rapportent des études sur des NC de ZnS [190]. En effet, d'après les détails présentés dans les paragraphes précédents, il apparaît clairement que (i) les NC inorganiques s'ionisent très difficilement et que (ii) leur « poids moléculaire » très important et inhabituel en SM inorganique ou organique implique un paramétrage instrumental spécifique [191-193]. En revanche, l'étude des polymères par SM constitue une approche similaire de part la stabilisation de molécules dans la façon d'aborder l'ionisation et la distribution en taille. Il apparaît les mêmes difficultés à détecter un signal correspondant à la distribution en masse du massif polymère atteignant quelques dizaines de milliers de Daltons [194]. Certains détails sont encore à l'heure actuelle non-éclaircis mais l'emploi des mêmes matrices et des mêmes proportions que celles employées pour les polymères (matrice dithranol) nous ont permis d'accéder à la détection de NC par spectrométrie de masse.

4.1.4.1. Empreinte spectrale de CdSe-HDA

Après avoir caractérisé les précurseurs par ESI-FTICRMS dans une gamme de masse n'excédant pas 4000 Da, nous avons voulu progresser dans la gamme de masse analysée. C'est ainsi que nous sommes partis des tailles de NC les plus petites et dans une gamme de masse restreinte n'excédant pas les 10 kDa pour observer le comportement des NC dans cette zone. En débutant l'analyse aux plus basses masses, le mode réflectron est sélectionné afin de travailler avec une plus grande résolution (§ 4.2.1.3.2.).

La Fig. 4-13 représente l'analyse en mode réflectron positif d'une solution d'analyte préparée à partir de l'échantillon S1 (cf. Tableau 2-3) de CdSe-HDA (Fig. 4-13) (10^{-3} M dans $CHCl_3$)) mélangé à du dithranol (1 M.dans $CHCl_3$). La co-cristallisation par mélange intime à été effectuée à une proportion de 1/10.

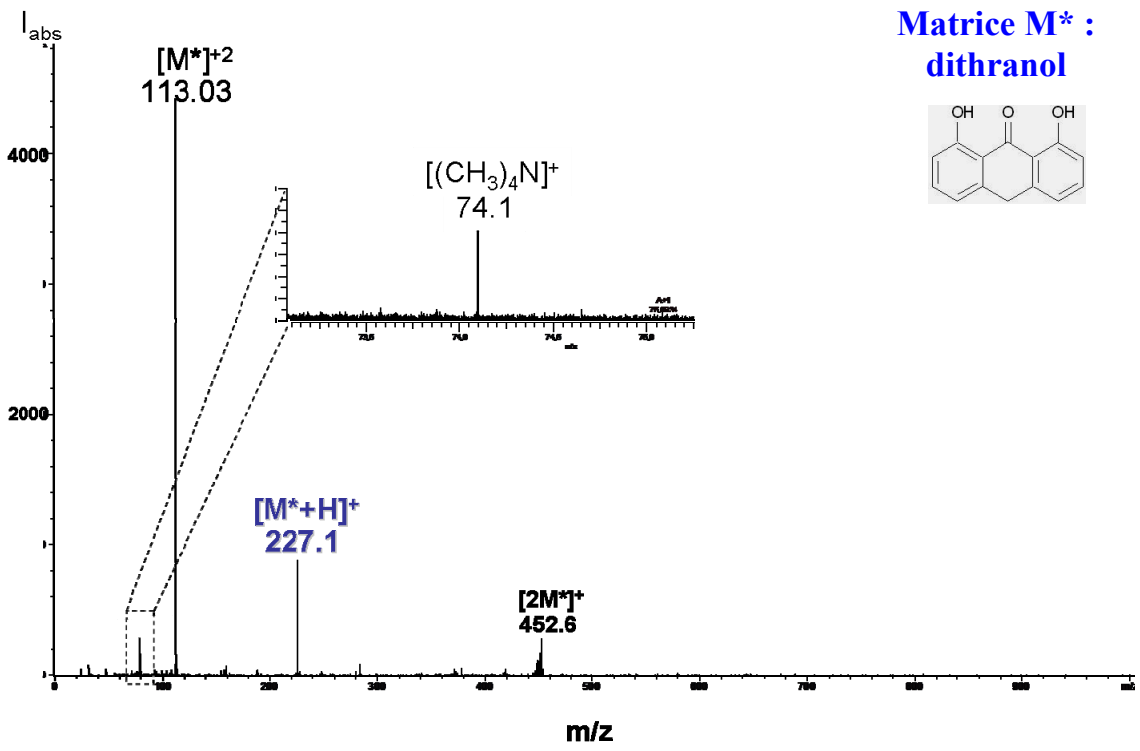


Fig. 4-13 : Spectre de masse MALDI-TOF de NC de CdSe-HDA (échantillon S1) en présence de matrice dithranol (proportion 1/10) sur une gamme de masse de détection 20-800 Da, en mode réflectron positif à 30% de puissance laser.

Le pic de matrice (dithranol, M_w = 226 g.mol^{-1}) est détectée sous sa forme protonée $[M^* + H]^+$ à *m/z* 227 (M* désignant la matrice dithranol). En outre, un adduit correspondant à deux motifs de matrice $[2M^*]^+$ est détecté à *m/z* 453. Des résidus de synthèse sont également détectés avec l'apparition du pic à *m/z* 74 correspondant au contre-ion $[(CH_3)_4N]^+$ utilisé dans la synthèse du précurseur $Cd_{10}Se_4$. La réaction de grossissement a bien eu lieu mais l'instrument possède une telle sensibilité qu'il est possible de détecter des traces antérieures à la réaction de grossissement, à savoir $[(CH_3)_4N]^+$. En revanche, le cadmium ou le sélénium ne sont pas détectés dans la gamme d'irradiation laser employée pour garantir le processus MALDI pour ces analyses.

L'analyse en mode négatif donne le même type d'information avec la détection du pic de matrice $[M^* - H]^-$ à *m/z* 225 .

Lorsque l'analyse est effectuée en mode linéaire sur le même échantillon, le signal détecté correspond uniquement à l'ionisation majeure de la matrice dithranol sous forme d'une polymérisation de celle-ci, *c.à.d.* les écarts observés correspondent à un motif de matrice. A titre d'exemple, la Fig. 4-14 présente l'évolution de l'intensité absolue du signal

obtenu en fonction du rapport masse sur charge *m/z* et ce, pour différentes puissances laser appliquée à l'ionisation du même dépôt.

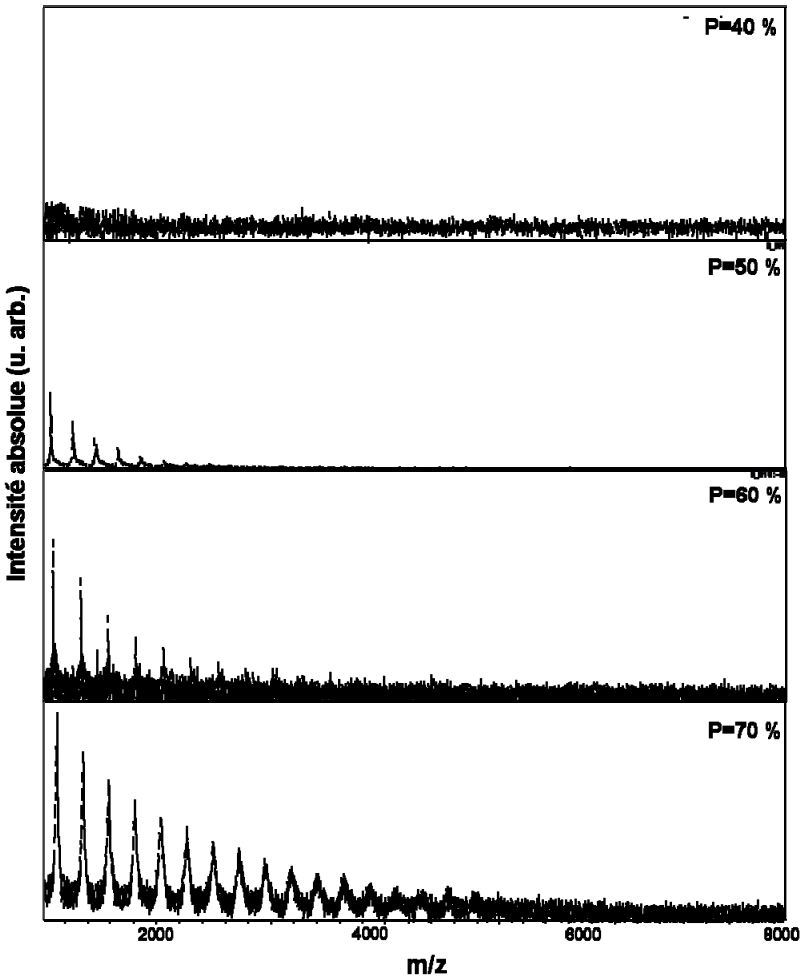


Fig. 4-14 : Spectres de masse MALDI-TOFMS de NC de CdSe-HDA (échantillon S1) en présence de matrice dithranol (proportion 1/10) sur une gamme de masse de détection 1-8 kDa, en mode linéaire positif à différentes puissance laser P.

Dans une plus large gamme de masse et à des paramètres d'ionisation plus importants, une empreinte spectrale est détectée avec une basse résolution mais celle-ci ne correspond pas à la signature associée à l'agrégat étudié. Ainsi, le composé S01 dont le spectre de masse est représenté Fig. 4-15, correspond à un nanomatériau de diamètre de 1,7 nm mesuré par MET. Nous en avons déduit que dans ce cas, les pics de plus hautes masses détectés avec une résolution très moyenne (rapport signal sur bruit très faible) correspondent à de multiples adduits ($2[M]^+$, $3[M]^+$, …) du composé $[M]^+$ à *m/z* 8910.

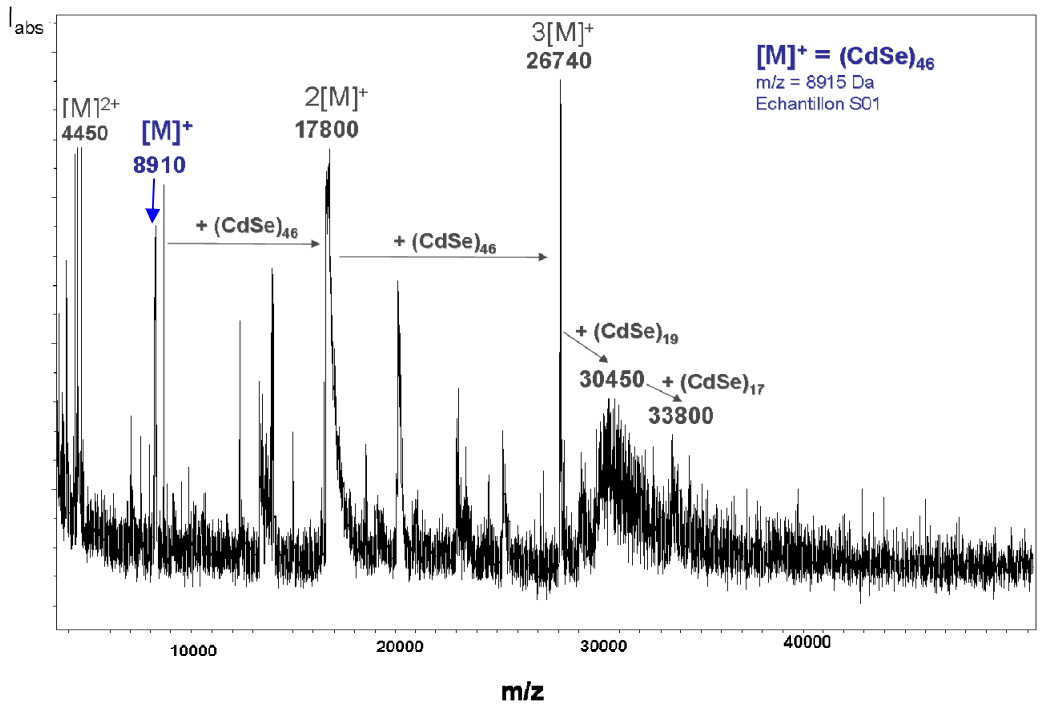


Fig. 4-15 : Spectre de masse MALDI-TOF de NC de CdSe-HDA (échantillon S1) en présence de matrice dithranol (proportion 1/10) en mode linéaire positif à P=60% de puissance laser.

En conclusion sur cette première série d'analyse de nanomatériaux, nous observons que la qualité des différents résultats obtenus par ce biais n'ayant pas donné de meilleurs résultats que ceux présentés ici, nous avons envisagé un protocole d'analyse différent. L'analyse de NC de CdSe-HDA selon le processus MALDI classique n'est pas concluant puisqu'en dessous d'un certain seuil d'ionisation (typiquement 30% laser), aucun signal significatif n'est détecté (hormis la contribution des pics de matrice M* aux plus basses masses). En revanche, la modulation des paramètres d'ionisation (tension d'extraction, puissance laser, délai à l'extraction), n'empêche pas la saturation du signal aux basses masses (< 5000 Da) et la fragmentation de la structure.

Ce premier protocole d'analyse par SM de CdSe n'a pas donné satisfaction. Il n'est donc visiblement pas possible de caractériser les NC de CdSe-HDA sous leur forme initiale. Il a été décidé de modifier la nature chimique des ligands de surface des agrégats de CdSe.

4.1.4.2. Empreinte spectrale de NC de CdSe-AET fonctionnalisés

4.1.4.2.1. Fonctionnalisation des NC de CdSe-HDA

L'analyse par MALDI-TOFMS de NC de CdSe-HDA s'est montrée infructueuse, du fait de la prépondérance de la couronne organique HDA à s'ioniser ou se désorber aux plus hautes énergies. Toutefois, après purification (élimination de l'HDA), les NC de CdSe semblent se détériorer très rapidement à l'air ambiant. Pour preuve, tout en considérant le fait que l'aspect du dépôt évolue très rapidement après dépôt sur plaque, l'analyse par MALDI-TOFMS d'un dépôt de ce type présentait un spectre exempt de tout signal.

Nous avons donc pris une autre voie de fonctionnalisation de surface des NC en s'inspirant de travaux annexes visant à lier des NC de CdSe à des particules d'or [195]. Le principe consiste à utiliser un composé nommé 2-aminoéthanethiol (AET, $HS-CH_2-CH_2-NH_2$) présentant une tête amine venant se greffer sur les atomes de cadmium à la place des molécules d'HDA. La Fig. 4-16 résume le protocole de préparation des échantillons.

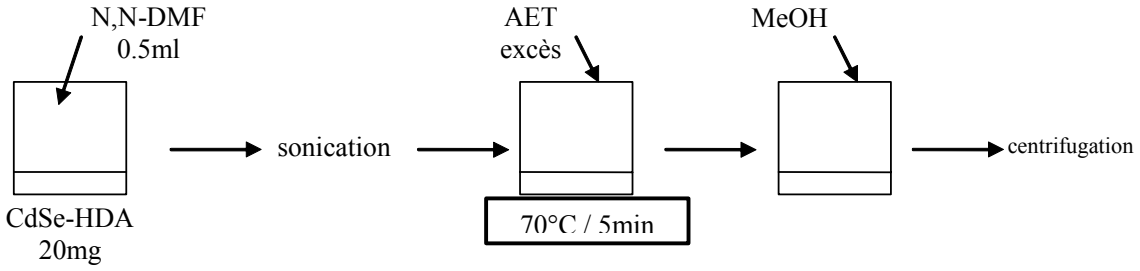


Fig. 4-16 : Protocole de fonctionnalisation de NC de CdSe-HDA à partir de 2-aminoéthanethiol (AET) pour obtenir des NC fonctionnalisés de CdSe-AET.

Les NC de CdSe-HDA sont mis en suspension dans une quantité minimale de diméthylformamide (DMF) puis la solution est homogénéisé au bain à ultrasons. Un excès de 2-aminoéthanethiol (AET) est ajouté à la solution et le tout est placé à 70°C durant 5 min. L'ajout de méthanol permet l'élimination de l'HDA. Nous obtenons au final une poudre fine blanche constituée de NC de CdSe-AET.

4.1.4.2.2. Analyse par MALDI-TOFMS de NC de CdSe-AET

Le but de l'analyse des NC par MALDI-TOFMS est d'ioniser les espèces associées aux NC étudiés afin d'obtenir une mesure de leurs masses. Les analyses portant sur les NC de CdSe-AET ont été menées suivant la procédure élaborée par l'examen de NC de CdSe-HDA (mélange intime et dithranol en proportion 1/10 dans du chloroforme). La cristallisation trop rapide a conduit à des dépôts non-uniformes, quel que soit la concentration utilisée.

Après différents tests de solubilité, les NC de CdSe-AET apparaissent être solubles dans l'eau déminéralisée. L'eau présente l'avantage de la cristallisation à température ambiante. La cristallisation est alors progressive et homogène. Nous avons donc préparé une solution de NC de CdSe-AET dissous dans de l'eau pure et une solution de dithranol dans un mélange 1/5 d'eau/méthanol. Deux échantillons de NC de CdSe-AET ont été préparés par cette méthode à partie de NC de CdSe-HDA synthétisés par grossissement thermique par paliers de température (§ 2.4.2.) : échantillons S02 et S03. Après dépôt de 1 µl de mélange sur la plaque d'analyse (§ 4.2.2.1), nous avons obtenu les spectres de masse MALDI-TOF présentés sur la Fig. 4-17.

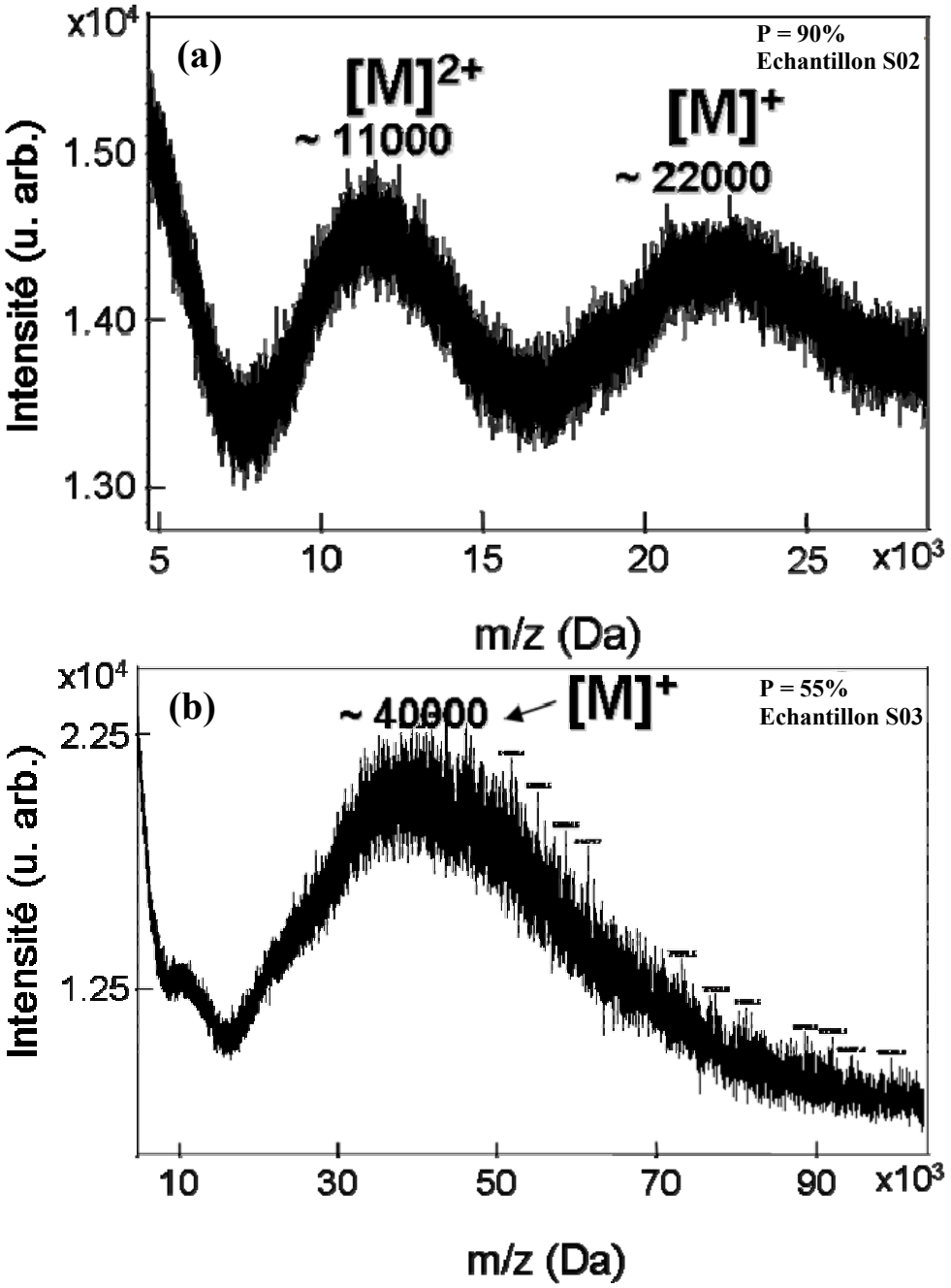


Fig. 4-17 : Spectres MALDI-TOFMS de NC de CdSe-AET préparés à partir des échantillons S02 (a) et S03 (b) (CdSe-HDA) (*cf.* § 4.1.3.2.1), en mode linéaire positif. Le dépôt provient d'un mélange intime 1/10 d'analyte/dithranol dans un mélange 1/5 d'eau/méthanol. L'analyse est effectuée à 90% de puissance laser pour l'échantillon S02 et 55% pour l'échantillon S03.

Pour l'échantillon S02, analysé dans une gamme de masse comprise entre 2kDa et 45 kDa, deux signaux larges sont détectés avec une résolution très faible (R ~ 100) centrés sur des masses de 22 000 et 11 000 Da respectivement. [M] étant l'espèce ionique correspondant au NC de CdSe-AET détecté en mode linéaire positif, les pics sont attribués aux espèces

ionisées $[M]^+$ pour *m/z* 22 000 et $[M]^{2+}$ pour *m/z* 11 000. En effet, la probabilité de détecter une espèce ionique à 22 000 et correspondant à un dimère de l'ion à *m/z* 11 000 est peu faible, en raison de la stabilité nécessaire durant l'étape d'ionisation jusqu'au parcours dans le tube de temps de vol. Par mesure de clarté, la gamme de masse inférieure à 5 kDa n'est pas représentée car ne présentant qu'un signal saturé en intensité. La détection de la distribution à m/z 11 000 est omniprésente pour les différentes puissances laser appliquées. Ceci constitue un compromis entre l'ionisation et la stabilisation de l'ion pseudo-moléculaire à *m/z* 22 000 et sa fragmentation naturelle.

Pour l'échantillon S03, une seule distribution est détectée pour l'espèce $[M]^+$ à *m/z* 40 000. Nous notons également une très faible résolution liée à la gamme de masse de détection très étendue (5 kDa à 100 kDa).

Il est à noter que la position du pic monochargé $[M]^+$ évolue donc de *m/z* 22 000 (S02, $T°_{croiss}$=196°C) à *m/z* 40 000 (S03, $T°_{croiss}$=229°C) et va dans le sens de la progression de taille des NC de CdSe. Par ailleurs, une puissance laser plus importante (90%) est nécessaire pour ioniser l'échantillon de plus petite taille (S02) par rapport au NC de taille supérieure (S03, 55%). En effet, en appliquant une puissance laser plus importante sur des tailles de NC assez grande (tel l'échantillon S03), le phénomène de fragmentation est nettement plus prononcé. Des tests complémentaires ont montré que, au-delà de cette valeur de 55%, des espèces de plus bas *m/z* associées à des fragments ont été observées sous l'effet de l'énergie trop importante. Des pics apparaissant de manière aléatoire avec une résolution très faible révèlent un processus de fragmentation important de la structure [M].

Enfin, il faut noter que dans l'état d'avancement actuel de nos travaux de recherche portant sur l'amélioration de la qualité de signal, l'analyse de NC de CdSe-AET par MALDI-TOFMS de plus grandes tailles s'est révélée infructueuse en raison de la propension naturelle de ces structures à se fragmenter.

4.1.4.3. Estimation du diamètre de NC de CdSe

L'obtention du rapport masse sur charge des deux ions pseudo-moléculaires donne une indication sur le nombre de motifs de CdSe constituant le NC étudié par MALDI-TOFMS. Khitrov *et al.* [190] ont étudiés la taille de NC de ZnS par MALDI-TOFMS. Le modèle employé est celui d'Inoue *et al.* [196] qui consiste à considérer la masse volumique du matériau massif, ici CdSe, et la masse des NC obtenue par SM. Dans ce modèle, le diamètre des NC est donné par :

$$d = \left(\frac{6\, n_{CdSe}\, V_m}{\pi\, N_A} \right)^{1/3} \qquad (4.5)$$

où n_{CdSe} désigne le nombre de motifs de CdSe présents dans le NC, V_m la masse volumique du CdSe ($3{,}35.10^{22}$ nm^3/mol) et N_A le nombre d'Avogadro ($6{,}022.10^{23}$ mol^{-1}). Le nombre de motifs n_{CdSe} est estimé par le logiciel ExacMassCalculator (Ionspec Inc.) d'après les mesures de SM.

L'estimation de taille est effectuée en ne considérant que le volume molaire de CdSe, sachant que celui associé à l'AET peut être très nettement négligé. Finalement, pour les deux NC de CdSe analysés S02 et S03, nous obtenons les résultats présentés dans le Tableau 4-2. L'estimation des diamètres des NC de CdSe par la méthode d'Inoue donne des valeurs de 2,38 nm (S02) et 2,85 nm (S03).

Echantillon	**Masse déterminée par MALDI-TOFMS** (Da)	**Nombre de motifs de CdSe**	**Diamètre moyen** (nm)
S01	8 910	49	1,73
S02	22 000	122	2,38
S03	40 000	222	2,85

Tableau 4-2 : Caractéristiques des NC de CdSe pour les échantillons S01, S02 et S03 étudiés par MALDI-TOFMS.

Nous avons appliqué le même traitement à l'échantillon S01 qui a été étudié avant fonctionnalisation, c.-à-d. sous la forme CdSe-HDA. Les résultats sont inclus dans le Tableau 4-2.

La corrélation entre ces valeurs de diamètres estimées et celles mesurées par MET sera abordée au § 5.1 ; elle montrera une bonne adéquation entre les deux techniques d'analyses pratiquées.

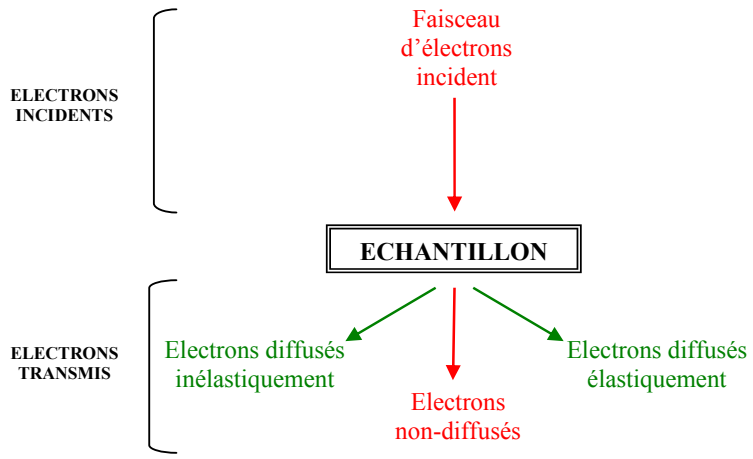
4.2. Microscopie électronique à transmission (MET)

4.2.1. Généralités sur la MET

Grâce à ses différentes possibilités d'imagerie, la microscopie électronique constitue la technique incontournable pour la caractérisation des matériaux. La technique employée est sélectionnée selon l'échelle et la nature de l'information souhaitée (topographique, morphologique, structurale et/ou chimique des phases).

Dans le cadre de notre travail, nous avons cherché à obtenir des informations essentiellement morphologiques : forme des NC de CdSe, taille moyenne et distribution de taille. Pour ces raisons, nous avons employé la microscopie électronique à transmission.

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 (les interactions produisent diverses émissions de particules ou rayonnement) et (ii) de lentilles électromagnétiques dont on peut faire varier la distance focale en faisant varier le courant d'excitation. La Fig. 4-18 représente les différents modes d'analyse en MET selon le trajet des électrons à travers l'échantillon.



DIFFUSIONS	MODES	INFORMATIONS
Elastique	Image / diffraction	Structure, cristallographie, défauts, localisation de sites
Inélastique	Analyses chimiques	Composition chimique, liaison chimique

Fig. 4-18 : Modes d'analyse en MET selon le trajet des électrons issus de la source à émission de champ à travers l'échantillon.

Quand l'échantillon est mince, les électrons accélérés le traversent après avoir subi (i) des diffusions élastiques sans perte d'énergie et avec déviations significatives et (ii) des diffusions inélastiques avec perte d'énergie et sans déviation importante. Les électrons transmis de façon élastique sont utilisés par le MET pour faire de l'imagerie, de la structure et de la cristallographie.

Plus précisément, les électrons émis sont focalisés sur l'échantillon qui les diffracte. Une lentille objectif permet de les collecter pour former un diaphragme de diffraction dans le plan focal de la lentille et une première image agrandie dans son plan image. Deux lentilles supplémentaires viennent s'ajouter entre la lentille objectif et l'écran d'observation de manière à obtenir, sur une plaque photographique ou sur un écran fluorescent, une vue très agrandie de l'image de l'objet (mode image) ou du diaphragme de diffraction (mode diffraction). La résolution du microscope dépend de la qualité de la lentille objectif. La représentation détaillée des éléments du microscope est présentée en Fig. 4-19.

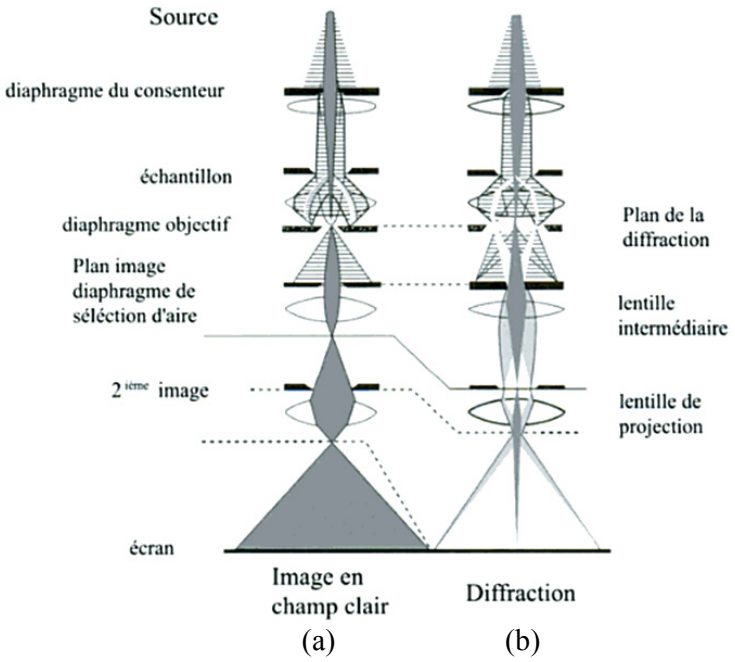


Fig. 4-19 : Schéma du trajet des rayons à travers le système de lentilles dans la colonne du MET selon les deux modes utilisés, *i.e.* (a) image et (b) diffraction.

En microscopie conventionnelle, l'échantillon est orienté de telle sorte qu'une seule famille de plans cristallographiques soit en condition de diffraction. L'échantillon est en mode « deux ondes » car le diaphragme de diffraction ne se compose plus que de deux taches correspondant au faisceau transmis (électrons non-diffusés, tache centrale) et au faisceau diffracté (électrons diffusés élastiquement). Deux modes d'imagerie, présentés en Fig. 4-20, peuvent alors être utilisés : **champ clair** ou **champ sombre**. En mode de champ clair (Fig. 4-20 (a)), la tache centrale est sélectionnée avec un diaphragme placé dans le plan focal de la lentille objectif. Le mode de champ sombre (Fig. 4-20 (b)) sélectionne le faisceau diffracté et seules les régions cristallisées apparaissent en clair dans l'image finale. Dans les deux cas, un contraste de diffraction est observé car toutes les parties de l'échantillon ne diffractent pas de la même façon.

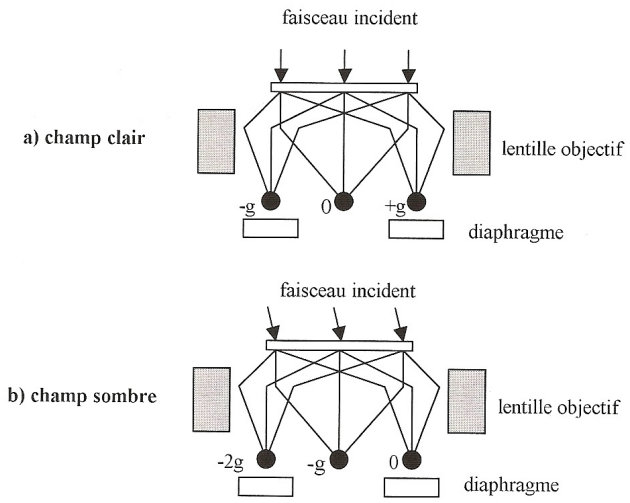


Fig. 4-20 : Trajet des faisceaux d'électrons pour les imageries en champ clair (a) et en champ sombre (b).

Dans le cas de notre étude, ne disposant pas d'informations strictes sur la forme, la taille et la structure cristalline des agrégats à caractériser, nos analyses se sont déroulées en mode champ clair.

4.2.2. Dispositif expérimental

Grâce à l'aimable collaboration du Laboratoire d'Etude des Textures et Application aux Matériaux (LETAM) de l'Université Paul Verlaine-Metz et à la compétence de ses chercheurs, nous avons utilisé l'équipement de MET de ce laboratoire. Cet équipement comporte un microscope FEI CM 200 (Fig. 4-21) avec une source à émission de champ opérant à 200 kV. Ce microscope est équipé d'une caméra CCD Gatan pour les acquisitions numériques. Les images ont été acquises à grandissement maximal (environ 500 000 X) en mode champ clair et en utilisant le mode semi-automatique du logiciel d'acquisition (Gatan DigitalMicrograph). Le traitement statistique des images (logiciel JMicroVision) à été fait manuellement par mesure du diamètre de 100 particules isolées afin d'obtenir la taille moyenne et la distribution de taille des NC de CdSe (cf. protocole de traitement des images au § 4.3.3.1.).

Fig. 4-21 : Microscope électronique en transmission FEI CM 200.

4.2.3. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons est une étape délicate car c'est elle qui conditionne la qualité des images obtenues. Dans le cas de nanoparticules mises en suspension dans un solvant, plusieurs techniques de dépôt existent mais elles sont fonction du matériau à analyser (métalliques, semiconducteurs, minéraux, organiques ou composites) et toutes n'offrent pas le même résultat [197]. Les NC de CdSe issus de la synthèse se présentant sous la forme d'une poudre de cristaux agrégés, il est nécessaire de les mettre en suspension dans un solvant avec une concentration appropriée. Cela sous-entend un compromis entre une concentration en NC suffisante mais inférieure à la limite de l'agrégation des NC sous l'effet des forces de liaison inter-particulaires (électrostatique, ion-dipôle, soluté-solvant, …) pouvant survenir en solution. Nous avons employé la méthode des matériaux divisés visant à obtenir des particules isolées sur le film d'une grille support. Cette technique est applicable à tous les types de matériaux divisés. Le terme **matériau divisé** désigne les matériaux qui présentent une aire spécifique non négligeable (communément admis pour une échelle inférieure à 10 μm). Pour des dimensions inférieures au micromètre, le terme « état colloïdal » a très longtemps été usité pour désigner un matériau dont les particules ne sont pas visibles par microscopie optique. Enfin plus récemment, pour des particules de dimensions inférieures à 10 nanomètres, il est courant maintenant de parler de « nanomatériaux ». La procédure est schématisée sur la Fig. 4-22 ci-dessous:

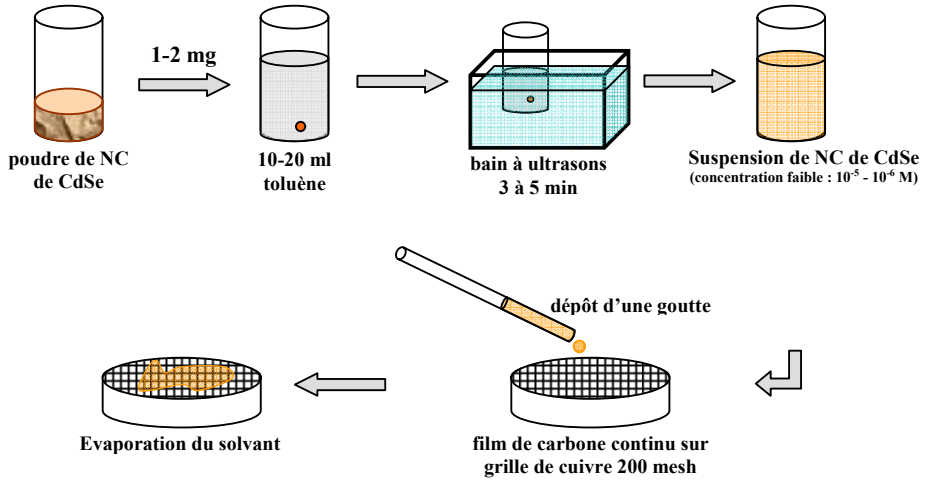


Fig. 4-22 : Procédure de dépôt de NC de CdSe sur une grille de cuivre 200 mesh recouverte de carbone continu.

Le matériau divisé est mis en suspension dans un liquide volatile adapté aux spécificités du matériau (eau, solution tampon, alcool, hydrocarbure, etc.). La suspension est agitée de façon à séparer les particules agglomérées et rendre la solution homogène. Une dilution est souvent nécessaire pour obtenir une très faible concentration de matériau, afin d'avoir sur le film support suffisamment de particules bien isolées les unes des autres. On prélève une goutte de suspension que l'on dépose sur le film d'une grille support. La préparation est prête après évaporation complète ou séchage [198-200].

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. La maitrise des quantités de solvant et de volume de NC en suspension déposé permet de contrôler le phénomène d'agrégation des NC, apparaissant après séchage du dépôt sur la grille. Dans ce dernier cas de figure, les valeurs de taille et de distribution de tailles sont surestimées. En fonction de la zone d'analyse, des NC agrégés peuvent être présents mais nous avons majoritairement sélectionné des images où ce phénomène était limité. Toutefois, dans le cas de résidus présents sur un cliché, ces particules de tailles bien supérieures aux NC de CdSe isolés sont facilement discernables. Elles ne seront donc pas prises en compte dans les 100 mesures effectuées lors du traitement statistique.

4.2.4. Tailles et distributions de tailles de NC de CdSe

4.2.4.1.Traitement des données

Le protocole suivant a été élaboré afin d'extraire les diamètres des agrégats à partir des images obtenues :

i. Calibration en pixels du cliché MET grâce à la barre d'échelle intégrée
ii. Traitement de l'image en contraste et couleur afin d'en améliorer la lecture (Fig. 4-23)
iii. Mesure à 1 dimension du diamètre de 100 agrégats isolés et à forme sphérique
iv. Traitement statistique externe

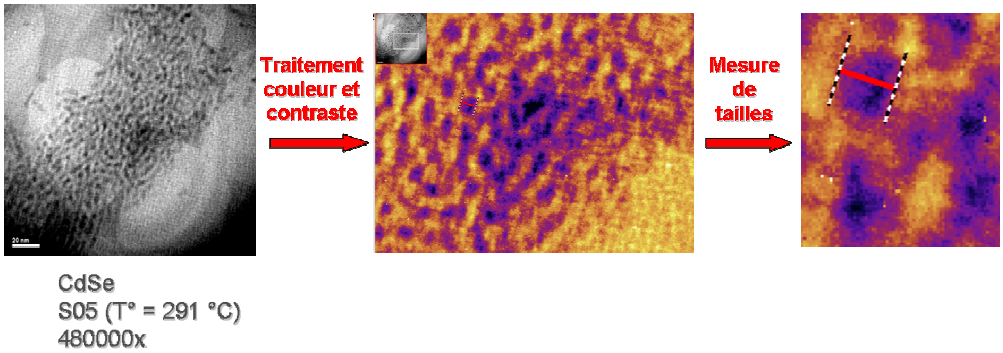
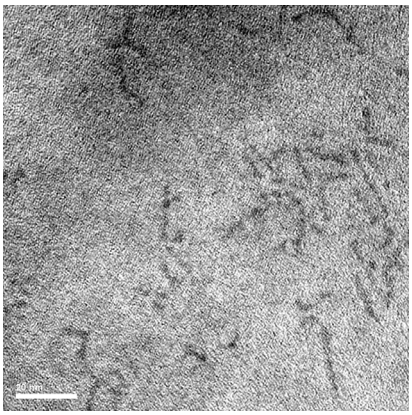


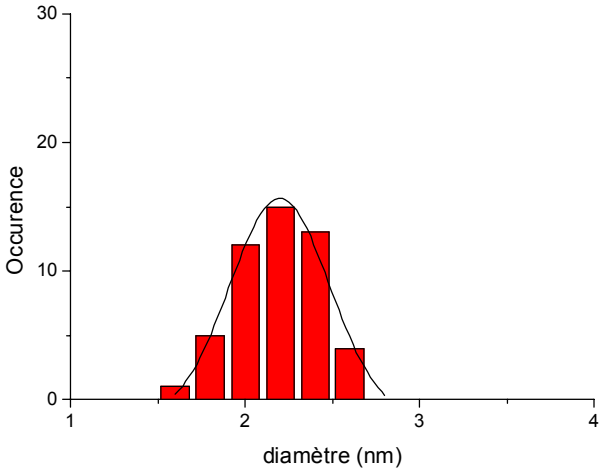
Fig. 4-23 : Procédure de traitement des clichés MET par le logiciel JMicroVision pour la mesure des diamètres des NC de CdSe.

4.2.4.2. Clichés et histogrammes

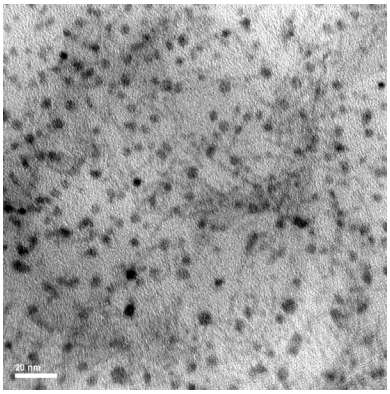
La Fig. 4-24 présente les images MET obtenues pour les échantillons S02-S06 (cf. Tableau 2-3 § 2.4.2), ainsi que les histogrammes de distribution de taille, avec lissage par distribution Gaussienne permettant d'extraire les résultats numériques. Les images confirment que les agrégats de CdSe produits par notre voie d'élaboration sont de nature sphérique. La Fig. 4-25 rassemble les distributions Gaussiennes, les tailles moyennes et les pourcentages de dispersion des différents échantillons analysés. Notons que l'échantillon S01 n'a fait l'objet que d'une analyse sommaire (*cf.* ci-dessous) en raison de la dimension trop faible des particules.

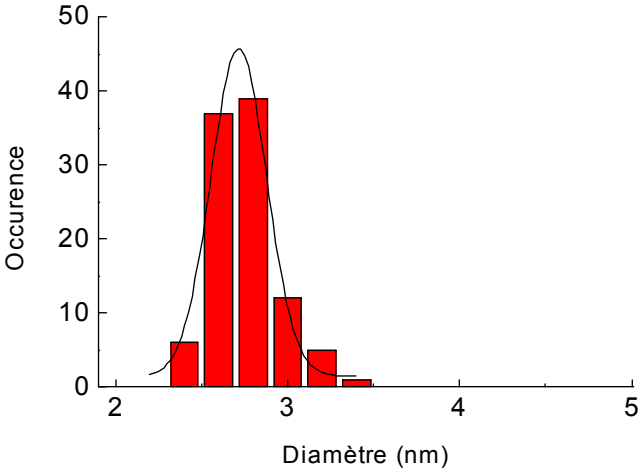
Echantillon S02



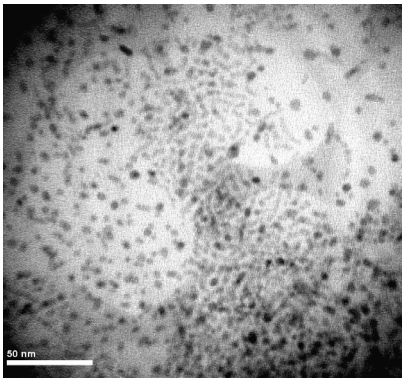


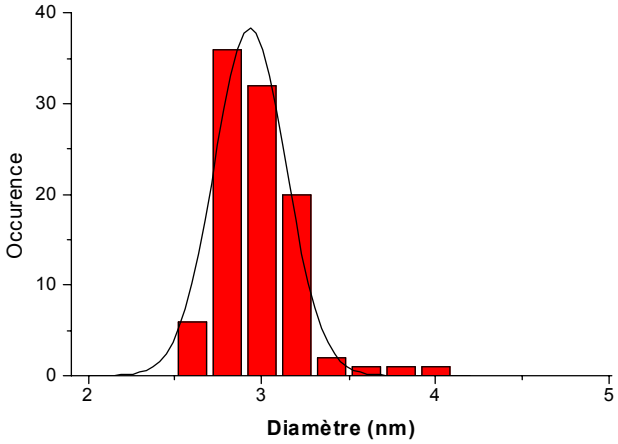
Echantillon S03





Echantillon S04





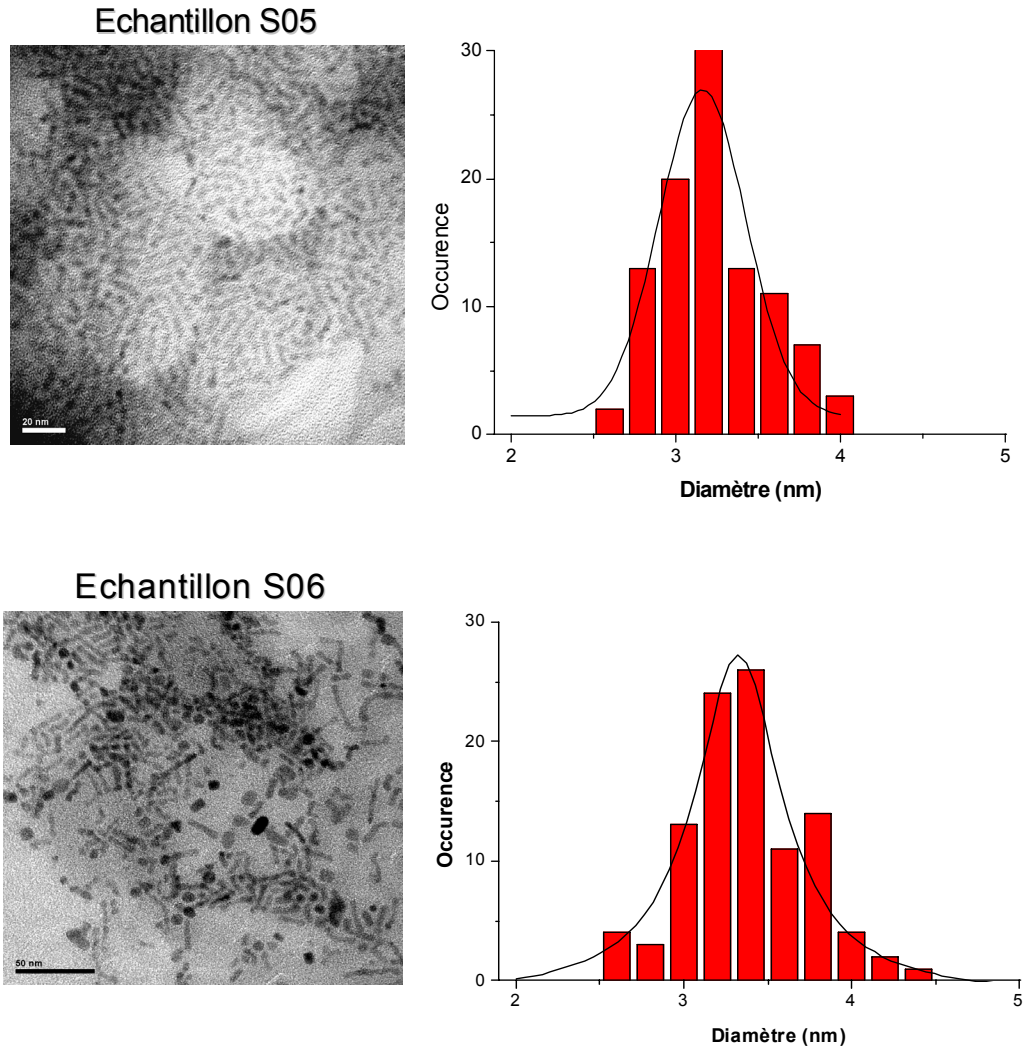
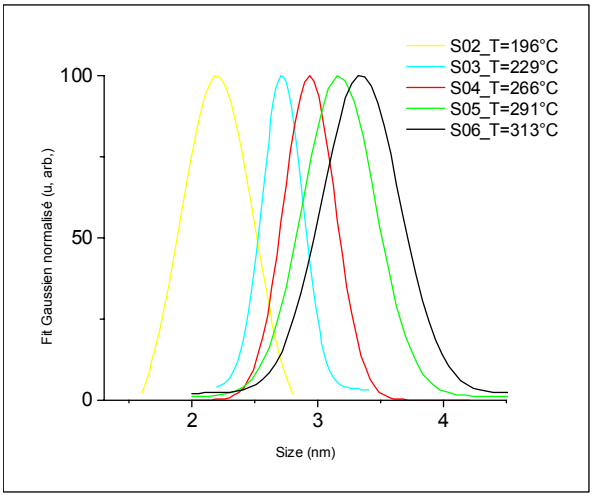


Fig. 4-24 : Clichés MET et histogrammes de distribution de taille pour les échantillons S02-S06 d'agrégats de CdSe synthétisés par grossissement thermique par paliers de température à partir du précurseur $Cd_{10}Se_4$.

Les tailles moyennes s'échelonnent de 2,2 nm à 3,3 nm selon la température d'extraction des agrégats (l'échantillon S01 contenant des agrégats de trop petites tailles n'a pu être inclus dans la série de mesure ; toutefois, une acquisition rapide sur une dizaine d'agrégats a donné une estimation du diamètre moyen : ~ 1,7 nm[*]).

[*] estimation de taille par analyse directe (sans cliché) en acquisition rapide sur une dizaine de NC



Echantillon	Taille	Dispersion taille
S01	1,7 nm (*)	-
S02	2,2 nm	8 %
S03	2,7 nm	7 %
S04	2,9 nm	11 %
S05	3,2 nm	19 %
S06	3,3 nm	13 %

Fig. 4-25 : Taille et distribution de taille des agrégats de CdSe synthétisés par grossissement thermique par paliers de température à partir du précurseur $Cd_{10}Se_4$.
*** : estimation de taille par analyse directe (sans cliché) en acquisition rapide sur une dizaine de NC.**

Les tailles d'agrégats obtenus par notre méthode d'élaboration sont donc relativement petites par rapport à celles généralement publiées ([40-42]. En outre, la distribution de taille reste modérée pour les agrégats les plus petits (S02 à S04). La corrélation par rapport aux données obtenues en spectrométrie optique et en MALDI-TOFMS sera discutée au § 5.1.

Toutefois, pour les agrégats les plus grands, la distribution de taille est plus étalée que celle annoncée dans la littérature et concernant d'autres techniques d'élaboration (cf. § 5.1). Il était donc primordial de contrôler (i) la nature cristalline des agrégats et (ii) leur structure cristallographique afin de déceler tout changement de structure lors du grossissement thermique (cf. DRX au § 4.4. ci-après).

4.3. Diffraction des rayons X (DRX)

4.3.1. Généralités sur la DRX

La diffraction des rayons X (DRX) donne des informations sur la nature et la structure cristalline des produits analysés. Nous y avons eu recours pour :

- vérifier la nature cristalline des agrégats
- vérifier que la structure est de type würtzite, conformément aux résultats obtenus par des voies d'élaboration similaires
- vérifier le maintien de cette même structure cristallographique lors du grossissement thermique

Comme illustré sur la Fig. 4-26, un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle frappant un cristal est diffracté dans une direction donnée et pour une famille de plans réticulaires donnée, chaque fois que la condition ou **loi de Bragg** est réalisée :

$$n.\lambda = 2\,d\sin\theta \qquad (4.5)$$

avec :

- d = distance inter-réticulaire
- θ = angle de Bragg
- n = ordre de diffraction
- λ = longueur d'onde des rayons X

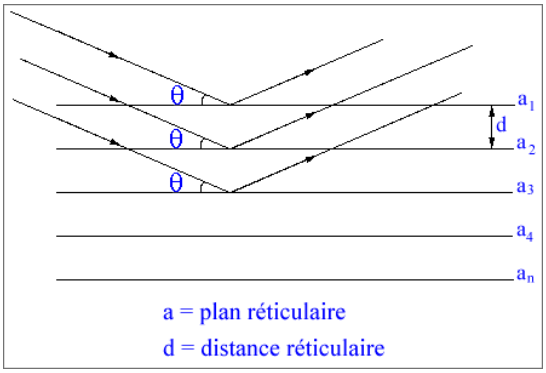


Fig. 4-26 : Loi de Bragg appliquée à un faisceau de rayons parallèles faisant un angle θ avec les plans réticulaires.

En mesurant les angles de diffraction θ des rayons X, il est possible d'en déduire les distances inter-réticulaires *d*.

Concernant les NC, la DRX permet de déterminer leur nature cristalline mais elle permet également, couplée à des diffractogrammes de simulation par fonction de Debye-Scherrer, d'obtenir des informations sur leur taille, leurs défauts et leur forme. Les premiers diffractogrammes semblaient indiquer un caractère amorphe des agrégats. Puis, l'amélioration des voies d'élaboration ainsi que la sensibilité des détecteurs ont permis de révéler la structure cristalline des agrégats [104,201,202]. Cependant, la petite taille des agrégats impose de réaliser l'expérience sur un très grand nombre de ces agrégats, donc sur des poudres. Les agrégats ainsi étudiés doivent présenter une faible dispersion de taille. En outre, en relation directe avec le processus d'élaboration de NC par voie chimique, le signal mesuré peut provenir partiellement des espèces chimiques stabilisantes greffées à leur surface et/ou au support.

4.3.2. Dispositif expérimental

Grâce à l'aimable collaboration du Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux (LEM) de l'Université Paul Verlaine-Metz et au dévouement efficace de S. Diliberto, nous avons utilisé l'équipement de DRX de ce laboratoire. L'instrument est un diffractomètre Bruker AXS D8 dont la photographie est présentée en Fig. 4-27. Il est équipé d'une source de type anode en cuivre ($K\alpha_1$ 0.15405 nm) Toutes les mesures ont été effectuées en balayage $\theta/2\theta$ avec une acquisition lente de 6 à 8h afin d'obtenir un rapport signal/bruit optimal.

Fig. 4-27 : Diffractomètre X Bruker AXS D8 utilisé pour l'analyse cristallographique des NC de CdSe.

4.3.3. Préparation des échantillons

Comme précisé auparavant, l'analyse par DRX nécessite une grande quantité d'agrégats. Par ailleurs, nos échantillons sont encapsulés dans une couronne organique d'HDA. Au vu de ces deux facteurs, des tests préliminaires ont montré que le dépôt d'une faible quantité de poudre d'agrégats de CdSe-HDA directement sur le porte échantillon métallique adapté à l'instrument ne donnaient pas de résultat significatif quant à l'homogénéité et la rugosité de dépôt.

Nous avons donc mis en place un protocole de préparation des échantillons visant à améliorer :

- la rugosité et l'homogénéité du dépôt par ajustage de la quantité d'agrégats déposée sur un substrat de silicium
- le rapport signal-bruit du diffractogramme par élimination de la matière organique encapsulant les agrégats

4.3.3.1. Purification de l'échantillon

Le protocole de purification est similaire à celui employé pour l'analyse par spectrométrie optique (présenté plus loin au § 4.5.2.1.). La Fig. 4-28 illustre les différentes étapes de cette purification.

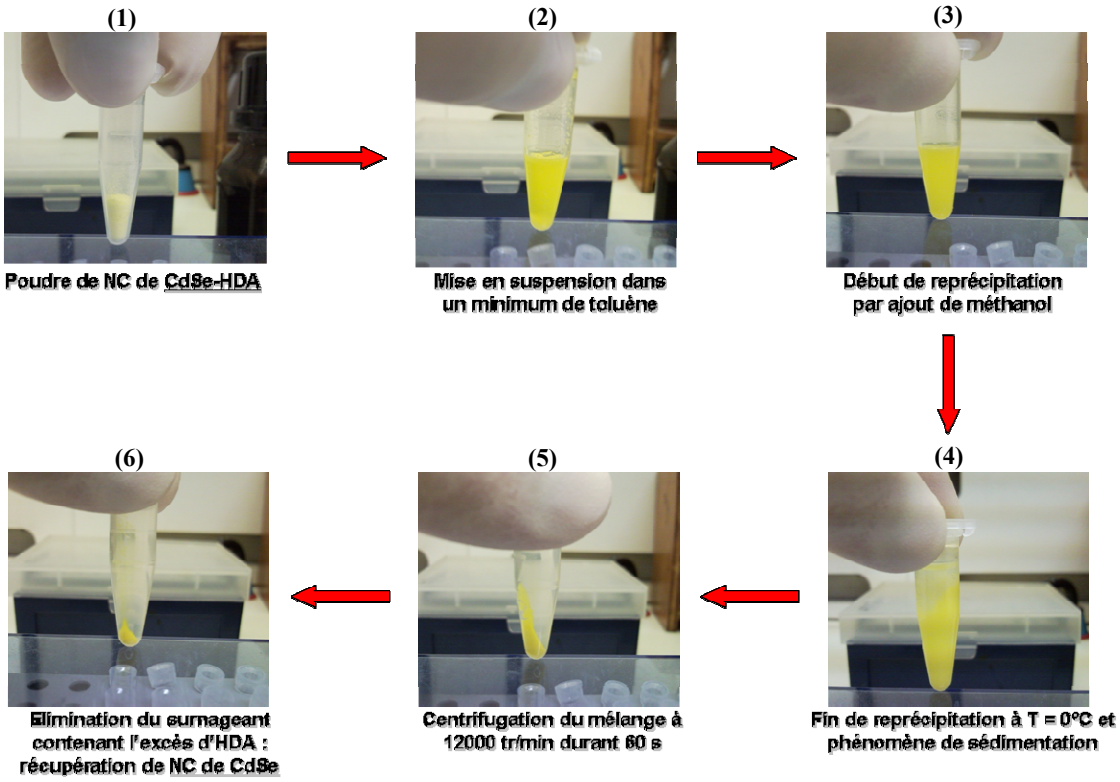


Fig. 4-28 : Etapes de purification des agrégats de CdSe-HDA par mise suspension dans un minimum de solvant (toluène) et reprécipitation par MeOH.

La perte de volume de matière sèche entre les photos 1 et 6 (Fig. 4-28) peut être attribuée, au moins en partie, à l'élimination de la couronne organique d'HDA. Cette opération est habituellement répétée successivement trois fois mais les tests préliminaires ont montré son insuffisance. Ceci est présenté dans le § 4.4.2.2. suivant.

4.3.3.2. Domaine de validité de la purification : absence de traces organiques

L'élimination de l'excès de matière organique des agrégats de CdSe-HDA nécessite de répéter plusieurs fois l'opération présentée ci-dessus au § 4.4.2.1. Nous avons pris le soin de

déterminer la quantité itérative nécessaire et suffisante en vue de l'obtention d'un diffractogramme présentant un signal majoritairement relatif aux agrégats de CdSe. Relativement à la sensibilité du détecteur employé et à la superficie de la zone analysée par le rayonnement X, il apparaît que toute trace organique annihile la réponse cristalline de CdSe. En revanche, après purification des agrégats de CdSe-HDA, les pics caractéristiques émergent avec la réserve selon laquelle si la purification n'est pas suffisante, la distinction entre la phase cubique et la phase hexagonale n'est pas accessible.

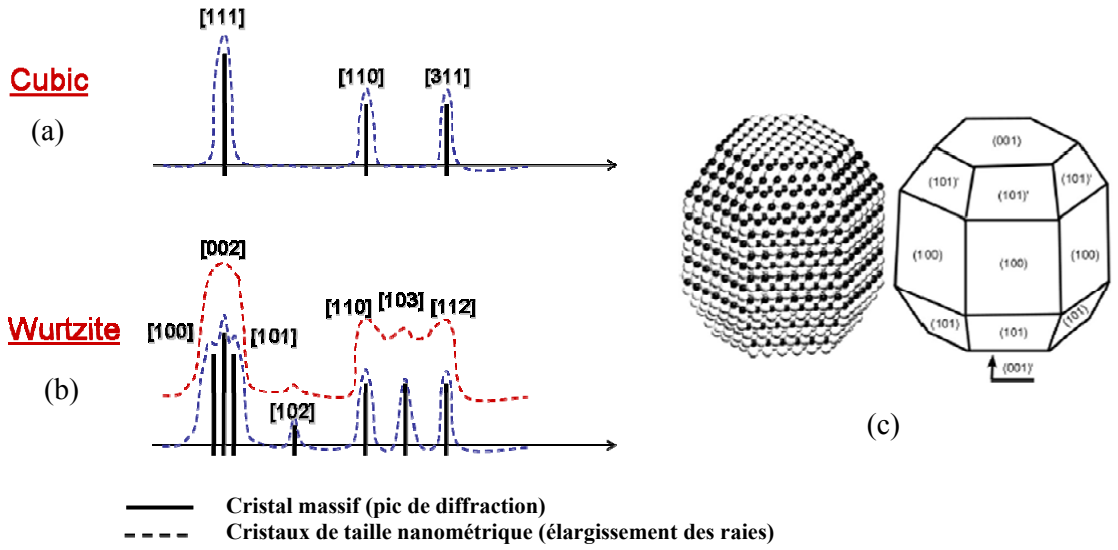


Fig. 4-29 : Représentation schématique des pics caractéristiques de DRX pour des cristaux à structures cubique (a) et würtzite (b). La partie (c) représente les différents plans associés pour la structure würtzite.

Comme illustré sur la Fig. 4-29, nous distinguons clairement que (i) la taille fortement réduite des NC étudiés induit un élargissement marqué des pics de diffraction (courbes en pointillés) par rapport au cas d'un cristal massif et (ii) que la structure würtzite, à l'insu de la structure cubique, est révélée par la présence de trois pics à $2\theta = 25°$, un pic supplémentaire (plan [102]) à $2\theta = 35°$ et trois pics (au lieu de deux) à $2\theta = 45°$. Le protocole de purification mis en place a donc cherché à respecter ces règles de dissociation.

La Fig. 4-30 présente la différence de diffractogramme entre une analyse DRX effectuée sur des agrégats de CdSe après trois cycles de purification (courbe rouge) et après cinq (courbe bleue). Dans les deux cas, les pics caractéristiques de CdSe cristallins sont présents mais deux éléments majeurs interviennent en faveur d'un protocole à cinq cycles de purification :

- le pic correspondant au plan [103] à 2θ = 47° émerge plus nettement après cinq cycles ;
- la couronne organique d'HDA génère des structures dans le domaine 2θ ~ 25° qui tendent à disparaître après les cinq purifications.

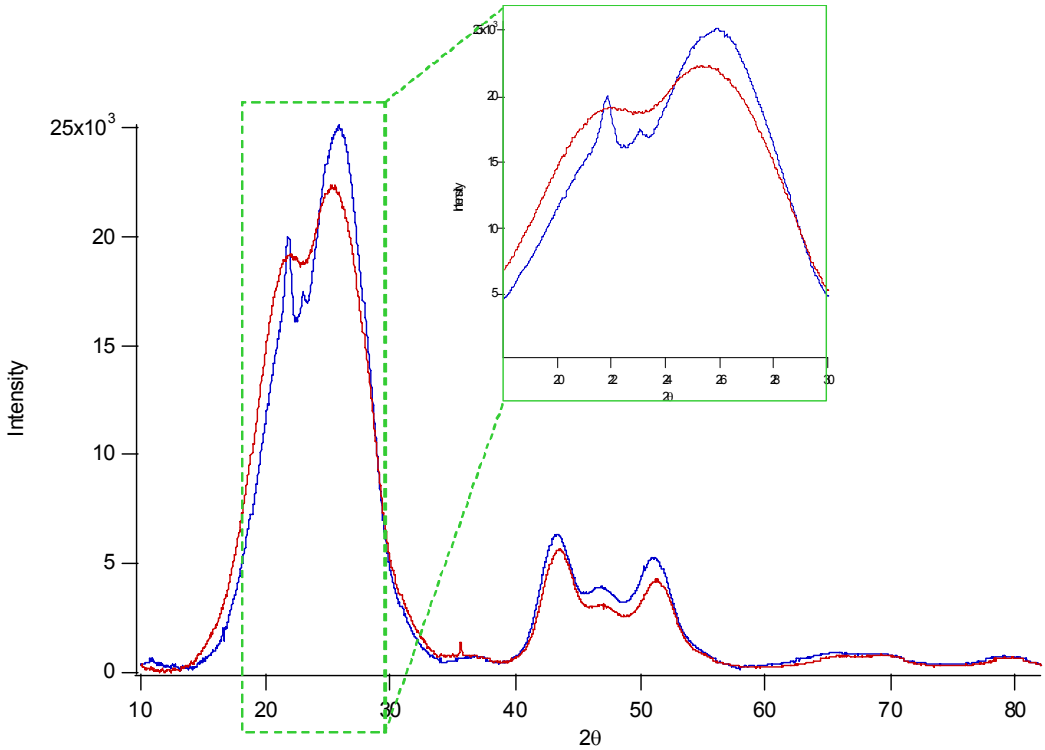


Fig. 4-30 : Diffractogramme relatif à l'analyse de NC de CdSe, après trois cycles de purification (courbe rouge) et après cinq cycles de purification (courbe bleue).

4.3.4. Analyse de NC de CdSe par DRX

4.3.4.1. Confirmation du type de structure cristalline

La Fig. 4-31 présente deux diffractogrammes effectués sur des NC de CdSe obtenus par grossissement thermique par paliers de température à partir du précurseur $Cd_{10}Se_4$.

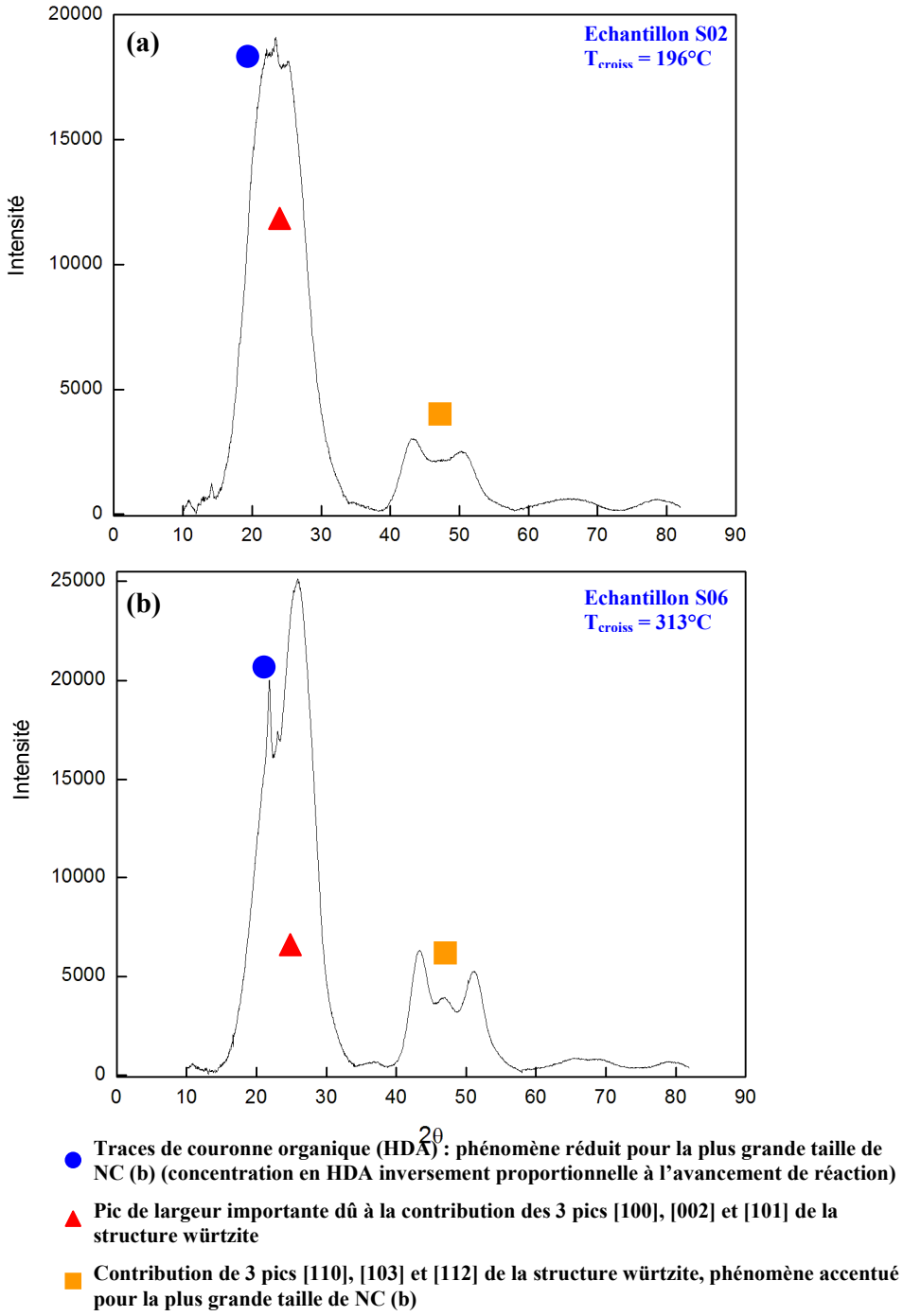


Fig. 4-31 : Diffractogrammes de NC de CdSe déposés sur substrat de Silicium : (a) échantillon S02, T_{croiss} = 196°C et (b) échantillon S06, T_{croiss} = 313°C. Les symboles indiquent les zones d'analyse explicitées.

Les trois zones de vérification (indiquées sur la figure) permettent de confirmer (i) la nature cristalline de nos agrégats de CdSe que nous pouvons dorénavant qualifier de NC, (ii) leur structure cristallographique de type würtzite et (iii) le maintien de cette structure durant le grossissement puisqu'il n'y a pas d'écart significatif au profil caractéristique de CdSe würtzite

entre ces deux échantillons qui correspondent à des valeurs extrêmes lors de la phase de croissance thermique (S02 : $T°_{croiss}$=196°C et S06 : $T°_{croiss}$=313°C).

Ainsi, en ayant analysé un échantillon de début de grossissement (échantillon S2, T = 196°C) et le dernier échantillon (échantillon S6, T = 313°C), nous avons vérifié la tendance, déjà mise en évidence dans la littérature [47,48,190], à produire des NC à structure würtzite. Ceci permet de nous affranchir d'hypothétiques variations de structure en fonction de la température de croissance.

4.3.4.2. Extraction de la taille des NC de CdSe

A partir des diffractogrammes obtenus, nous pouvons également estimer la taille des NC dans les échantillons analysés, données supplémentaires qui seront confrontées aux résultats de mesures directes par MET (§ 5.1.). Cette estimation de la taille des NC est basée sur l'élargissement des raies de diffraction associé à la taille finie des cristaux. En utilisant la formulation de Laue-Scherrer, le diamètre des NC est donné par :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad (4.7)$$

où K est le facteur de forme associé au CdSe et β la largeur du pic à mi-hauteur (FWHM).

Un traitement des données expérimentales (logiciel IgorPro v.6) consiste à simuler les courbes par fit polynomial au troisième ordre, dont la qualité est illustrée sur la Fig. 4-32. Les valeurs d'angle et de largeur à mi-hauteur (FWHM) en sont déduites (Tableau 4-3).

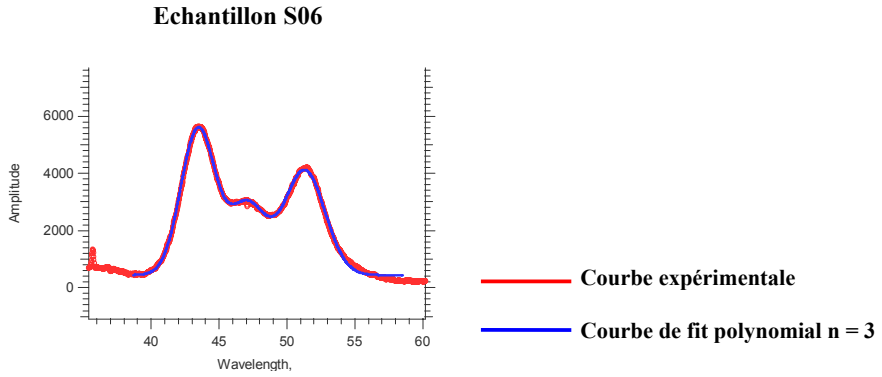


Fig. 4-32 : Traitement des données expérimentales de DRX par le logiciel IgorPro.

En reportant ces résultats dans la formulation de Laue-Scherrer, nous obtenons une estimation de taille des NC pour les deux échantillons analysés (S02 et S06) (Tableau 4-3).

Echantillon	FWHM (deg°)	Position angulaire (deg°)	Diamètre (nm)
S02	2,73	40,352	2.42
S06	2,03	49,863	3.37

Tableau 4-3 : Caractéristiques des pics de DRX des NC de CdSe obtenues par fit polynomial au 3e ordre et estimation du diamètre des NC à partir de diffractogrammes par la formulation de Laue-Scherrer appliquée aux raies [110], [103] et [112].

Finalement, l'exploitation des données expérimentales permet de (i) vérifier la cristallinité et la structure würtzite des NC de CdSe et (ii) extraire une estimation de taille relativement proche (entre 5 et 10%) des valeurs mesurées directement par MET.

4.4. Spectrométrie optique

4.4.1. Généralités en spectrométrie optique

Les NC semiconducteurs II-VI, tel que CdSe, présentent un intérêt tout particulier dans les applications optoélectroniques. Il est donc naturel de vérifier leurs propriétés optiques en vue de :

- Vérifier les valeurs d'absorbance et d'émission spontanée des NC
- Exploiter les données expérimentales d'absorbance afin de les corréler avec les valeurs de diamètres mesurées par des techniques indépendantes

Les deux techniques de spectrométrie optique employées sont les spectrométries d'absorption et de photoluminescence (PL). Les mesures ont été réalisées sur des échantillons constitués de NC en suspension dans un solvant.

Les mécanismes d'absorption et de PL dans un NC sont similaires à ceux décrits au § 1.1.1.4 pour un SC massif, sauf que les transitions électroniques ont lieu entre états à niveaux d'énergie discrets et non entre états de bandes. Ces mécanismes sont résumés sur la Fig. 4-33.

La **spectrométrie d'absorption** (Fig. 4-34) consiste à mesurer en fonction de la longueur d'onde le rapport entre l'intensité lumineuse I_t transmise par l'échantillon d'épaisseur d et l'intensité incidente I_0 :

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-\alpha(h\upsilon)d} \qquad (4.6)$$

où $\alpha(h\nu)$ est le coefficient d'absorption de l'échantillon, fonction de l'énergie $h\nu$ des photons. L'exposant $\alpha(h\nu)d$ représente l'absorbance brute de l'échantillon. Afin de cerner l'absorbance des NC, les spectres obtenus sont normalisés par rapport à un spectre de référence obtenu sur un échantillon exempt de NC :

$$\frac{I_{t_0}}{I_0} = e^{-\alpha_0(h\upsilon)d} \tag{4.7}$$

où $\alpha_0(h\nu)$ est le coefficient d'absorption du solvant. Le rapport des intensités transmises :

$$\frac{I_t}{I_{t_0}} = e^{-[\alpha(h\upsilon)-\alpha_0(h\upsilon)]d} \tag{4.8}$$

donne accès à l'absorbance nette $[\alpha(h\nu)-\alpha_0(h\nu)]d$ des NC en suspension. C'est cette absorbance nette qui est représentée dans les spectres d'absorption reproduits ci-après.

La spectrométrie d'absorption permet de sonder les niveaux d'énergie excités des NC présents dans la solution. Cette technique permet, tout d'abord, de vérifier la formation de nanocristaux dans le MR puisque ces objets possèdent des niveaux d'énergie discrets, ce qui se traduit par la présence de pics d'absorption sur le spectre. La position des pics d'absorption donne ensuite l'énergie des niveaux excités. Le premier pic d'absorption qui correspond au premier niveau excité possède généralement un caractère excitonique. La position de son maximum donne la valeur moyenne de l'énergie de transition fondamentale sur l'ensemble des NC présents dans la solution.

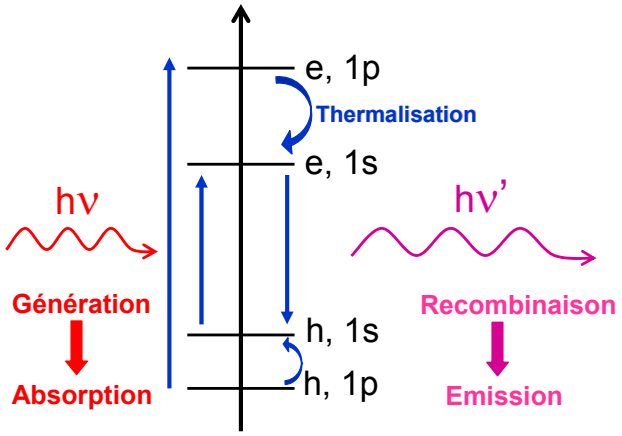


Fig. 4-33 : Représentation schématique des processus d'absorption et de PL dans un NC.

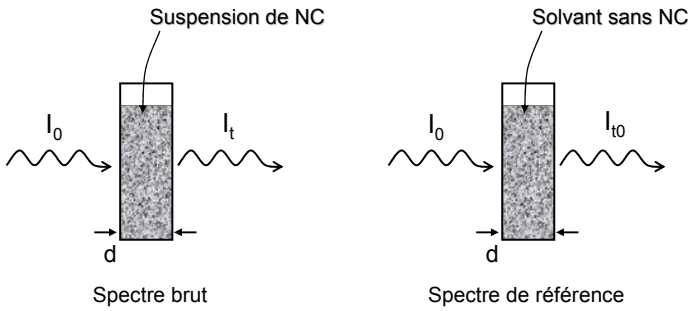


Fig. 4-34 : Principe de mesure d'absorbance de NC.

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.

Cette technique permet d'étudier la distribution en énergie des photons émis par l'ensemble des NC en solution. La position du maximum du spectre de PL est proche de la valeur moyenne de l'énergie des excitons présents dans les NC et la forme du spectre donne des indications sur leur dispersion de taille. Toutefois, le processus de thermalisation (cf. § 1.1.1) peut conduire à des excitons piégés sur des imperfections de la structure (défauts cristallins, états de surface, …), de sorte que l'énergie excitonique mesurée en PL est fréquemment réduite par rapport à celle mesurée en absorption (Stokes shift). Ce sont donc ces dernières que nous considérerons pour une analyse quantitative s'appuyant sur la structure électronique des NC en relation avec leurs tailles. Notons que l'énergie des photons incidents excitant le système est plus grande que son gap effectif ; l'étude en PL est donc effectuée hors résonance.

4.4.2. Dispositif expérimental

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé l'instrumentation suivante :

- Source pour l'absorption : une lampe quartz-iode 75 W assurant le maximum de brillance,
- Excitation de la PL : un laser He-Cd à 325 nm, de puissance 25 mW,
- Dispersion : un monochromateur Jobin-Yvon iHR 550 équipé d'un réseau de 1200 traits/mm,
- Détection : une caméra CCD refroidi par module Pelletier offrant une résolution de 0,23 nm,

La Fig. 4-35 présente le montage expérimental utilisé pour la caractérisation optique des NC. Notons que le profil aigu de la distribution de densités d'états associé aux effets de confinement quantique (cf. § 1.1.2) permet d'opérer à température ambiante.

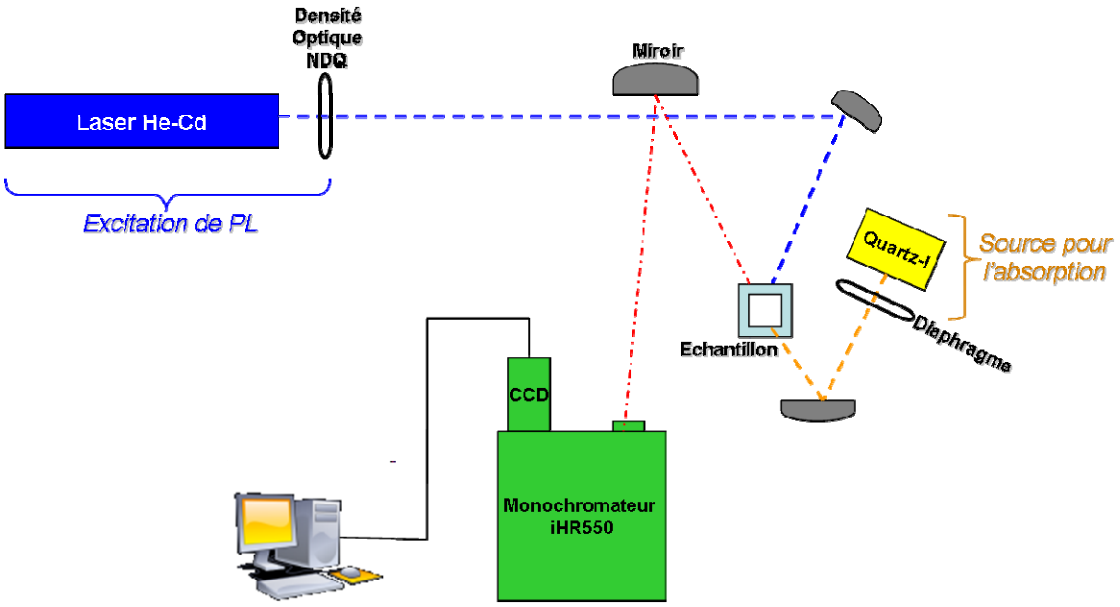


Fig. 4-35 : Représentation schématique du banc optique utilisé pour les mesures d'absorption et de PL sur les NC de SC.

4.4.3. Préparation des échantillons

4.4.3.1. Purification de l'échantillon et mise en suspension dans un solvant

Chaque aliquot de NC, prélevé après un palier de grossissement thermique, contient les particules encapsulées dans la couronne organique d'HDA. Toute trace organique pouvant représenter un piège de surface pour la luminescence, il faut donc éliminer cette couronne organique pour ne conserver que la poudre de NC de CdSe. La Fig. 4-36 représente le protocole adopté pour l'élimination de l'HDA et la mise en suspension des NC.

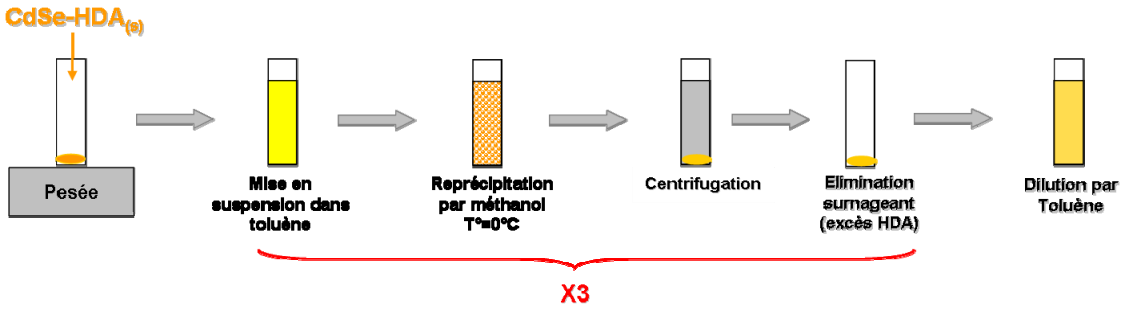


Fig. 4-36 : Représentation schématique du protocole de purification des échantillons pour l'analyse par spectrométrie optique de NC de CdSe.

4.4.3.2. Domaine de validité de la purification : absence de ligands organiques

Dans la mesure où tout défaut présent à la surface des NC peut annihiler l'émission spontanée ou diminuer la qualité du signal d'absorption, nous avons vérifié la validité du protocole de purification adapté aux mesures de spectrométrie d'absorption et de PL. Par ailleurs, des tests complémentaires ont montré qu'une concentration de 7 à 8 mg/ml de NC de CdSe constituait un compromis idéal entre une intensité de signal suffisante et une concentration inférieure au seuil du phénomène de sédimentation pouvant survenir lors de la préparation d'une solution contenant une quantité de matière de CdSe trop importante. Dès lors et comme l'illustre la Fig. 4-37, nous avons vérifié pour cette gamme de concentration (7,5 mg/ml, échantillon S03), l'influence de la purification sur le signal mesuré, par des essais successifs d'absorption et de PL entre chaque étape de purification.

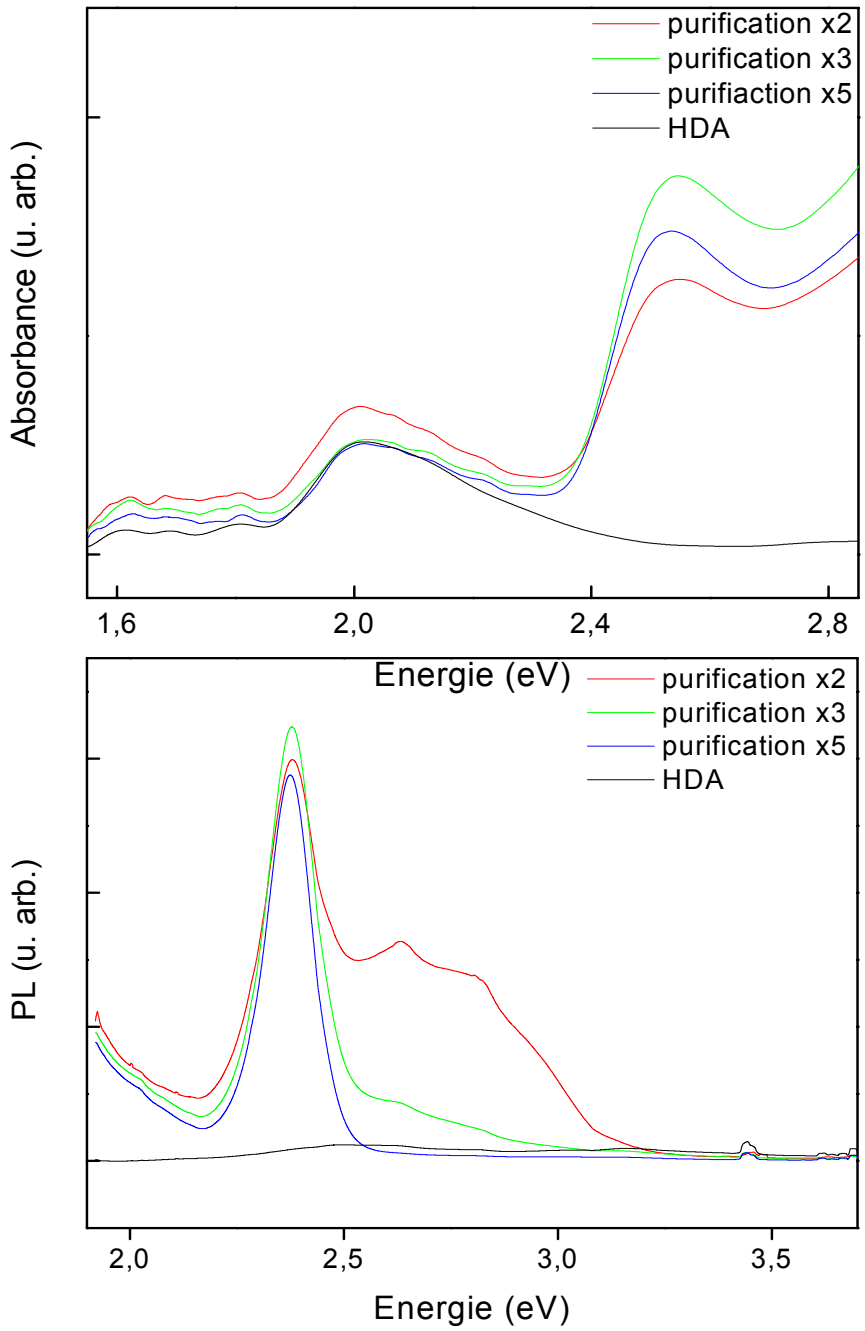


Fig. 4-37 : Spectres d'absorption et de PL de NC de CdSe (échantillon S03) obtenus à température ambiante à différentes étapes de purification (élimination de la couronne organique d'HDA). Pour comparaison, les spectres de l'HDA sont joints.

L'influence de l'HDA sur les signaux d'absorption et de PL est mise en évidence. En PL, le signal prépondérant de l'HDA dans la zone de 2,5-3,2 eV diminue au fur et à mesure du nombre de purifications. En outre, une large bande s'amorce dans la zone < 2eV. Celle-ci peut être reliée à des traces organiques résiduelles mais ne sera pas représentée ici car elle

concerne un domaine énergétique inférieur à celui des transitions excitoniques qui constituent l'objet essentiel de notre étude.

Il apparaît également que pour les analyses en spectrométrie optique, il n'existe qu'une faible différence de signal entre les étapes de purification x3 et x5. Nous avons donc décidé d'appliquer le protocole de purification par trois fois pour nos analyses par spectrométrie optique, ceci constituant un compromis idéal entre la qualité de signal et la perte de matière de CdSe (et par conséquent d'intensité de signal mesuré) à chaque étape de purification.

4.4.3.3. Domaine de validité de la puissance laser d'excitation

Comme précisé au § 4.4.2., le banc optique utilisé est équipé d'un laser He-Cd délivrant une puissance de sortie de 25 mW. Dans la mesure où (i) l'interaction laser-matière est susceptible d'engendrer, même en solution, une modification de surface des NC et que (ii) plusieurs mesures successives sont nécessaires sur chaque échantillon afin d'optimiser le signal de détection, nous avons vérifié la reproductibilité des mesures sous conditions identiques. Plusieurs filtres de densité optique étant disponibles, nous avons d'abord procédé à leur calibration par mesure exacte de la puissance de sortie laser. Le Tableau 4-4 résume les valeurs expérimentales obtenues pour les différentes densités disponibles.

Références densités	Puissance mesurée (mW)	Tolérance (+/-)	% incident
0	22,5	0,4	100
NDQ-30	12,7	0,3	56,4
NDQ-60	6,4	0,3	28,4
NDQ-100	2,5	0,3	11,1
NDQ-130	1,7	0,2	7,6
NDQ-150	1,3	0,2	5,8
NDQ-200	1,2	0,3	5,3
NDQ-300	1,5	0,3	6,7

Tableau 4-4 : Références des densités optiques utilisées et valeurs d'atténuation correspondantes.

La Fig. 4-38 présente des spectres de PL de NC de CdSe obtenus à température ambiante sur un échantillon purifié et préparé à une concentration de 8 mg/ml dans du toluène. L'excitation a été faite à deux puissances laser différentes, respectivement 1,5 mW en plaçant un filtre NDQ300 devant le faisceau incident et 22,5mW (sans filtre).

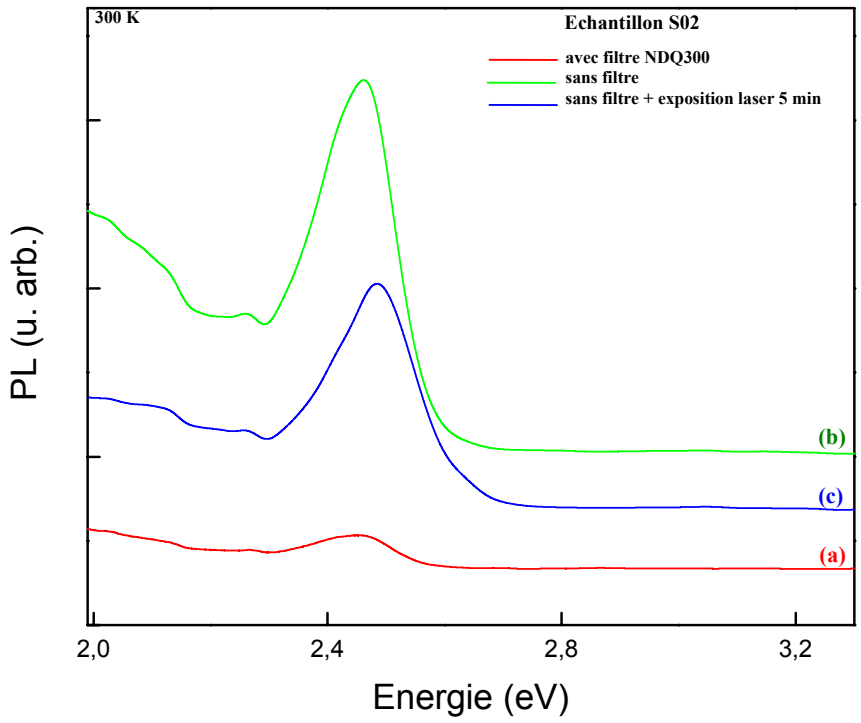


Fig. 4-38 : Spectres de PL de NC de CdSe mesurés à température ambiante pour 2 puissances laser différentes : (a) 1,5 mW, (b) 22,5 mW et (c) 22,5 mW après 5 minutes d'excitation laser.

La courbe correspondant à une puissance d'excitation égale à 1,5 mW (a) présente une intensité maximale nettement inférieure à celle obtenue à une puissance de 22,5 mW (b). Toutefois, la position du maximum de PL n'est pas modifiée et reste égale à E_{max} = 2,46 eV. Par contre, après cinq minutes d'exposition sous irradiation laser à une puissance de 22,5 mW, le même échantillon présente une diminution notable d'intensité maximale d'émission (environ 40%) ainsi qu'un décalage du maximum de PL de 25 meV vers les hautes énergies (c). Ceci suggère qu'une irradiation laser prolongée à pleine puissance dégrade les NC en réduisant leurs tailles au court du temps.

Des mesures à puissances intermédiaires (entre 5 et 10 mW) sont donc adaptées pour l'étude prolongée d'un même échantillon de NC de CdSe. Ce compromis permet un signal suffisant tout en assurant une dégradation minime.

4.4.4. Analyse de NC de CdSe par spectrométrie optique

Nous avons procédé à la caractérisation par spectrométrie optique de tous les échantillons de NC de CdSe élaborés par grossissement thermique par paliers de température à partir du précurseur $Cd_{10}Se_4$ (détails au § 2.4.2.). La Fig. 4-39 représente les spectres

d'absorption (a) et de PL (b) obtenus à température ambiante sur les différents NC de CdSe dispersés dans le toluène. Les températures de croissance des NC sont indiquées sur les spectres ainsi que les diamètres moyens (entre parenthèses) déduits des mesures de MET (voir § 4.3.3.2.).

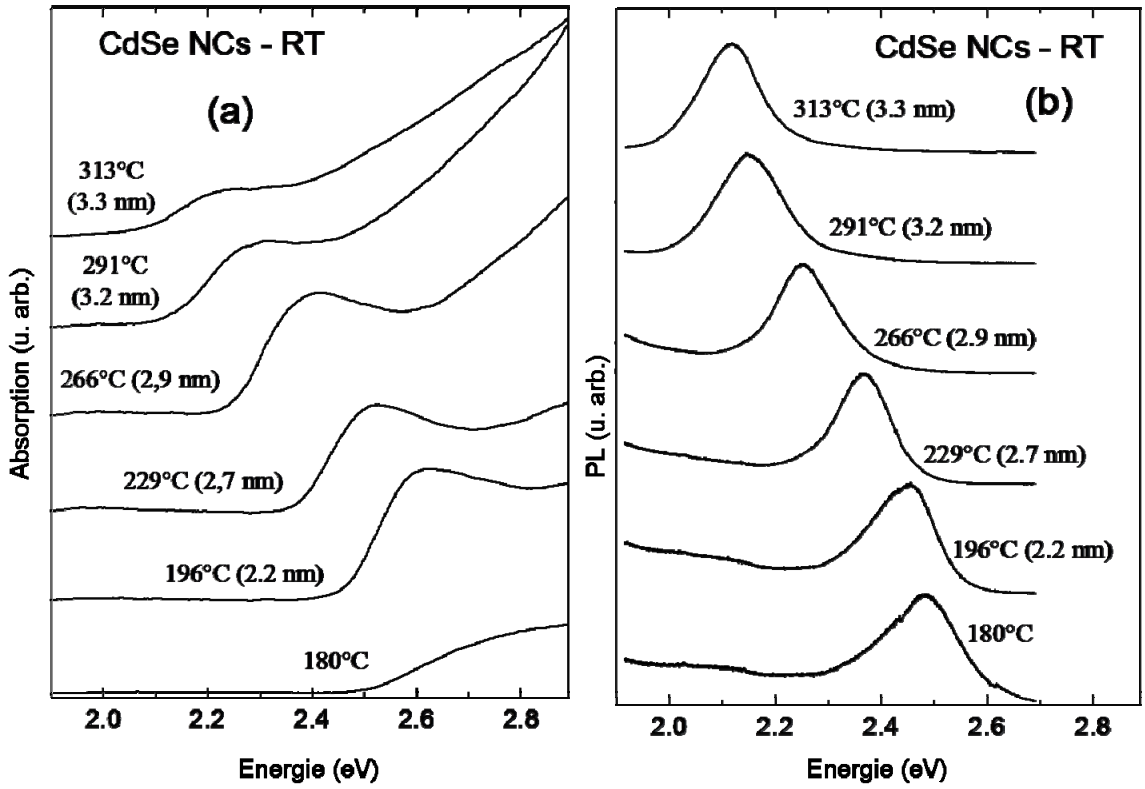


Fig. 4-39 : Spectres d'absorption (a) et de PL (b) à température ambiante de NC de CdSe prélevés à différentes températures de croissance et dispersés dans du toluène. Les températures de croissance des NC sont indiquées sur les spectres ainsi que les diamètres moyens déduits de mesures de TEM (entre parenthèses).

L'allure générale des spectres est comparable à celle obtenue pour des NC de bonne qualité cristalline [47]. En particulier, (i) la transition excitonique fondamentale (n = 1) apparaît clairement sur la plupart des spectres d'absorption sous forme d'un maximum caractéristique des effets de confinement quantique ; toutefois, les transitions entre niveaux de confinement supérieurs (n > 1) ne sont pas résolues, ceci étant dû, probablement, aux effets de dispersion de taille ; (ii) les spectres de PL sont dominés par une bande de recombinaison proche du seuil d'absorption fondamentale, ce qui indique un caractère excitonique des transitions observées ; la large bande située à une énergie < 2 eV présumée associée à des défauts de surface dus à des résidus organiques (cf. § 1.1.2.2) mais ne faisant pas l'objet de notre étude n'est pas représentée ici ; (iii) enfin, dans les deux séries de spectres, l'effet de confinement quantique se manifeste clairement par un glissement des transitions vers les

basses énergies lorsque la température de croissance des NC augmente. La Fig. 4-40 représente l'évolution des maxima d'absorption et de PL en fonction de la température de croissance. Un glissement linéaire de ces énergies de transition est observé et estimé à environ 1 nm/°C (~ 4 meV/°C sur la Fig. 4-40).

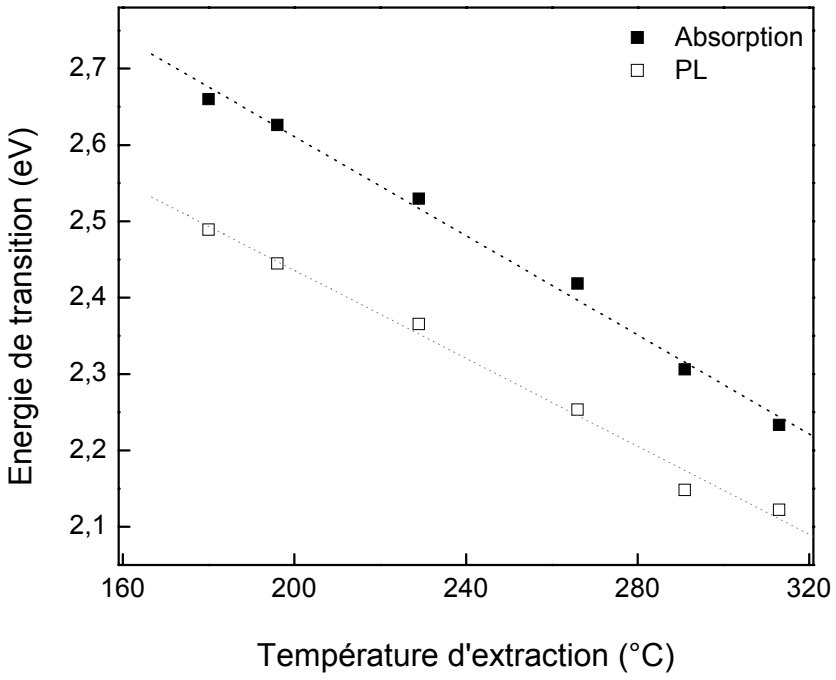


Fig. 4-40 : Evolution des maxima d'absorption et de PL en fonction de la température d'extraction des NC de CdSe. Les droites correspondent à des lissages par la méthode des moindres carrés.

Notons toutefois un important décalage (~ 150 meV) entre les énergies d'émission (PL) et celles d'absorption fondamentales (Stokes shift). Plusieurs imperfections du NC peuvent être en cause, y compris la présence de ligands organiques résiduels. Une étude systématique, qui n'a pas été entreprise dans le cadre de ce travail, doit être menée sur ce point.

Chapitre 5

Discussion générale

5. Discussion générale

L'ensemble des résultats obtenus par des techniques conjointes et exposés au chapitre 4 va être discuté dans ce chapitre. En premier lieu, les résultats seront confrontés entre eux et discutés, en particulier en ce qui concerne la taille et la dispersion de taille en liaison avec d'une part les énergies de transitions excitoniques et d'autre part la méthode d'élaboration. Une deuxième section sera consacrée à la comparaison des résultats de spectrométrie optique à ceux prévus par le calcul en approximation de la fonction enveloppe. La limite de validité de cette approximation dans le cas de nos nanocristaux (NC) de petites tailles, y sera discutée.

5.1. Comparaison des résultats de mesures

Le Tableau 5-1 résume les valeurs expérimentales obtenues lors de la caractérisation des échantillons de NC de CdSe (chapitre 4).

		MALDI-TOF MS	DRX	MET		Absorption	
Echantillon	Temperature de croissance (°C)	Diamètre (nm)	Diamètre (nm)	Diamètre moyen (nm)	Dispersion en taille (%)	Longueur d'onde (nm)	Energie (eV)
S01	180	1,73	-	1,7	-	440,3	2,815
S02	196	2,38	2,42	2,2	8	472,2	2,625
S03	229	2,85	-	2,7	7	490,7	2,526
S04	266	-	-	2,9	11	513,3	2,415
S05	291	-	-	3,2	19	535,9	2,313
S06	313	-	3,37	3,3	13	549,4	2,256

Tableau 5-1 : Valeurs expérimentales collectées par les différentes techniques de caractérisation appliquées aux NC de CdSe.

En comparant les valeurs de diamètre obtenues directement par MET ainsi que, de manière indirecte, par MALDI-TOFMS et par DRX, nous constatons un accord convenable compte tenu de la dispersion de taille.

En effet, l'exploitation statistique des données de MET a révélé une dispersion de taille significative, en particulier pour les échantillons élaborés au-delà d'une température de

croissance de T = 229°C. Ceci est à relier à l'absence de résolution des transitions n > 1 sur les spectres d'absorption (§ 4.5.3.).

Nous avons comparé les diamètres obtenus par MET, par DRX et par MALDI-TOFMS, en corrélation avec les énergies de transition excitonique obtenues par spectrométrie d'absorption, avec les données de la littérature. La Fig. 5-1 présente nos résultats conjointement à une courbe empirique établie à partir d'un large éventail de données disponibles [203].

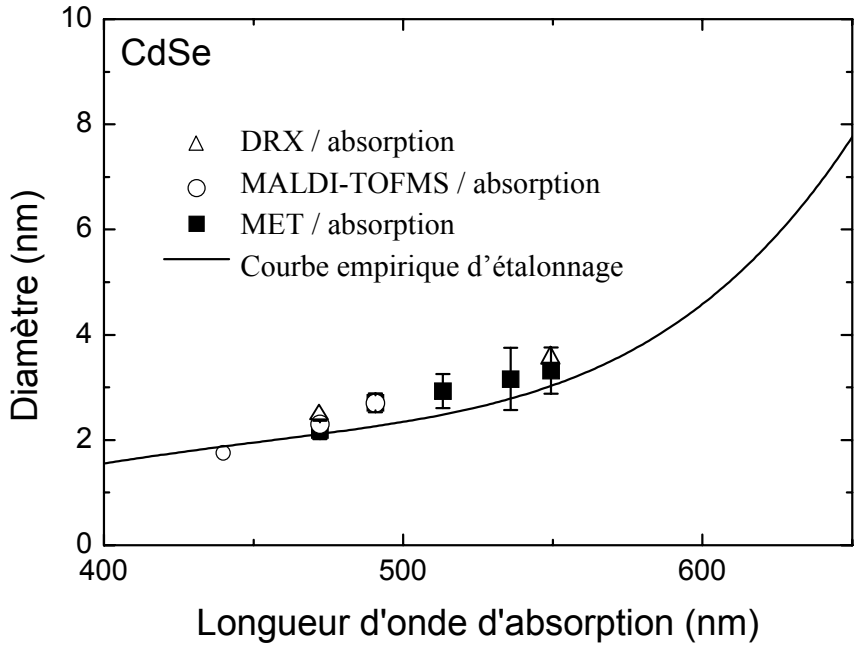


Fig. 5-1 : Diamètres moyens de NC de CdSe évalués par MET, par DRX et par MALDI-TOFMS en fonction de la longueur d'onde fondamentale d'absorption. Les données sont comparées à une courbe empirique référencée dans la littérature [203]. Les barres d'erreurs représentent la dispersion de taille des NC évaluées par MET.

En prenant en compte (i) la dispersion de taille de nos NC, représentée par les barres d'erreurs et (ii) la dispersion des données à l'origine de la courbe [203], nos résultats s'inscrivent convenablement dans cette correspondance empirique diamètre/longueur d'onde.

La dispersion de taille présente dans nos échantillons peut être mise en relation avec le protocole d'élaboration utilisé. En effet, le fait d'effectuer un grossissement thermique de NC en appliquant une rampe de température au MR peut avoir un rôle majeur dans ce résultat. Ceci comprend bien évidemment l'idée que, outre la différence d'activation thermique apportée à chaque palier de température (§ 2.4.), l'aspect cinétique de la dégradation thermique du précurseur doit être fortement lié à la quantité de matière présente dans le MR, quantité (précurseur $Cd_{10}Se_4$, NC déjà formé et HDA) qui varie au cours de l'avancement de

la réaction. Ce facteur existe bien entendu pour les autres voies d'élaboration mais dans notre protocole, nous rajoutons une variable supplémentaire au système, qui est l'énergie d'activation variable apportée à la dégradation thermique du précurseur.

Cependant, ce protocole présente l'avantage de (i) pouvoir produire des NC de petite taille (~ 2 nm de diamètre) et (ii) produire une gamme de NC (~ 2-3,5 nm de diamètre) de résonance optique étendue sur 2,25-2,63 eV en un temps de réaction n'excédant pas 200 minutes, à comparer au temps d'élaboration légèrement supérieur nécessaire par croissance thermique à température constante (décrite au chapitre 2).

5.2. Analyse des résultats de spectrométrie optique

Nous avons tenté d'analyser nos résultats de spectrométrie optique sur la base du modèle de la fonction enveloppe dont les grandes lignes ont été exposées au Chap.1. Nous avons adopté d'abord pour le NC la configuration d'un puits de potentiel de hauteur infinie, comme cela était supposé au Chapitre 1.

5.2.1. Puits de hauteur infinie

La Fig. 5-2 représente une série de résultats de calculs de l'énergie de transition fondamentale en fonction du diamètre du NC, calculs basés sur l'équation 1.10 (§ 2.1.2.) rappelée ci-dessous :

$$h\nu = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2a^2}\left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right) - 1{,}786\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r a} \qquad (5.1)$$

La masse effective des trous est celle associée à la plus haute composante de la BV (branche A) et qui donne la plus faible énergie de confinement, c.à.d. la masse la plus élevée $m_{A//}$ (Chapitre 1). Les différentes courbes correspondent à divers choix des paramètres du matériau (Tableau 5-2) ainsi qu'à la prise en compte ou non du terme d'interaction coulombienne. Pour comparaison, nos résultats de mesures d'absorption de NC de CdSe sont également reportés en fonction des diamètres moyens obtenus par MET.

L'ensemble des résultats de calcul surestime fortement les énergies de transition fondamentale par rapport à celles mesurées. Le choix des paramètres du matériau ainsi que la

prise en compte de l'interaction coulombienne n'influent sur les résultats de calculs que d'au plus 0,5 eV alors que le désaccord avec les résultats de mesure est en moyenne de l'ordre de 1 eV. Notons en outre que le désaccord s'aggrave fortement pour les plus petites tailles de NC. Ceci semble indiquer qu'un tel écart serait dû à la défaillance de la méthode de la fonction enveloppe dans les petits NC étudiés, comme évoqué au Chapitre 1.

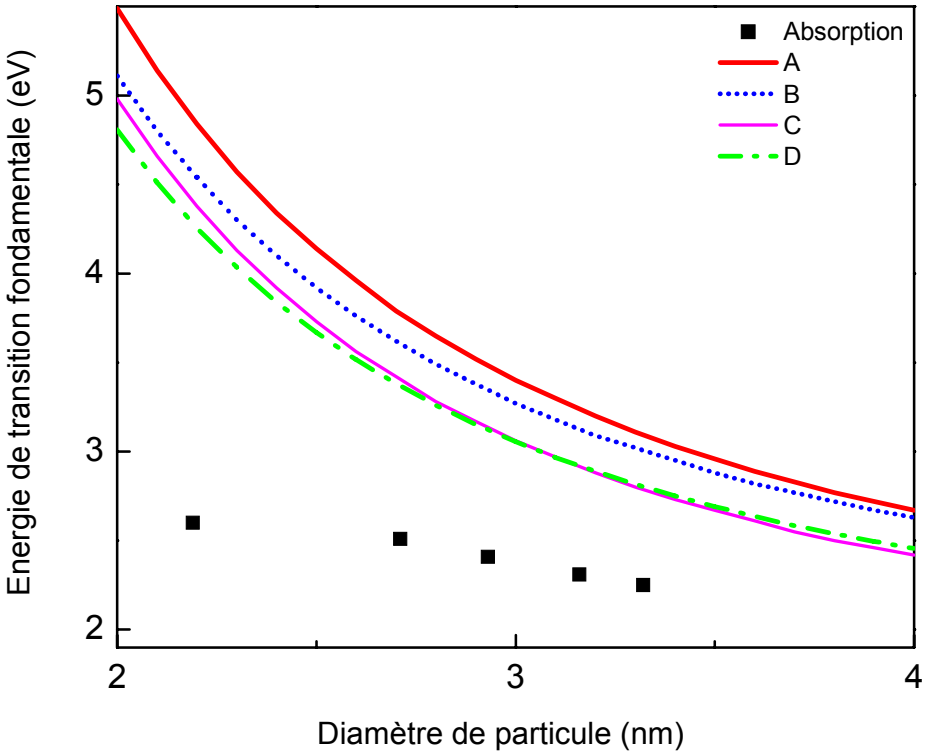


Fig. 5-2 : Energies de transition fondamentale (i) calculées par la méthode de la fonction enveloppe en configuration de puits de hauteur infinie (courbes A à D, référencées Tableau 5-2) et (ii) extraites des spectres d'absorption (carrés) en fonction du diamètre des NC de CdSe.

Courbe	E_g (eV)	m_e/m_0	m_h/m_0	ε_r	Interaction coulombienne
A	1,73[b]	0,10[b]	0,90[b]	-	non
B	1,8[c]	0,13[a]	0,90[a]	~ 10[c]	oui
C	1,73[b]	0,10[b]	0,90[b]	6,1[b]	oui
D	1,76[a]	0,13[a]	0,90[a]	9,8[a]	oui

Tableau 5-2 : Données numériques utilisées pour le calcul de l'énergie de transition fondamentale en configuration de puits de hauteur infinie. Les lettres majuscules renvoient aux courbes de la Fig. 5-2. a) [54] b) [204] c) [66]

De nouvelles séries de calculs doivent donc être entreprises, en premier lieu par la méthode de la fonction enveloppe dans le cadre de la théorie $\vec{k}\cdot\vec{p}$ (§ 1.1.2.1). L'usage d'autres méthodes telles que celle des liaisons fortes [205] ou celle du pseudo-potentiel empirique [206] pourra également être explorée. Ces étapes calculatoires n'ont pas été abordées dans le cadre de ce travail. Toutefois, avant d'abandonner la méthode de la fonction enveloppe dans le cadre de deux bandes indépendantes, nous avons tenté de mieux cerner sa limite de validité en cherchant quelques améliorations de la démarche calculatoire.

5.2.2. Prise en compte d'un terme additionnel

L'équation 10 du Chapitre 2 (rappelée au § 5.2.1.) comporte en fait un terme additionnel négligé par de nombreux auteurs [38,207]. Deux approches ont été développées dans la littérature pour proposer une formulation la plus exacte possible de l'énergie de transition fondamentale.

5.2.2.1. Prise en compte des effets de polarisation (Brus, 1984)

Brus a décrit les états électroniques pour des particules de très petites tailles [66]. Alors que l'Hamiltonien d'une paire électron-trou en interaction coulombienne dans un SC, est couramment exprimé par :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_h}\nabla_h^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r|r_e - r_h|} \tag{5.2}$$

Brus a ajouté un terme prenant en compte la polarisation du milieu nanométrique sous l'effet de l'importante cinétique des porteurs en régime de confinement fort, incluant les charges de polarisation à la surface du NC qui est proche des porteurs en mouvement. Ce terme est alors inclus dans l'équation de Schrödinger pour les porteurs dans le NC.

La fonction d'onde des porteurs étant dominée par les effets de confinement fort, Brus propose une solution approchée basée sur les fonctions d'onde de type s d'une particule dans une sphère :

$$\phi_0 = \psi_1(r_e)\psi_1(r_h) \quad \text{avec} \quad \psi_n(r) = \frac{C_n}{r}\sin(\frac{n\pi r}{a}) \quad \text{et} \quad E_n = \frac{\hbar^2\pi^2 n^2}{2ma^2} \tag{5.3}$$

Reportant cette expression de ϕ_0 dans l'équation de Schrödinger, il en déduit l'énergie de la transition fondamentale :

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2a^2}\left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right] - \frac{1.8 q^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r a} + \frac{q^2}{a} C \tag{5.4}$$

dans laquelle le dernier terme correspond aux effets de polarisation et où C est la valeur moyenne d'une série exprimée en détail dans la référence [66].

Toutefois, les valeurs de ce terme de polarisation calculé pour quelques SC représentatifs n'excèdent pas quelques dizaines de meV. Cette approche ne résout donc pas le problème de désaccord d'environ 1 eV entre nos résultats de calculs et de mesures.

5.2.2.2. Prise en compte d'une corrélation spatiale rémanente (Kayanuma, 1988)

Kayanuma a introduit la persistance d'un effet de corrélation spatiale même dans la limite $R \rightarrow 0$; l'effet excitonique persiste dans cette limite du fait de la divergence de l'interaction coulombienne [208].

Par rapport à Brus, Kayanuma néglige les effets de polarisation ; par contre il propose une fonction d'onde comportant, en plus des facteurs de confinement dans la sphère, un facteur exponentiel d'interaction coulombienne, de type $e^{-Cr_{e-h}}$, limité à son développement au 1er ordre quand $r_{e-h} \rightarrow 0$:

$$\psi(r_e, r_h, r_{e-h}) = \sin(\frac{\pi r_e}{a})\sin(\frac{\pi r_h}{a})(1 - C r_{e-h}) \tag{5.5}$$

La constante C est déterminée analytiquement pour minimiser l'énergie de transition fondamentale.

L'expression de l'énergie qui en résulte est donnée par l'équation:

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2a^2}\left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right] - \frac{1.786 q^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r a} - 0.248 E^*_{Ry} \tag{5.6}$$

Le terme additionnel $-0.248\,E^{*}_{Ry}$ qui correspond ici à la rémanence de l'effet excitonique, est d'environ 4 meV dans CdSe. Il n'apporte donc pas non plus de correction suffisante à nos résultats de calcul pour décrire nos résultats de mesures.

Finalement, les tentatives de prise en compte d'un terme additionnel ne permettent pas de réduire de façon significative l'important écart entre les résultats de calculs et de mesures. Nous avons donc cherché une approche différente de celle du puits infini. De façon générale, il est bien connu que la prise en compte de barrières de potentiel de hauteur finie dans ce type de calculs engendre une diminution significative de l'énergie de transition fondamentale. Dans ce registre, les travaux de Pellegrini et co-auteurs font état d'un très bon accord théorie-expérience même pour les plus petits NC [209]. C'est cette approche que nous allons décrire et utiliser dans la section suivante.

5.2.3. Puits de hauteur finie

5.2.3.1. Travaux de Pellegrini : Comparaison théorie / expérience

Les auteurs de la référence [209] ont calculé les énergies de transitions fondamentales de NC de SC dispersés dans divers ligands organiques et de diamètres compris entre 1 et 10 nm. Ils ont traité le confinement quantique en approximation de la fonction enveloppe en considérant des hauteurs de barrières finies ΔV_e et ΔV_h pour les extrema de la BC et de la BV, respectivement, et en supposant que $\Delta V_e = \Delta V_h = \Delta V$. Ils ont pris en compte l'interaction coulombienne par un calcul de perturbation au 1er ordre (calcul de l'élément de matrice du terme d'interaction coulombienne dans la base des états des porteurs indépendants). Ils ont obtenu un bon accord d'ensemble avec les résultats expérimentaux de la littérature en attribuant aux ligands organiques quels qu'ils soient un gap de 5 eV. A titre d'exemple, la Fig. 5-3, empruntée à la référence [209], reproduit leurs résultats obtenus pour CdSe et illustre leur bon accord d'ensemble avec (i) les résultats expérimentaux et (ii) des résultats de calcul obtenus par méthode du pseudo-potentiel empirique [210]. Les auteurs notent que ce bon accord s'étend jusqu'aux plus petites tailles de NC malgré les limites de validité de l'approximation de la masse effective dans cet ordre de taille. Ces résultats nous ont donc incités à tenter d'introduire une hauteur de barrière finie dans nos propres calculs.

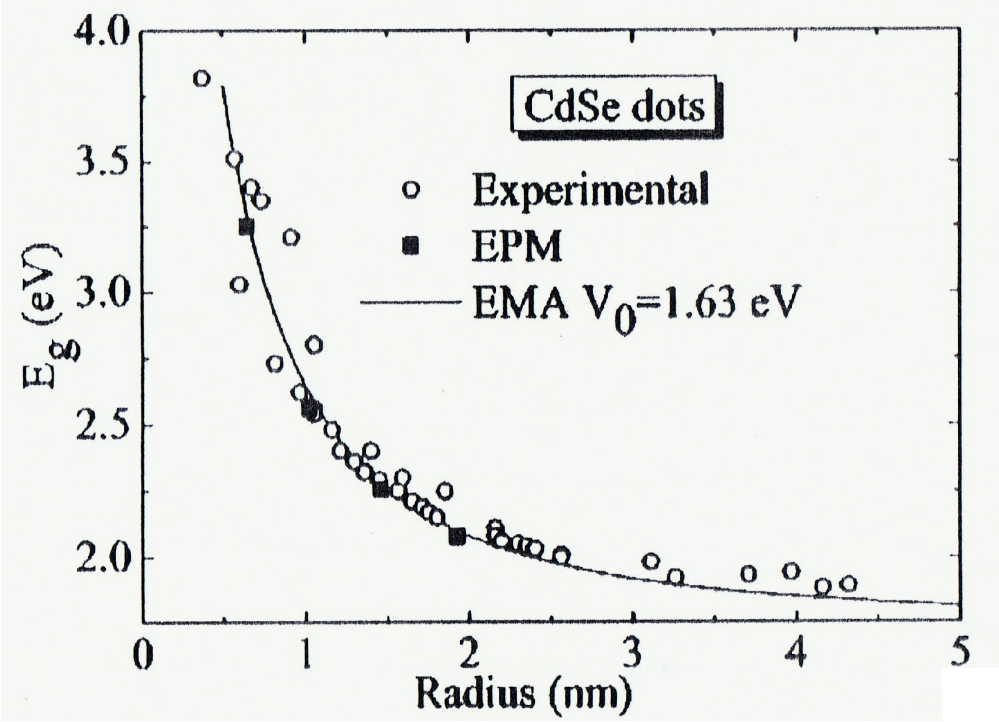


Fig. 5-3 : Calcul de l'énergie de transition fondamentale effectué par la méthode de la fonction enveloppe (trait plein) sur des NC de CdSe dispersés dans un ligand organique avec une discontinuité finie de chaque bande V_0. Pour comparaison les valeurs expérimentales disponibles sont indiquées par des cercles et celles obtenues par la méthode du pseudo-potentiel empirique par des carrés. (d'après [209])

5.2.3.2. Analyse des résultats de spectrométrie optique

La Fig. 5-4 représente les résultats obtenus sur l'énergie de transition fondamentale en fonction du diamètre du NC, par la même démarche calculatoire que les auteurs de la référence [209], pour diverses hauteurs de barrières.

La valeur de 5 eV pour le gap du solvant organique (ici le toluène) conduit cette fois-ci à une sous-estimation des résultats de mesures (courbes à $\Delta V = 1{,}63$ eV sur la Fig. 5-4). Pellegrini et co-auteurs avaient utilisé une constante diélectrique dépendant de la taille du NC. Nous avons négligé cette correction dans l'ensemble de nos essais et avons utilisé la constante diélectrique statique ε_S (courbes en traits pleins sur la Fig. 5-4). Dans le cas où on suppose un gap de 5 eV pour le solvant organique, nous avons également tenté un essai en utilisant la constante diélectrique optique ε_∞ (courbe en trait pointillé). La différence obtenue est faible par rapport à la sous-estimation des résultats de mesures. Or, le traitement rigoureux de la constante diélectrique [209] conduirait à un résultat intermédiaire ; il n'apporterait donc qu'une correction minime.

En reprenant le calcul pour diverses hauteurs de barrières (Fig. 5-4), on trouve un assez bon accord avec nos résultats de mesures pour $\Delta V_e = \Delta V_h \sim 5$ eV, ce qui correspondrait à un gap du toluène d'environ 12 eV.

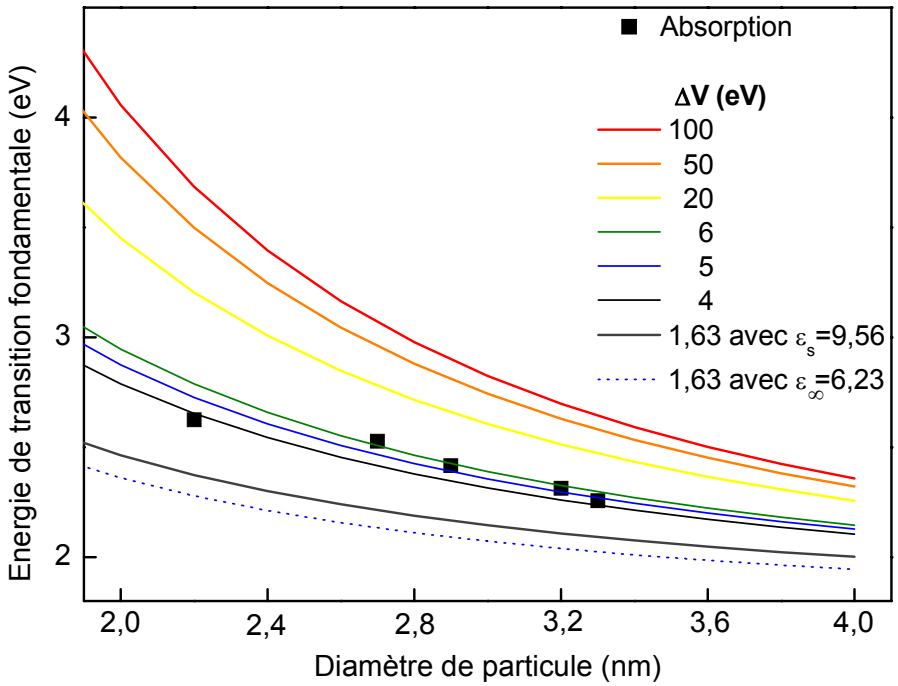


Fig. 5-4 : Energies de transition fondamentale (i) calculées (traits) en fonction du diamètre des NC de CdSe dans la configuration du puits fini pour diverses hauteurs de barrière ΔV et (ii) mesurées par spectrométrie d'absorption (carrés).

En fait, cette analyse ne pourrait être réellement validée qu'après avoir donné un sens physique à la notion de gap dans un milieu non cristallin tel que les solvants ou les ligands organiques.

Chapitre 6

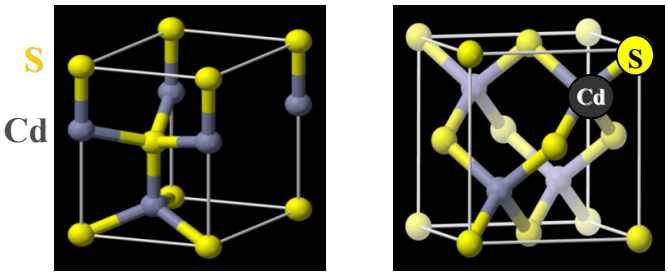
Extension du protocole à CdS

6. Extension du protocole à CdS

À l'état naturel, on trouve le sulfure de cadmium (CdS) dans un minéral rare appelé la greenockite (Fig. 6-1). Celle-ci se présente sous la forme d'un spécimen adamantin à résineux cristallisant sous forme hexagonale [211,212]. Il possède d'ailleurs un dimorphe sous forme cubique appelé hawleyite [213].

Fig. 6-1 : Minerais de CdS à l'état de greenockite (structure hexagonale).

La Fig. 6-2 présente les deux types de structures cristallines existantes pour le CdS massif, *c.à.d.* structure würtzite (a), la plus répandue, dans laquelle les deux sous-réseaux de Cd et S composant le cristal sont hexagonaux compacts et la structure sphalérite (type blende) (b), dans laquelle les deux sous-réseaux sont cubiques faces centrées, décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale principale du cube.



Structure würtzite (a) **Structure sphalérite (b)**

Fig. 6-2 : Deux structures cristallines existantes pour CdS massif, (a) la structure würtzite et (b) la structure sphalérite.

La structure électronique des atomes du CdS est la suivante :

Cd: [Kr] $4d^{10}$ $5s^2$ (2 électrons de valence)

S: [Ne] $3s^2$ $3p^4$ (6 électrons de valence)

La largeur de bande interdite à 300 K est : E_g (CdS) = 2.42 eV

Le fait que le CdS soit un semiconducteur à grand gap justifie le fait qu'il soit très employé dans la production de cellules photovoltaïques depuis le début des recherches sur les photoconducteurs dans les années 70 [214-217]. En joignant ces caractéristiques à la polyvalence et la précision de l'élaboration de nanoparticules semi-conductrices, les nanocristaux (NC) de CdS ouvrent la voie à différentes applications en optoélectronique, en biotechnologie, … (*cf.* chapitre 1). Dans ce contexte, nous avons appliqué à CdS les protocoles d'élaboration et de caractérisation établis pour les NC de CdSe.

6.1. Synthèse des précurseurs organométalliques

Comme décrit dans le § 2.3.1, les précurseurs qui entrent dans la fabrication de NC de CdS sont des thiophénolates de cadmium de type $Cd_{10}S_4$ obtenus selon la voie de synthèse sol-gel résumée sur la Fig. 6-3 :

$$Cd(NO_3)_2 + C_6H_5SH + (C_2H_5)_3N + (CH_3)_4NCl$$

$$\downarrow$$

$$[(CH_3)_4N]_2\ [\mathbf{Cd_4}(SPh)_{10}]$$

$$+$$

$$S$$

$$\downarrow$$

$$[\mathbf{Cd_{10}S_4}(SPh)_{16}][(CH_3)_4N]_4$$

Fig. 6-3 : Réaction de synthèse du précurseur $[(CH_3)_4N]_4[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}]$ par injection du chalcogène S à la structure $[(CH_3)_4N]_2[Cd_4(SPh)_{10}]$.

La Fig. 6-4 présente le motif de l'agrégat de $Cd_{10}S_4$ avec les 4 atomes de soufre présents à l'intérieur de la structure. Nous pouvons distinguer très nettement le noyau Cd_4S_4 sur lequel « repose » la structure lors de son activation thermique.

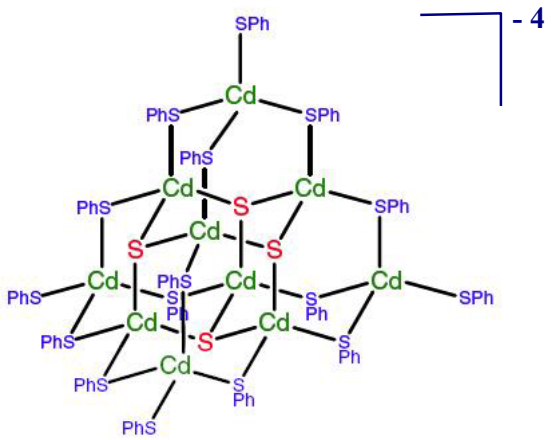


Fig. 6-4 : Structure générale du précurseur $[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}]^{-4}$

Les paramètres déduits du protocole appliqué à CdSe (§ 2.3) ont été appliqués ici pour le CdS. Après avoir validé la pureté du précurseur $Cd_{10}S_4$ par spectrométrie de masse ESI-FTICRMS (§ 3.3), le composé a été utilisé pour la croissance des NC de CdS.

6.2. Grossissement thermique des NC

La littérature présente différentes voies d'élaboration de NC et notamment de CdS par voie sol-gel [218-220] mais la majorité utilise la dispersion de précurseurs ($Cd(NO_3)_2$, …) dans des matrices type tube de SiO_2 ou films de TiO_2 ou ZrO_2. Dans le cas de la préparation de NC par la méthode que nous utilisons, à savoir la préparation au préalable de précurseurs organométalliques, deux possibilités se présentent quant au grossissement thermique, comme pour CdSe : (i) un prélèvement au cours du temps dans le milieu réactionnel (MR) placé à température constante (généralement entre 250 et 300°C) [47] ou (ii) l'application d'une rampe de température au MR, principe que nous avons détaillé au § 2.4.2.

6.2.1. Profil de croissance à température constante

Dans un premier temps, nous avons choisi d'effectuer une croissance à température constante en utilisant le protocole établi pour CdSe (§ 2.4.1.). Le montage expérimental utilisé est quasi-identique à celui employé pour CdSe et sera détaillé ci-après au § 6.2.2. La Fig. 6-5 présente le profile de température employé (T = cste = 250 °C) en fonction du temps.

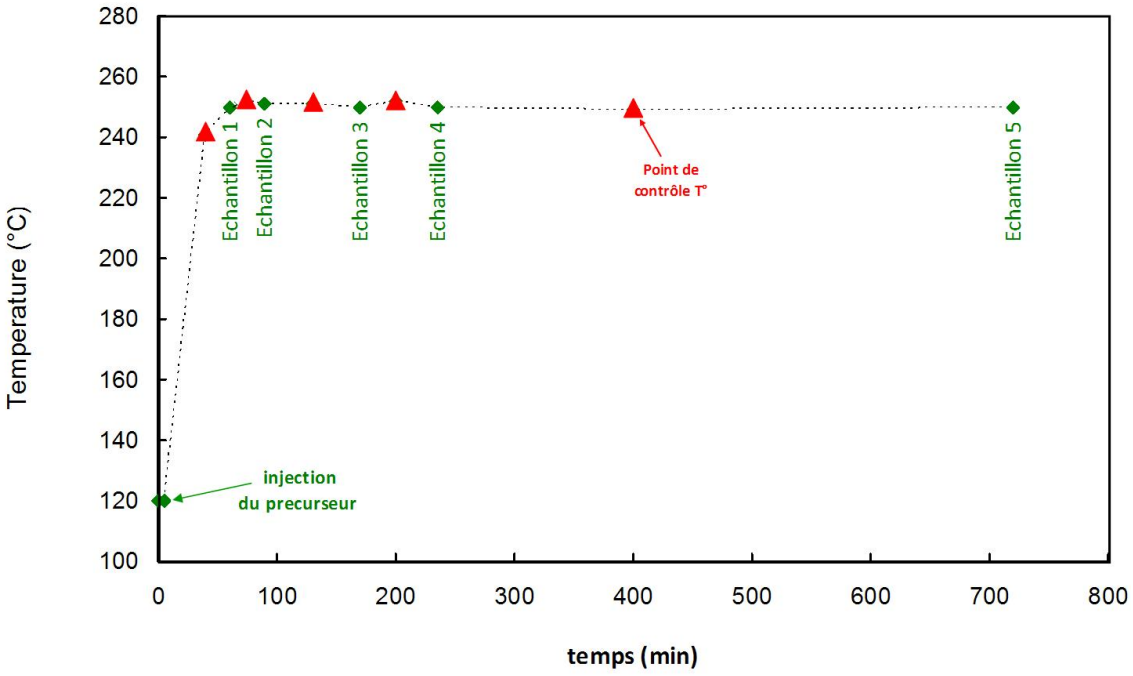


Fig. 6-5 : Profil de croissance thermique à température constante T = 250 °C, appliqué au précurseur $[Me_4N]_4[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}]$ dans l'HDA.

Le précurseur $[Me_4N]_4[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}]$ est injecté dans le MR contenant l'HDA à la température de 120 °C puis une élévation de 2 °C/min est appliquée au MR jusqu'à atteindre la température fixe de croissance de T = 250 °C. Une fois la température stabilisée, c.à.d. au bout de quelques minutes, le premier échantillon est prélevé. Au total, 5 échantillons ont été prélevés au cours du temps. Le Tableau 6-1 donne les détails de prélèvements pour les différents échantillons.

Opération	Temps (min)	Température (°C)
-	0	120
Injection $Cd_{10}S_4$	**5**	**120**
Contrôle température (C.T.)	*40*	*241*
Prélèvement 1	**60**	**250**
C.T.	*70*	*252*
Prélèvement 2	**90**	**251**
C.T.	*130*	*251*
Prélèvement 3	**170**	**250**
C.T.	*200*	*252*
Prélèvement 4	**235**	**250**
C.T.	*400*	*249*
Prélèvement 5	**720**	**250**

Tableau 6-1 : Prélèvements de NC de CdS effectués dans le cadre de la croissance thermique à température constante T = 250 °C

Les échantillons ont ensuite été caractérisés par spectrométrie optique et les résultats seront présentés au § 6.3.2.

6.2.2. Profil de croissance par paliers

Nous verrons que les résultats de spectrométrie optique obtenus pour la croissance thermique à profil de température constante n'ont pas été satisfaisants (glissements des maxima de PL et d'absorption insuffisants, § 6.3.2). Nous avons donc appliqué le profil de croissance par paliers de température déjà éprouvé sur les NC de CdSe (§ 2.4.2).

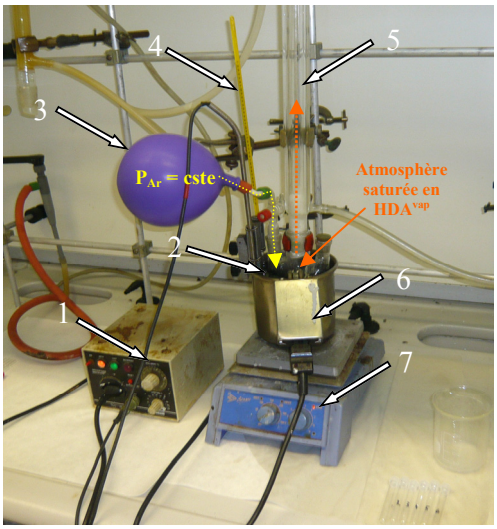
Le thiophénolate de cadmium $[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}](Me_4N)_4$ est rapidement ajouté dans le solvant coordinant déjà employé pour CdSe, à savoir l'hexadécylamine ($CH_3(CH_2)_{15}NH_2$, HDA, point de fusion : 47°C), à haute température (120°C). La réaction générale est la suivante :

$$[Me_4N]_4\,[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}] + NH_2(CH_2)_{15}CH_3 \rightarrow \text{CdS-HDA}$$

Le montage utilisé a été sensiblement le même que celui employé pour la croissance de CdSe hormis le système de contrôle de l'atmosphère sous argon : dans le présent montage, représenté en Fig. 6-6, l'argon n'est plus introduit par flux mais une atmosphère à pression constante P_{Ar} est maintenue dans le tricol. L'équilibre se fait entre la pression d'argon entrante

et la pression de vapeur d'HDA résidant à l'intérieur du tricol et dans le bas du réfrigérant à eau. Les proportions de réactifs sont les suivantes :

- M_{Cd10S4} = 0,099 g (0,03 mmol)
- m_{HDA} = 5,5 g d'HDA



1 : régulateur de température
2 : ballon tricol 250 ml
3 : ballon d'argon
4 : thermomètre
5 : réfrigérant à eau
6 : bain d'huile
7 : agitateur magnétique

Fig. 6-6 : Montage expérimental employé pour la croissance de NC de CdS.

Dans le cas de notre étude, la croissance par paliers a démontré sur CdSe son aptitude à obtenir de très petites particules. Nous avons donc appliqué le même profil de croissance pour CdS et il est représenté sur la Fig. 6-7.

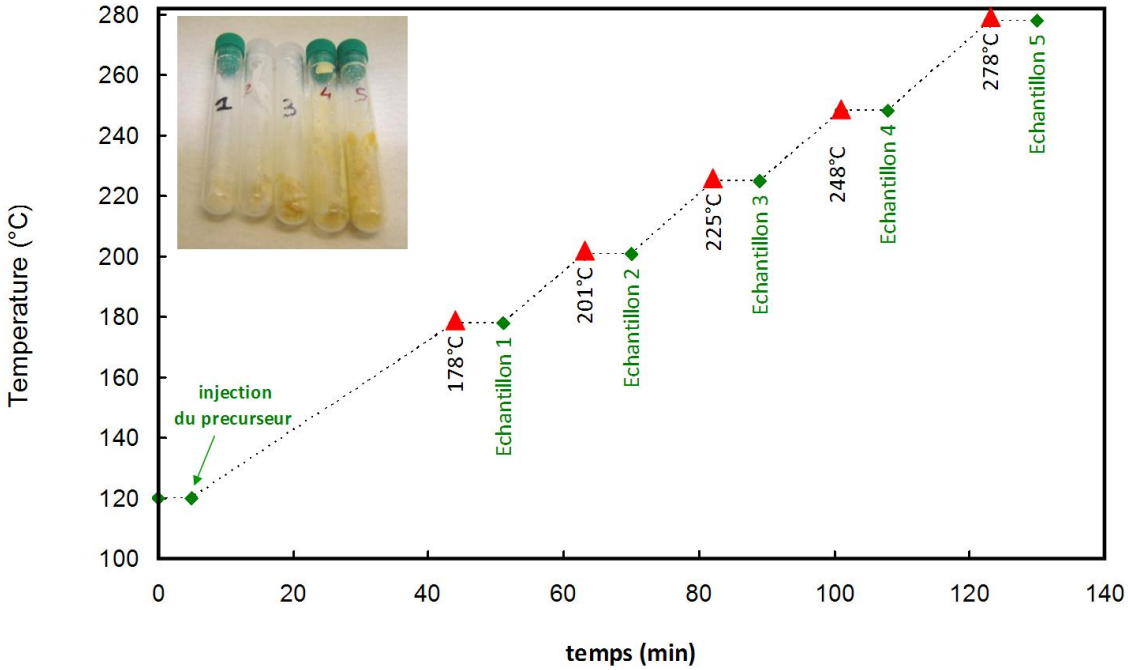


Fig. 6-7 : Profil de croissance thermique à paliers de température appliqué au précurseur $[Me_4N]_4[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}]$

La rampe de température de 2°C/min est appliquée de 120°C (injection du précurseur $Cd_{10}S_4$) à 278°C (dernier prélèvement) en effectuant des paliers de 7 min à température fixe avant chaque prélèvement (temps de stabilisation avec cinétique de croissance lente). Ainsi, 5 échantillons sont obtenus à des températures différentes. Le Tableau 6-2 donne les détails de prélèvements des différents échantillons de CdS.

Opération	Temps (min)	Température (°C)
-	0	120
Injection Cd10S4	**5**	**120**
C.T.	*44*	*178*
Prélèvement 1	**51**	**178**
C.T.	*63*	*201*
Prélèvement 2	**70**	**201**
C.T.	*82*	*225*
Prélèvement 3	**89**	**225**
C.T.	*101*	*248*
Prélèvement 4	**108**	**248**
C.T.	*123*	*278*
Prélèvement 5	**130**	**278**

Tableau 6-2 : Prélèvements de NC de CdS effectués dans le cadre de la croissance thermique par paliers de température.

Les résultats de caractérisation par spectrométrie optique ont été plus significatifs que pour les échantillons obtenus par la croissance thermique à température constante. En effet, l'analyse par spectrométrie optique montre un glissement des maxima de PL et d'absorption, ce qui correspond à l'évolution de la taille des NC. Les résultats seront présentés dans le § 6.3.2.

6.2.3. Purification des échantillons

Du fait de la présence de ligands organiques autour des NC, le matériau n'est pas utilisable en l'état : il est nécessaire de le purifier. Le but de cette étape est d'éliminer la couronne organique d'HDA qui se trouve autour de la nanoparticule de CdS, comme dans le cas de CdSe. Le protocole de purification décrit ci-après est répété à 3 reprises :

- introduction de l'échantillon de CdS-HDA dans un tube eppendorf de 1 ml
- dissolution du composé par du toluène (quantité suffisante)
- homogénéisation du mélange durant 1 minute au bain à ultrasons
- re- précipitation du composé CdS par ajout de méthanol et refroidissement à 0°C
- centrifugation du mélange à 13 000 tours.min^{-1} pendant 60 s
- élimination du surnageant qui contient l'HDA dissout dans le mélange toluène/méthanol

La Fig. 6-8 présente 4 échantillons de CdS entre la première étape de purification (a) et la dernière étape (b). Il apparaît que la quantité de matière diminue et que, tout comme pour CdSe, cette perte peut être reliée à l'élimination d'HDA.

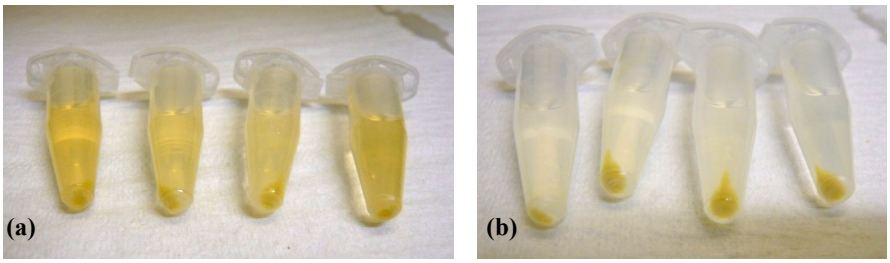


Fig. 6-8 : Echantillons de CdS re-précipités dans un mélange toluène/méthanol à la fin de la première étape de purification (a) et à la fin de la dernière étape de purification (b).

6.3. Analyses croisées de nanoparticules de CdS

6.3.1. Structure cristalline : DRX

Les poudres de NC de CdS sont déposées sur substrat monocristallin de silicium (Fig. 6-9) de la même façon que pour les NC de CdSe (§ 4.3.2).

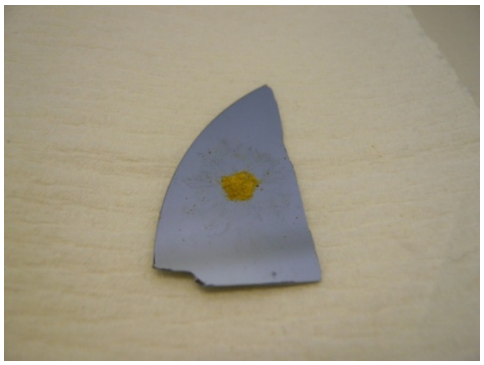


Fig. 6-9 : Dépôt de NC de CdS sur un substrat monocristallin de silicium (110) selon la procédure élaborée pour les NC de CdSe (§ 4.3.2).

La Fig. 6-10 représente les diffractogrammes de trois échantillons de NC de CdS prélevés à des températures de croissance respectives de 178, 225 et 278°C. En se référant aux pics caractéristiques du CdS hexagonal massif, ces diffractogrammes révèlent pour nos NC une structure cristalline de type würtzite : largeur de la bande dominante à $20 < 2\theta < 35°$, épaulement à $2\theta \sim 35°$ (pour les NC extraits à 278°C) et triplet à $40 < 2\theta < 55°$.

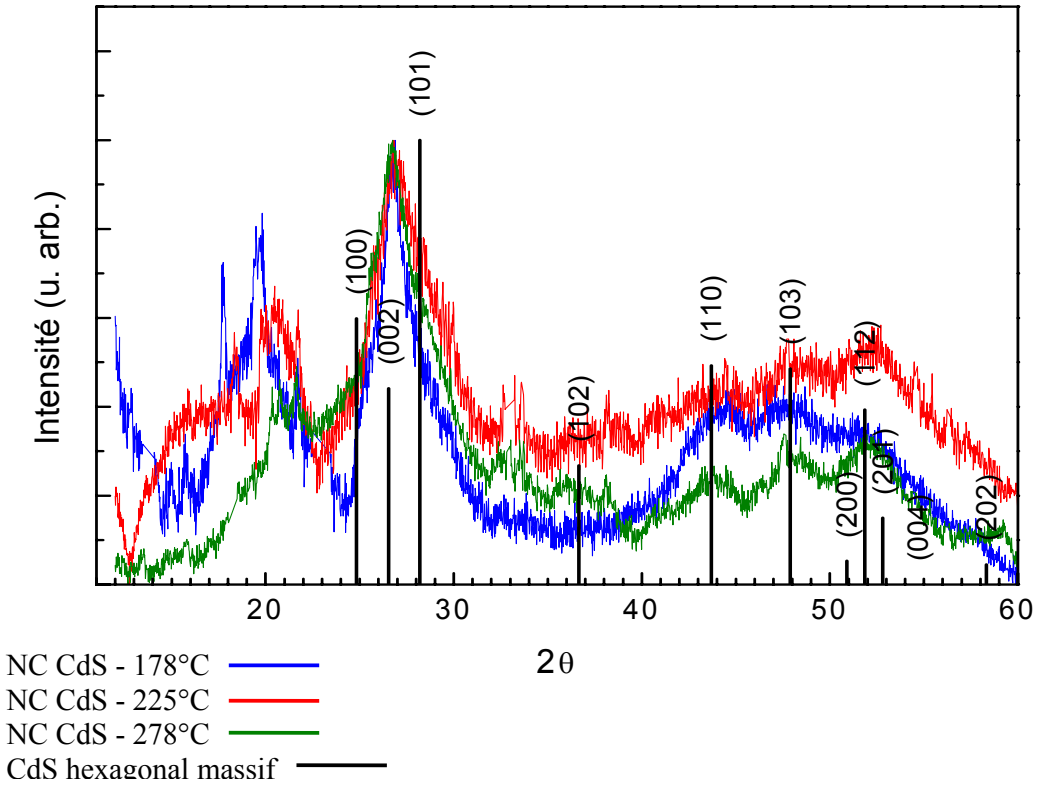


Fig. 6-10 : Diffractogrammes de deux échantillons de NC de CdS prélevés à des températures de croissance respectives de 178, 225 et 278°C. Les pics caractéristiques du CdS hexagonal massif (structure würtzite) sont indiqués pour référence.

6.3.2. Tailles et distributions de tailles : MET et DRX

Les mesures de MET (en champ clair) ont été effectuées sur les agrégats de CdS obtenus par la méthode de croissance par paliers. La Fig. 6-11 représente deux clichés typiques obtenus par cette méthode ainsi que les histogrammes. Il s'agit de deux échantillons obtenus à des températures d'extraction de 201°C et 278°C, respectivement.

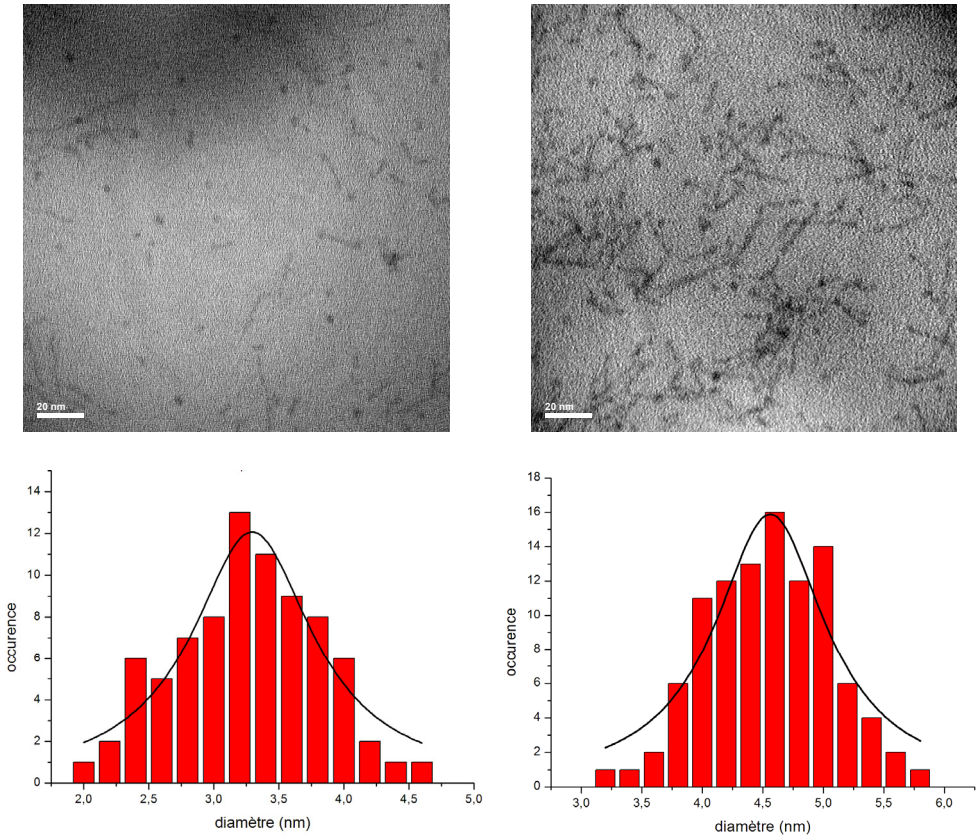


Fig. 6-11 : Clichés MET et histogrammes de distribution de taille pour deux échantillons de NC de CdS prélevés à des températures de croissance respectives de 201 et 278°C.

Pour mesurer la taille et la dispersion de taille des nanoparticules à partir de ce type de clichés, nous avons procédé à une étude statistique sur 80 particules de la population T_g=201°C et 100 particules de la population T_g=278°C. La distribution de taille des NC de CdS peut être décrite par un profil gaussien (traits pleins noirs sur la Fig. 6-11). Nous avons donc extrait la moyenne et la largeur à mi-hauteur de ces distributions dans le but d'évaluer un diamètre moyen et éventuellement une dispersion de taille des nanoparticules. L'ensemble des résultats des échantillons de CdS est résumé dans le Tableau 6-3:

Température de croissance (°C)	Diamètre moyen (nm)	Dispersion en taille
178	2,8	17 %
201	3,3	16 %
225	3,6	13 %
248	3,9	12 %
278	4,5	12 %

Tableau 6-3: Diamètre moyen et dispersion de taille des échantillons de NC de CdS prélevés à différentes températures de croissance, obtenus par traitement des données MET.

Les diamètres moyens se situent parmi les plus petits couramment obtenus ([221]). Pour les NC prélevés à partir de 225°C, les distributions de tailles sont conformes à celles rapportées antérieurement ([222-225]). Elle est sensiblement plus étalée pour ceux prélevés aux températures les plus basses.

Le Tableau 6-4 représente les caractéristiques des pics de DRX obtenus par lissage polynomial au 3e ordre et l'estimation du diamètre des NC à partir des diffractogrammes par la formulation de Laue-Scherrer (éq.4.7). Compte tenu (i) de la dispersion de taille évaluée par TEM et (ii) du caractère seulement estimatif de cette analyse des diffractogrammes X, les diamètres obtenus par les deux techniques respectives sont en assez bon accord.

Température de croissance (°C)	**FWHM** (deg°)	**Position angulaire** (deg°)	**Diamètre** (nm)
178	3,1	26,7	2,6
225	2,1	26,8	3,9
278	1,5	26,7	5,3

Tableau 6-4 : Caractéristiques des pics de DRX des NC de CdS obtenues par fit polynomial au 3e ordre et estimation du diamètre des NC à partir de diffractogrammes par la formulation de Laue-Scherrer appliquée aux raies [110], [103] et [112].

6.3.3. Spectrométrie optique

Les Fig. 6-12 et Fig. 6-13 représentent respectivement les spectres d'absorption et de PL des NC de CdS élaborés par croissance thermique à température constante (T = 250 °C, cf. § 6.2.1.). La préparation des échantillons correspond au protocole de purification établi pour CdSe et décrit au § 6.2.4.

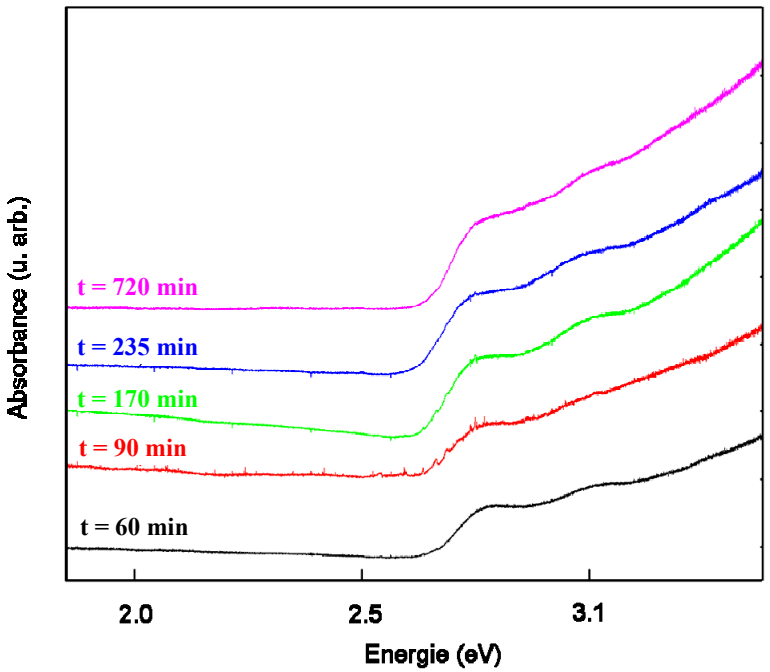


Fig. 6-12 : Spectres d'absorption à température ambiante de NC de CdS en suspension dans du toluène élaborés par grossissement thermique à température constante et prélevés au bout d'un temps indiqué sur chaque spectre.

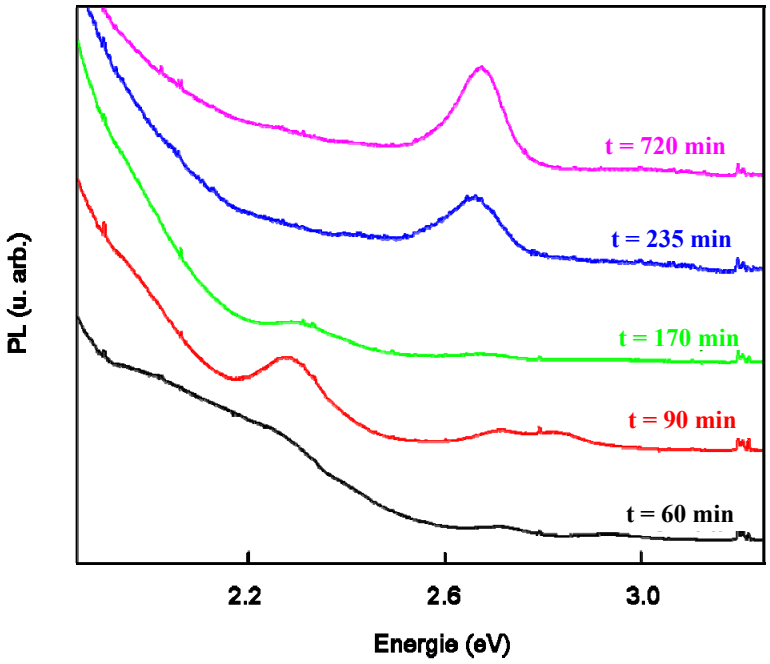


Fig. 6-13 : Spectres de PL à température ambiante de NC de CdS en suspension dans du toluène élaborés par grossissement thermique à température constante et prélevés au bout d'un temps indiqué sur chaque spectre.

Le maximum d'absorption (Fig. 6-12) n'évolue pas de façon significative au cours du temps de croissance ; sa position se cantonne entre 2.75 et 2.80 eV. Le maximum de PL correspondant n'apparait clairement qu'à partir d'un temps de croissance de 235 min et se

situe à 2.67 eV. Outre l'amorce d'une large bande aux basses énergies, déjà notée pour CdSe et ne faisant pas l'objet de notre étude, on observe pour des temps de croissance jusqu'à 170 min un maximum aux environs de 2,3 eV. En se référant aux spectres d'absorption, cette structure ne peut pas être corrélée à la transition fondamentale et résulte probablement d'un piégeage des excitons sur des défauts cristallins ou des états de surface. Cette structure est précisément absente pour les deux échantillons émettant au voisinage de la transition fondamentale.

La Fig. 6-14 représente les spectres d'absorption mesurés à température ambiante sur les 5 échantillons synthétisés par croissance thermique à profil par paliers (§ 6.2.2.). Les NC de CdS ont été préparés suivant le même protocole que pour CdSe, à savoir la purification décrite au § 6.2.4 puis une dilution dans le toluène à une concentration massique d'environ 10 ± 0,5 mg / 1 ml.

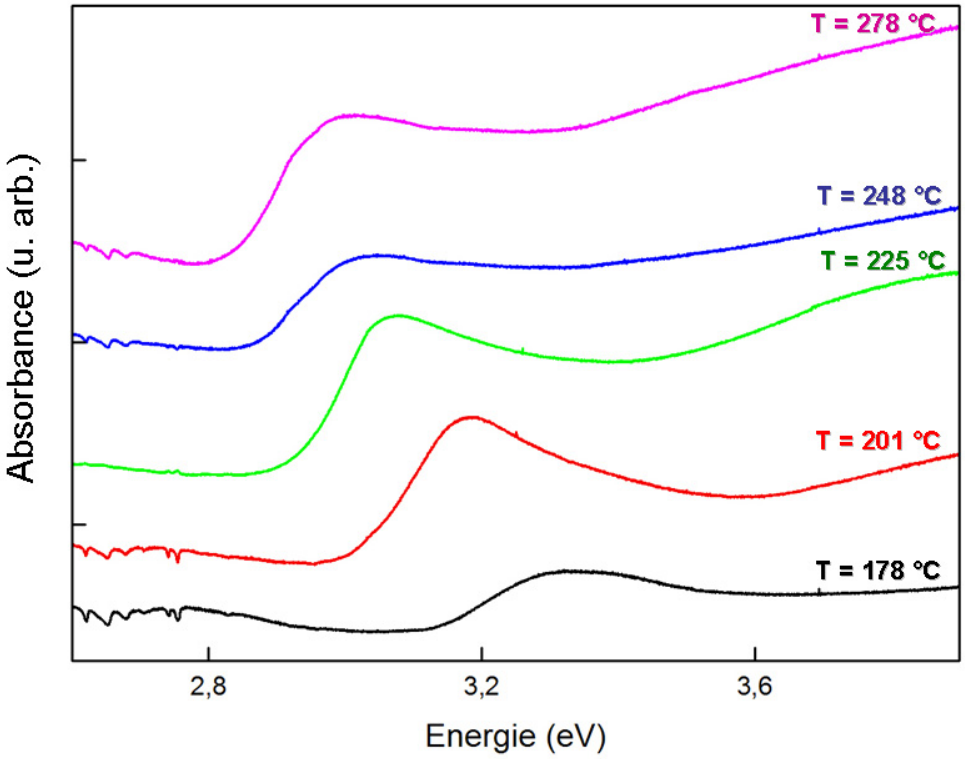


Fig. 6-14 : Spectres d'absorption à température ambiante de NC de CdS en suspension dans du toluène élaborés par grossissement thermique par paliers de température. Les températures de prélèvement sont indiquées sur les spectres.

Un maximum d'absorption apparaît nettement sur chacun des spectres avec comme point commun une énergie bien supérieure à celle du gap optique de CdS à 300 K (2,42 eV).

Comme observé sur CdSe, les maxima se décalent vers les plus basses énergies en fonction de la température de croissance, ce qui tend à démontrer l'existence des NC de CdS de tailles différentes.

La même tendance s'observe clairement sur les spectres de PL (Fig. 6-15).

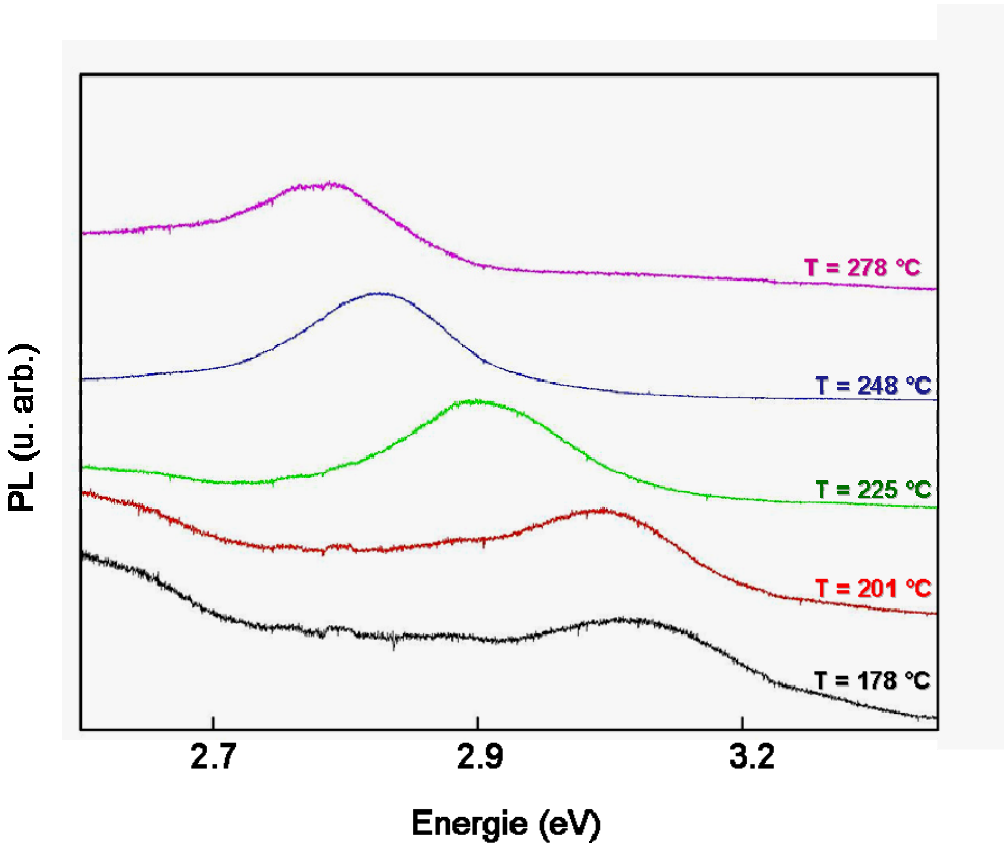


Fig. 6-15 : Spectres de PL à température ambiante de NC de CdS en suspension dans du toluène élaborés par grossissement thermique par paliers de température. Les températures de prélèvement sont indiquées sur les spectres.

Les positions et largeurs de pics sont rassemblés dans le Tableau 6-5.

Température de Croissance (°C)	Maximum d'absorption		Maximum de PL		Largeur à mi-hauteur du pic de PL	
178	371,0 nm	3,34 eV	404,4 nm	3,07 eV	28,8 nm	0,22 eV
201	388,5 nm	3,19 eV	407,5 nm	3,04 eV	23,0 nm	0,17 eV
225	403,2 nm	3,07 eV	419,6 nm	2,95 eV	20,5 nm	0,14 eV
248	407,7 nm	3,04 eV	431,2 nm	2,88 eV	19,1 nm	0,13 eV
278	413,0 nm	3.00 eV	438,4 nm	2,83 eV	21,1 nm	0,14 eV

Tableau 6-5 : Positions et largeurs des pics observés en spectrométrie optique sur des NC de CdS élaborés par grossissement thermique par paliers de température.

6.3.4. Discussion des résultats

Comme pour CdSe nous discutons ici l'ensemble des résultats obtenus sur les échantillons de NC de CdS élaborés par grossissement thermique par paliers de température.

La Fig. 6-16 représente les diamètres obtenus par MET et DRX en fonction des longueurs d'ondes d'absorption fondamentale. Comme dans le cas du CdSe (Fig. 5-1) l'ensemble de ces résultats s'inscrit convenablement dans la correspondance empirique diamètre/longueur d'onde [203] représentée également sur la figure.

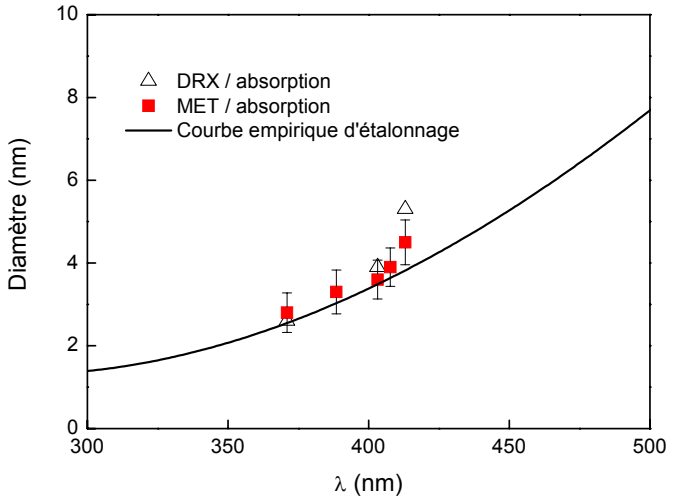


Fig. 6-16 : Diamètres moyens de NC de CdS évalués par MET et par DRX en fonction de la longueur d'onde fondamentale d'absorption. Les données sont comparées à une courbe empirique référencée dans la littérature [203]. Les barres d'erreurs représentent la dispersion de taille des NC évaluée par MET.

Comme pour CdSe, l'importante dispersion de taille pour l'ensemble des échantillons de cette série peut expliquer l'absence de résolution claire des transitions entre niveaux de confinement supérieurs (n>1) sur les spectres d'absorption (Fig. 6-14).

L'ensemble des énergies de transition obtenues en absorption et des tailles moyennes obtenues par MET et DRX est reporté sur la Fig. 6-17 conjointement à des résultats de calcul de l'énergie de transition excitonique en fonction du diamètre des NC : par la méthode des liaisons fortes (trait plein, [205]) et par l'approximation de la fonction enveloppe (trait pointillé, [205]).

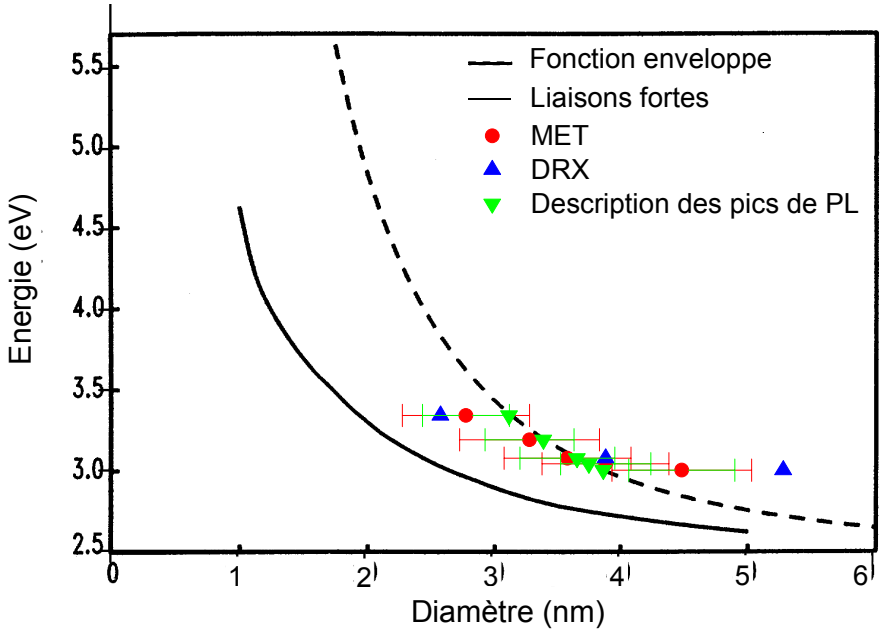


Fig. 6-17 : Energie de transitions excitoniques obtenues en absorption en fonction des diamètres moyens des NC de CdS obtenus par les différentes techniques mises en œuvre (symboles). Les barres d'erreurs illustrent la dispersion de tailles. Les résultats de calcul par la méthode des liaisons fortes (trait plein, [205]) et par la méthode de la fonction enveloppe (trait pointillé, [205]) sont reportés pour comparaison.

Compte tenu des effets de dispersions de tailles, illustrés par des barres d'erreurs sur la Fig. 6-17, et contrairement au cas du CdSe, l'ensemble de nos résultats est assez bien décrit par l'approximation de la fonction enveloppe. Par contre la méthode des liaisons fortes sous-estime sensiblement les énergies de transitions mesurées. Il est à noter que les auteurs de la réf. [205] ont appliqué la méthode de la fonction enveloppe dans le cadre de deux bandes indépendantes et en configuration de puits infini, comme nous l'avons fait dans le cas de CdSe (Chap. 5).

Comme discuté aux chapitres 1 et 5, les difficultés à décrire les résultats obtenus sur CdSe par l'approximation de la fonction enveloppe peuvent être attribuées au faible nombre de périodes cristallines contenues dans les NC de petites tailles, qui remettrait en cause la validité de cette approximation. Sa meilleure aptitude à décrire les résultats obtenus sur CdS pourrait être due au fait que, le paramètre de maille de CdS (0,247 nm) étant inférieur à celui de CdSe (0,264 nm), à tailles égales, les NC de CdS comportent plus de périodes cristallines que CdSe. Néanmoins, pour les échantillons étudiés, les nombres de périodes cristallines, 8 - 13 pour CdSe et 11 – 18 pour CdS, présentent une zone de recouvrement. Ce meilleur accord théorie-expérience obtenu sur CdS par rapport à CdSe ne peut donc pas être attribué à la seule différence de paramètres de maille. Les auteurs de la réf. [205] ont qualifié de fortuit le même type d'accord qu'ils ont observé. La question reste donc ouverte et il conviendra, comme pour CdSe, d'entreprendre de nouveaux calculs, selon des approches plus précises.

Malgré ces incertitudes, nous avons essayé de mettre à profit cet accord théorie-expérience pour estimer la dispersion de taille des NC par une analyse des spectres de PL. Nous avons transposé à CdS la méthode de Garuthara [226] initialement employée pour des spectres de PL de NC de CdSe.

Dans cette approche, l'intensité de PL pour une énergie donnée est proportionnelle au nombre de NC émettant à cette énergie. Le profil des pics de PL peut alors s'interpréter par la distribution de taille *P(a)* des NC. Si on admet cette distribution gaussienne, les intensités de PL peuvent être décrites par la relation :

$$P(a) \propto e^{-\frac{(a-\bar{a})^2}{2\sigma^2}} \qquad (6.1)$$

où $\bar{a}$ désigne le rayon moyen des NC et σ l'écart type de la distribution.

Pour cette description des pics de PL, nous avons repris la relation utilisée par les auteurs de la réf. [205] pour tracer la courbe pointillée de la Fig. 6-17. Nous avons utilisé également les mêmes paramètres : $m_e = 0{,}18\ m_0$, $m_h = 0{,}53\ m_0$ (ce qui donne une masse réduite $\mu = 0{,}134\ m_0$), $E_g = 2{,}5$ eV et $\varepsilon_r = 9{,}8$.

Toutefois, comme nous l'avons évoqué au § 4.4.1, la thermalisation des porteurs vers des états d'excitons piégés peut conduire à une énergie d'émission sensiblement inférieure à celle exprimée par l'équation 6.2 (Stokes shift). Dans le cas présent, ce Stokes shift est de l'ordre de 150 meV (*cf.* Fig. 6-14 et Fig. 6-15). Par conséquent, afin de donner un sens à cette analyse du profil des pics de PL, en supposant que l'effet de Stokes shift est le même pour toutes les tailles de NC, nous avons systématiquement supprimé cet effet en faisant coïncider les maxima de PL sur ceux d'absorption.

Cette description des pics de PL conduit aux résultats rassemblés dans le Tableau 6-6. Les points correspondants aux diamètres moyens associés à chaque énergie de transition sont reportés (triangles) sur la courbe pointillée de la Fig. 6-17. Les dispersions de tailles estimées d'après les pics de PL sont illustrées par des barres d'erreurs. Dans l'ensemble, elles sont en assez bon accord avec celles déduites des mesures de MET.

Température de Croissance (°C)	Diamètre moyen (nm)	Dispersion de taille
178	3,14	13 %
201	3,41	12 %
225	3,68	13 %
248	3,77	12 %
278	3,88	14 %

Tableau 6-6 : Diamètre moyen et dispersion de taille estimée par description des pics de PL en termes de distribution gaussienne de tailles, pour des échantillons de NC de CdS élaborés par grossissement thermique par paliers de température.

Finalement, comme dans le cas de CdSe, l'application d'une rampe de température lors de la croissance thermique permet d'obtenir des NC de CdS de petite taille (diamètres inférieurs à 5 nm) et de structure cristalline würtzite. De plus, cette technique de croissance est relativement rapide puisqu'elle n'excède pas deux heures. Enfin, elle semble validée par l'ensemble des résultats de caractérisation qui mettent en évidence les effets quantiques de taille dus au confinement des porteurs de charges dans ces nanostructures.

Chapitre 7

Conclusions et Perspectives

7. Conclusions et Perspectives

Le travail présenté dans ce manuscrit a consisté en la mise en place de protocoles d'élaboration et d'analyse concernant l'étude de nanomatériaux semiconducteurs de type II-VI élaborés par voie chimique, et plus particulièrement CdSe.

En s'inspirant de travaux antérieurs concernant l'élaboration de NC de CdSe par grossissement thermique à partir de précurseurs organométalliques de type thiophénolates de cadmium, nous avons procédé (i) à la synthèse des précurseurs organométalliques par voie sol-gel (§ 2.3) et (ii) au grossissement thermique des NC. Le protocole de synthèse des précurseurs a été validé par le contrôle de leurs compositions et de leur stabilité par spectrométrie de masse (SM) avec ionisation par source à électronébullisation (ESI) couplée à la détection par résonnance cyclotronique des ions à transformée de Fourier (FTICR). Le grossissement thermique des NC a d'abord été mené à température constante (T = 250°C) afin de valider le processus d'activation mis en jeu (§ 2.4.1). Toutefois, ces conditions n'ayant pas donné de résultats satisfaisants quant aux propriétés optoélectroniques, nous avons procédé à la mise en place d'un profil de croissance par paliers (§ 2.4.2).

Différentes techniques d'analyse physiques et physico-chimiques ont été mises en œuvre pour l'analyse et la caractérisation des NC de CdSe. Outre la détermination de la forme des NC (sphérique), de leur diamètre (~2 - 3,5 nm) et de leur distribution de taille (8 - 19 %) par microscopie électronique en transmission (MET) (§4.2), nous avons également, par diffraction des rayons X (DRX) (§ 4.3), vérifié leur nature cristalline de type würtzite et obtenu une nouvelle mesure de leur diamètre. La SM à ionisation/désorption assistée par matrice (MALDI) couplée à la détection par temps de vol (TOF) nous a permis d'obtenir une estimation supplémentaire du diamètre des NC de CdSe par le biais de la mesure du « poids moléculaire » du composé ionisé et de la correspondance mathématique entre le rapport masse sur charge obtenu pour l'ion pseudo-moléculaire $[M]^+$ détecté aux très hautes masses et le nombre de motifs de CdSe présents dans le modèle d'une sphère équivalente en taille (§ 4.1). Les diamètres moyens obtenus par ces diverses techniques sont en bon accord compte tenu des dispersions de tailles. Par ailleurs, la spectrométrie optique à température ambiante nous a permis de mettre en évidence l'évolution des propriétés d'absorption et de photoluminescence (PL) des NC en fonction de la température du palier de leur prélèvement, en particulier le phénomène de confinement quantique (§ 4.4). Les résultats obtenus par l'ensemble des techniques utilisées conjointement s'inscrivent convenablement dans la

correspondance empirique énergie excitonique – taille du NC issue d'une compilation des résultats antérieurs (§ 5.1).

La confrontation des résultats de spectrométrie d'absorption à ceux obtenus par le calcul en approximation de la fonction enveloppe, en modèle à deux bandes indépendantes et en configuration de puits infini a montré les limites de validité de cette méthode aux très petites tailles de NC (§ 5.2.1). Une tentative de calcul en configuration de puits quantique de hauteur finie (§ 5.2.2) donne une description convenable des résultats expérimentaux en attribuant au solvant (toluène) un gap de ~ 12 eV. Toutefois, cette tentative ne pourrait être validée qu'après avoir donné un sens à la notion de gap dans un solvant organique.

Finalement, l'ensemble des résultats obtenus par SM, DRX, MET et spectrométrie optique a montré l'efficacité de cette combinaison de techniques pour l'analyse et la caractérisation de nanoparticules de CdSe. Il a également validé le protocole d'élaboration des NC adopté : croissance thermique en paliers à des températures de réaction plus basses que celles habituellement employées, permettant l'élaboration de NC de tailles inférieures à celles couramment obtenues (< 2 nm) durant un temps de réaction n'excédant pas 200 minutes (§ 2.4). Dans cet ordre d'idée, les différents protocoles éprouvés sur CdSe ont été appliqués pour CdS et ont débouché sur des résultats similaires (Chapitre 6).

Toutefois, cette dispersion de taille observée sur nos échantillons ne présente pas d'amélioration par rapport aux valeurs obtenues antérieurement par d'autres voies d'élaboration et tend même à être légèrement supérieure au-delà de ~ 250°C. Une optimisation du profil de croissance de température par paliers (vitesse de rampe de température, temps de paliers, concentrations, …) ainsi qu'une étude systématique de cinétique de réaction devront être menées sur cette voie d'élaboration de NC afin de quantifier l'énergie d'activation exacte à apporter pour la croissance. En spectrométrie optique, la mise en œuvre d'un banc d'excitation de PL (PLE) permettra de mieux cerner la dispersion de taille par des excitations sélectives.

Par ailleurs, les calculs des énergies de transitions excitoniques devront être repris par diverses techniques, parmi lesquelles l'approximation de la fonction enveloppe dans le cadre de la théorie $\vec{k}\cdot\vec{p}$. Outre la recherche d'une meilleure description des résultats d'absorption, cette approche permet une description en structure fine des états excitoniques impliquant divers mécanismes d'excitation/désexcitation pouvant entrer en jeu dans le Stokes shift [227].

Cette démarche constituera la base d'une étude systématique du Stokes shift, en relation avec les protocoles de croissance et de purification, dans laquelle les rôles des défauts et/ou des ligands organiques résiduels devront être cernés.

Enfin, dans le but d'obtenir des résultats applicables à l'ingénierie des dispositifs opto-électroniques, il faudra procéder à l'élaboration et à la caractérisation de couches minces nanostructurées de qualité optimale, en partant des synthèses précédentes. Trois approches sont d'ores et déjà prévues :

- le dépôt en couches minces par spin coating des nanocristaux dispersés en solution sol-gel ; ce volet a déjà été abordé mais l'obtention de résultats exploitables exige un protocole précis qui sera mis en place et optimisé ;
- la formation de couches minces par ablation laser de nanomatériaux dispersés ou non dans une matrice organique (Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation, MAPLE) ;
- la synthèse en phase liquide par interaction directe laser de puissance / cible (métal + chalcogène).

Dans tous les cas, les couches nanostructurées obtenues seront caractérisées par spectrométrie de masse et par spectrométrie optique avec apport théorique en termes d'excitons confinés pour l'analyse des spectres. Les couches feront également l'objet d'études conjointes par ellipsométrie spectroscopique et microscopie à champ proche (AFM), permettant un contrôle de leur qualité, de la dispersion de taille des nanocristaux déposés, ainsi que de l'évolution du dépôt sous recuit.

Références

Références

[1] *Introduction à la mécanique quantique*, J. Hladik; Dunod, 1, Sup, S., (2006).
[2] *Mécanique Quantique*, L. Marchildon; De Boeck, (2000).
[3] C. Couteau, S. Moehl, F. Tinjod, J. Suffczynski, R. Romestain, J.-C. Vial, J.-M. Gérard, K. Kheng, J.-P. Poizat, J. Phys. IV France, 119, 165 (2004).
[4] W. C. W. Chan, D. J. Maxwell, X. Gao, R. E. Bailey, M. Han, S. Nie, Curr. Opin. Biotechnol., 13, 40 (2002).
[5] P. Alivisatos, Nature Biotechnology, 22, 47 (2004).
[6] S. Zhang, F. Zheng, Z. Wu, G. Shen, R. Yu, Biosensors and Bioelectronics, 24, 129 (2008).
[7] L. Zhang, X. Zou, E. Ying, S. Dong, J. Phys. Chem. C., 112, 4451 (2008).
[8] Z. Ding, B. M. Quinn, S. K. Haram, L. E. Pell, B. A. Korgel, A. J. Bard, Science, 296, 1293 (2002).
[9] G. Jie, L. Li, C. Chen, J. Xuan, J.-J. Zhu, Biosensors and Bioelectronics, 24, 3352 (2009).
[10] I. Koltover, Mater. Matters, 2, 1 (2007).
[11] L. Kronik, N. Ashkenasy, M. Leibovitch, E. Fefer, Y. Shapira, S. Gorer, G. Hodes, J. Electrochem. Soc., 145, 1748 (1998).
[12] M. S. Shaalan, R. Müller, Solar Cells, 28, 185 (1990).
[13] T. Gruszecki, B. Holmström, Solar Energy Mater. Solar Cells, 31, 227 (1993).
[14] B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, O. Onitsuka, M. F. Rubner, Appl. Phys. Lett., 66, 1316 (1995).
[15] P. Chartier, H. Nguyen Cong, C. Sene, Solar Energ. Mater. Solar Cells, 52, 413 (1998).
[16] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, Adv. Funct. Mater., 11, 15 (2001).
[17] H. Spanggard, F. C. Krebs, Sol. Energy Mater. Sol Cells, 83, 125 (2004).
[18] K. M. Coakley, M. D. Mcgehee, Chem. Mater., 16, 4533 (2004).
[19] W. U. Huynh, X. Peng, A. P. Alivisatos, Adv. Mater., 11, 923 (1999).
[20] B. Sun, E. Marx, N. C. Greenham, Nano Letters, 3, 961 (2003).
[21] H. Sun, J. Zhang, H. Zhang, Y. Xuan, C. Wang, M. Li, Y. Tian, Y. Ning, D. Ma, B. Yang, Z. Y. Wang, ChemPhysChem, 7, 2492 (2006).
[22] Y. Q. Li, A. Rizzo, R. Cingolani, G. Gigli, Adv. Mater., 18, 2545 (2006).
[23] V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos, Nature, 370, 354 (1994).
[24] M. C. Schlamp, X. Peng, A. P. Alivisatos, J. Appl. Phys., 82, 5837 (1997).
[25] M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, J. Phys. Chem., 100, 468 (1996).
[26] M. V. Jarosz, V. J. Porter, B. R. Fisher, M. A. Kastner, M. G. Bawendi, Phys. Rev. B., 70, 195327 (2004).
[27] K. Ohkuno, H. Oku, Y. Araki, N. Nagata, J. Saraie, J. Cryst. Growth, 301-302, 755 (2007).
[28] V. A. Akimov, M. P. Frolov, Y. V. Korostelin, V. I. Kozlovsky, A. I. Landman, Y. P. Podmar'kov, Y. K. Skasyrsky, Optical Mater., In Press, Corrected Proof, (2009).
[29] N. Matsumura, H. Endo, J. Saraie, physica status solidi (b), 229, 1039 (2002).
[30] A. Gust, C. Kruse, D. Hommel, J. Cryst. Growth, 301-302, 789 (2007).
[31] C. W. Lee, C. H. Chou, J. H. Huang, C. S. Hsu, T. P. Nguyen, Mater. Sci. Engineer. B., 147, 307 2008).
[32] A. P. Alivisatos, J. Phys. Chem., 100, 13226 (1996).
[33] M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, L. E. Brus, Annu. Rev. Phys. Chem., 41, 477 (1990).
[34] P. Guyot-Sionnest, M. A. Hines, Appl. Phys. Lett., 72, 686 (1998).
[35] A. P. Alivisatos, Science, 271, 933 (1996).
[36] S. A. Empedocles, D. J. Norris, M. G. Bawendi, Phys. Rev. Lett., 77, 3873 (1996).
[37] X. Brokmann, J.-P. Hermier, G. Messin, P. Desbiolles, J.-P. Bouchaud, M. Dahan, Phys. Rev. Lett., 90, 120601 (2003).
[38] P. Michler, A. Imamoglu, M. D. Mason, P. J. Carson, G. F. Strouse, S. K. Buratto, Nature, 406, 968 (2000).
[39] A. Puzder, A. J. Williamson, N. Zaitseva, G. Galli, L. Manna, A. P. Alivisatos, Nano Letters, 4, 2361 (2004).
[40] M. Epifani, C. Giannini, L. Manna, Materials Letters, 58, 2429 (2004).
[41] D. Wu, M. E. Kordesch, P. G. Vanpatten, Chem. Mater., 17, 6436 (2005).
[42] J. J. Zhu, S. Xu, H. Wang, J. M. Zhu, H. Y. Chen, Adv. Mater., 15, 156 (2003).
[43] Y. Chen, K. Munechika, I. J. L. Plante, A. M. Munro, S. E. Skrabalak, Y. Xia, D. S. Ginger, Appl. Phys. Lett., 93, (2008).
[44] S. J. Rosenthal, J. Mcbride, S. J. Pennycook, L. C. Feldman, Surf. Sci. Rep., 62, 111 (2007).
[45] A. Javier, G. F. Strouse, Chem. Phys. Lett., 391, 60 (2004).

[46] P. Reiss, S. Carayon, J. Bleuse, A. Pron, Synthetic Metals, 139, 649 (2003).
[47] S. L. Cumberland, K. M. Hanif, A. Javier, A. Khitrov, G. F. Strouse, S. M. Woessner, C. S. Yun, Chem. Mater., 14, 1576 (2002).
[48] Z. A. Peng, X. Peng, J. Am. Chem. Soc., 123, 1389 (2001).
[49] *Semiconductor Optics*, C. F. Klingshirn, ed., r. R., Berlin and Heidelberg, (2006).
[50] *Fundamentals of Semiconductors : Physics and Materials Properties*, Y. Peter, M. C. Yu, 2, Springer, (1999).
[51] H. Piller; Palik, E. D., Ed.; Academic Press: Burlington, 1997, pp 559.
[52] Handbook of Chemistry and Physics., Weast R.C, CRC Press, (2003).
[53] *Théorie des perturbations et méthodes asymptotiques*, V. P. Maslov, V. I. Arnol'd, V. S. Buslaev; Gauthier-Villars & Cie, Dunod, Paris, (1972).
[54] *CdSe/CdS and CdS/ZnSe intrinsic Stark superlattices*, H. Kalt, Landolt-Börnstein ed., 2, Heidelberg, S. B., Berlin, (2004).
[55] *Quantum theory of solids*, C. Kittel; Wiley, 14, New-York, (1987).
[56] *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*, G. Bastard; Les Editions de Physique, Les Ulis, (1988).
[57] *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*, S. V. Gaponenko, (1998).
[58] J. B. Xia, J. Li, Phys. Rev. B., 60, 11540 (1999).
[59] J. Li, J. B. Xia, Phys. Rev. B., 61, 15880 (2000).
[60] J. Li, J. B. Xia, Phys. Rev. B., 62, 12613 (2000).
[61] A. D. Yoffe, Advances in Physics, 42, 173 (1993).
[62] U. Woggon, S. V. Gaponenko, Phys. Status Solidi (b), 189, 285 (1995).
[63] L. A. Swafford, L. A. Weigand, M. J. Bowers, J. R. Mcbride, J. L. Rapaport, T. L. Watt, S. K. Dixit, L. C. Feldman, S. J. Rosenthal, J. Am. Chem. Soc., 128, 12299 (2006).
[64] D. D. Lovingood, R. E. Oyler, G. F. Strouse, J. Am. Chem. Soc., 130, 17004 (2008).
[65] L. E. Brus, J. Chem. Phys., 79, 5566 (1983).
[66] L. E. Brus, J. Chem. Phys., 80, 4403 (1984).
[67] Brus, J. Phys. Chem., 90, 2555 (1986).
[68] M. G. Bawendi In *Confned electrons and photons - New Physics and Applications*; ed., E. B. a. C. W., Ed.; Plenum. Press.: New-York, 1995, pp 339.
[69] E. L. Bentzen, F. House, T. J. Utley, Crowe, James E., D. W. Wright, Nano Letters, 5, 591 (2005).
[70] G. Brasseur, O. Witschger, H. Delmotte, Travail et Sécurité, 652, 1 (2005).
[71] B. Herve-Bazin, Hygiène et sécurité du travail, 198, 1 (2005).
[72] C. Ostigny, G. Lapointe, L. Ménard, Y. Cloutier, M. Trottier, M. Boutin, M. Antoun, C. Normand "Les nanoparticules - Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en santé et en sécurité du travail," IRRST, 2006.
[73] E. Gaffet, F. Cansell, Y. Champion, N. Herlin-Boime, F. Tardif, C. Mandin, E. Thybaud, O. Le Bihan, O. Arguerre-Chariol, J. P. Morin, J. Boczkovski, S. Lanone, J. L. Commo, D. Bloch "Les nanomatériaux. Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement," AFFSET, 2006.
[74] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, W. C. Libby, G. L. Whiting, A. P. Alivisatos, Adv. Funct. Mater., 13, 73 (2003).
[75] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, N. Teclemariam, D. J. Milliron, A. P. Alivisatos, K. W. J. Barnham, Phys. Rev. B, 67, 115326 (2003).
[76] J. Liu, T. Tanaka, K. Sivula, A. P. Alivisatos, J. M. J. Frechet, J. Am. Chem. Soc., 126, 6550 (2004).
[77] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, Science, 295, 2425 (2002).
[78] A. J. Nozik, Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures, 14, 115 (2002).
[79] I. Robel, V. Subramanian, M. Kuno, P. V. Kamat, J. Am. Chem. Soc., 128, 2385 (2006).
[80] O. Soppera, S. Jradi, A. Dirani, H. Ridaoui, D. J. Lougnot; CNANO nanoptique: Troyes, 2008, pp 13.
[81] *Nanomaterials synthesis, properties and applications*; Institute of Physics Ed., Cammarata, R. C.,
[82] *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, A. S. Edelstein, R. C. Cammarata; Institute of Physics, (1996).
[83] P. Ebert, Surf. Sci. Rep., 33, 121 (1999).
[84] V. K. Lamer, R. H. Dinegar, J. Am. Chem. Soc., 72, 4847 (1950).
[85] R. Rossetti, S. Nakahara, L. E. Brus, J. Chem. Phys., 79, 1086 (1983).
[86] R. Rossetti, J. L. Ellison, J. M. Gibson, L. E. Brus, J. Chem. Phys., 80, 4464 (1984).
[87] A. Henglein, Pure & Appl. Chem., 56, 1215 (1984).
[88] R. Rossetti, R. Hull, J. M. Gibson, L. E. Brus, J. Chem. Phys., 82, 552 (1985).
[89] *Foundations of Colloid Science*, R. J. Hunter; Oxford University Press, 1, Oxford, (1993).

[90] Y. Wang, N. Herron, J. Phys. Chem., 91, 257 (1987).
[91] J. E. Mac Dougall, H. Eckert, G. D. Stucky, N. Herron, Y. Wang, K. Moller, T. Bein, D. Cox, J. Am. Chem. Soc., 111, 8006 (1989).
[92] E. S. Brigham, C. S. Weisbecker, W. E. Rudzinski, T. E. Mallouk, Chem. Mater., 8, 2121 (1996).
[93] A. Fotjik, H. Weller, U. Koch, A. Henglein, Ber. Bunsenges Phys. Chem., 88, 969 (1984).
[94] Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, R. Kasowski, J. Chem. Phys., 87, 7315 (1987).
[95] S. W. Haggata, X. Li, J. Cole-Hamilton, J. R. Fryer, J. Mater. Chem., 6, 1771 (1996).
[96] M. L. Steigerwald, A. P. Alivisatos, J. M. Gibson, T. D. Harris, R. Kortan, A. J. Muller, A. M. Thayer, T. M. Duncan, D. C. Douglass, L. E. Brus, J. Am. Chem. Soc., 110, 3046 (1988).
[97] A. R. Kortan, R. Hull, R. L. Opila, M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, P. J. Carroll, L. E. Brus, J. Am. Chem. Soc., 112, 1327 (1990).
[98] T. Abe, Y. Tachibana, T. Uematsu, M. Iwamoto, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1617 (1995).
[99] H. J. Watzke, J. H. Fendler, J. Phys. Chem., 91, 854 (2002).
[100] M. Meyer, C. Walberg, K. Kurihara, J. H. Fendler, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 90 (1984).
[101] P. Lianos, J. K. Thomas, Chem. Phys. Lett., 125, 299 (1986).
[102] S. J. Duonghong, J. Ramsden, M. Gratzel, J. Am. Chem. Soc., 104, 2977 (1981).
[103] A. Henglein, J. Phys. Chem., 86, 2291 (1982).
[104] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, J. Am. Chem. Soc., 115, 8706 (1993).
[105] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, Nature, 404, 59 (2000).
[106] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, J. Am. Chem. Soc., 120, 5343 (1998).
[107] S. H. Tolbert, A. P. Alivisatos, Zeitschrift fÃ¼r Physik D Atoms, Molecules and Clusters, 26, 56 (1993).
[108] *Semiconducting II-VI, IV-VI, and V-VI Compounds.*, N. K. Abrikosov, L. V. Poretskaya, L. E. Shelimova, E. V. Skudnova, M. B. Panish, Plenum ed., 166, New York, (1969).
[109] Z. A. Peng, X. Peng, J. Am. Chem. Soc., 123, 183 (2001).
[110] L. Qu, Z. A. Peng, X. Peng, Nano Lett., 1, 333 (2001).
[111] C.-S. Yang, D. D. Awschalom, G. D. Stucky, Chem. Mater., 13, 594 (2001).
[112] K. S. Hagen, R. H. Holm, Inorg. Chem., 22, 3171 (2002).
[113] G. Christou, K. S. Hagen, J. K. Bashkin, R. H. Holm, Inorg. Chem., 24, 1010 (2002).
[114] A. D. Watson, C. P. Rao, J. R. Dorfman, R. H. Holm, Inorg. Chem., 24, 2820 (2002).
[115] Y.-W. Jun, S.-M. Lee, N.-J. Kang, J. Cheon, J. Am. Chem. Soc., 123, 5150 (2001).
[116] M. L. Steigerwald, L. E. Brus, Acc. Chem. Res., 23, 183 (1990).
[117] D. J. Norris, M. G. Bawendi, Physical Review B, 53, 16338 LP (1996).
[118] M. G. Bawendi, W. L. Wilson, L. Rothberg, P. J. Carroll, T. M. Jedju, M. L. Steigerwald, L. E. Brus, Physical Review Letters, 65, 1623 LP (1990).
[119] M. Nirmal, D. J. Norris, M. Kuno, M. G. Bawendi, A. L. Efros, M. Rosen, Phys. Rev. Lett., 75, 3728 LP (1995).
[120] A. Franceschetti, A. Zunger, Phys. Rev. Lett., 78, 915 LP (1997).
[121] N. A. Hill, K. B. Whaley, J. Chem. Phys., 100, 2831 (1994).
[122] J. E. B. Katari, V. L. Colvin, A. P. Alivisatos, J. Phys. Chem., 98, 4109 (2002).
[123] H. Cachet, M. Froment, G. Maurin, J. Electroanalytic. Chem., 406, 239 (1996).
[124] E. Kurtz, J. Shen, M. Schmidt, M. Grün, S. K. Hong, D. Litvinov, D. Gerthsen, T. Oka, T. Yao, C. Klingshirn, Thin Solid Films, 367, 68 (2000).
[125] T. Walter, D. Gerthsen, Ultramicroscopy, 81, 279 (2000).
[126] M. Froment, D. Lincot, Electrochimica Acta, 40, 1293 (1995).
[127] A. Sitnikova, S. Sorokin, I. Sedova, T. Shubina, A. Toropov, S. Ivanov, L. Falk, M. Willander, Thin Solid Films, 336, 76 (1998).
[128] H. Kirmse, W. Neumann, T. Wiebach, R. Köhler, K. Scheerschmidt, D. Conrad, Mater Sci. Engineer. B., 69-70, 361 (2000).
[129] E. Benamar, M. Rami, M. Fahoume, F. Chraibi, A. Ennaoui, Chem. Sci. Mater., 23, 369 (1999).
[130] S. V. N. T. Kuchibhatla, A. S. Karakoti, D. Bera, S. Seal, Progr. Mater. Sci., 52, 699 (2007).
[131] M. Keim, M. Korn, F. Bensing, A. Waag, G. Landwehr, S. V. Ivanov, S. V. Sorokin, A. A. Sitnikova, T. V. Shubina, A. A. Toropov, J. Cryst. Growth, 214-215, 684 (2000).
[132] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, L. E. Brus, 383, 802 (1996).
[133] S. H. Tolbert, A. P. Alivisatos, Science, 265, 373 (1994).
[134] D. M. Mittleman, R. W. Schoenlein, J. J. Shiang, V. L. Colvin, A. P. Alivisatos, C. V. Shank, Phys. Rev. B., 49, 14435 LP (1994).
[135] D. F. Underwood, T. Kippeny, S. J. Rosenthal, Eur. Phys. J. D., 16, 241 (2001).

[136] S. A. Crooker, J. A. Hollingsworth, S. Tretiak, V. I. Klimov, Phys. Rev. Lett., 89, 186802 (2002).
[137] S. Link, M. A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B, 103, 8410 (1999).
[138] N. A. Anderson, E. Hao, X. Ai, G. Hastings, T. Lian, Physica E, 14, 215 (2002).
[139] J. Z. Zhang, J. Phys. Chem. B., 104, 7239 (2000).
[140] F. C. Luo, D. D. Hoesly, I. Chen, Microelectronics Journal, 13, 41 (1982).
[141] A. K. Ramdas, S. Rodriguez; Volume 25 ed.; Kossut, J. K. F. a. J., Ed.; Elsevier, 1988, pp 345.
[142] D. Scalbert, J. Cernogora, A. Mauger, C. B. À. Guillaume, A. Mycielski, Solid State Comm., 69, 453 (1989).
[143] B. P. Antonyuk, V. B. Podobedov, E. M. Dianov, P. A. Trubenko, E. A. Shcherbakov, Optics Comm., 115, 145 (1995).
[144] P. A. M. Rodrigues, G. Tamulaitis, P. Y. Yu, S. H. Risbud, Solid State Comm., 94, 583 (1995).
[145] D. Nesheva, I. P. Kotsalas, C. Raptis, E. Vateva, J. Non-Cryst. Sol., 224, 283 (1998).
[146] V. M. Fomin, E. P. Pokatilov, J. T. Devreese, S. N. Klimin, V. N. Gladilin, S. N. Balaban, Solid-State Electr., 42, 1309 (1998).
[147] I. I. Reshina, A. A. Toropov, S. V. Ivanov, D. N. Mirlin, M. Keim, A. Waag, G. Landwehr, J. Cryst. Growth, 214-215, 656 (2000).
[148] Y.-T. Nien, B. Zaman, J. Ouyang, I.-G. Chen, C.-S. Hwang, K. Yu, Mater. Lett., 62, 4522 (2008).
[149] *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, J. R. Tresmer, M. A. Nastasi, Pittsburgh, PA ed.; Materials Research Society, (1995).
[150] A. V. Kadavanich, T. C. Kippeny, M. M. Erwin, S. J. Pennycook, S. J. Rosenthal, J. Phys. Chem. B., 105, 361 (2000).
[151] P. D. Nellist, M. F. Chisholm, N. Dellby, O. L. Krivanek, M. F. Murfitt, Z. S. Szilagyi, A. R. Lupini, A. Borisevich, W. H. Sides, Jr., S. J. Pennycook, Science, 305, 1741 (2004).
[152] P. D. Nellist, S. J. Pennycook, Ultramicroscopy, 78, 111 (1999).
[153] H. Karl, W. Hipp, I. Großhans, B. Stritzker, Mater. Sci. Engineer. C., 19, 55 (2002).
[154] A. P. Alivisatos, Endeavour, 21, 56 (1997).
[155] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, Annu. Rev. Mater. Sci., 30, 545 (2000).
[156] I. G. Dance, A. Choy, M. L. Scudder, J. Am. Chem. Soc., 106, 6285 (1984).
[157] W. Ostwald, Z. Phys. Chem., 34, 495 (1900).
[158] W. Thomson, Philos. Mag., 43, 448 (1871).
[159] J. W. Gibbs, Trans. Connect. Acad., 3, 108 (1876).
[160] M. Strobel, S. Reiss, K. H. Heinig, W. Moller, Rad. Effects Defects Sol., 141, 99 (1997).
[161] M. A. El-Sayed, Accounts Chem. Research., 34, 257 (2001).
[162] L. O. Brown, J. E. Hutchison, J. Am. Chem. Soc., 119, 12384 (1997).
[163] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 801 (1994).
[164] M. Green, P. O'Brien, Chem. Commun., 22, 2235 (1999).
[165] J. R. Heath, C. M. Knobler, D. V. Leff, J. Phys. Chem. B., 101, 189 (1997).
[166] M. A. Malik, N. Revaprasadu, P. O'brien, Chem. Mater., 13, 913 (2001).
[167] P. Reiss, S. Carayon, J. Bleuse, Physica E, 17, 95 (2003).
[168] E. Caponetti, D. C. Martino, M. Leone, L. Pedone, M. L. Saladino, V. Vetri, J. Colloid and Interf. Sci., 304, 413 (2006).
[169] H. Yang, C. Huang, X. Su, A. Tang, J. Alloys and Compounds, 402, 274 (2005).
[170] L. Zhenyu, X. Guangliang, Z. Yalin, Nanoscale Res. Lett., 2, 40 (2007).
[171] Y. He, H. T. Lu, L. M. Sai, Y. Y. Su, M. Hu, C. H. Fan, W. Huang, L. H. Wang, Adv. Mater., 20, 3416 (2008).
[172] J. A. Gerbec, D. Magana, A. Washington, G. F. Strouse, J. Am. Chem. Soc., 127, 15791 (2005).
[173] J.-J. Gaumet, G. F. Strouse, J. Am. Soc. Mass Spec., 11, 338 (2000).
[174] J. J. Gaumet, G. A. Khitrov, G. F. Strouse, Nano Lett., 2, 375 (2002).
[175] P. J. Dyson, A. K. Hearley, B. F. G. Johnson, J. S. Mcindoe, P. R. R. Langridge-Smith, J. Cluster Sci., 12, 273 (2001).
[176] D. J. Harvey, Mass Spectrom. Rev., 18, 349 (1999).
[177] R. Lobinski, D. Schaumlöffel, J. Szpunar, Mass Spectrom. Rev., 25, 255 (2006).
[178] G. K. Zoorob, J. W. Mckiernan, J. A. Caruso, Microchimica Acta, 128, 145 (1998).
[179] F. De Smet, M. Devillers, E. Ferain, C. Poleunis, P. Bertrand, Chem. Mater., 11, 324 (1999).
[180] F. Aubriet, Anal. and Bioanal. Chem., 389, 1381 (2007).
[181] T. Lover, W. Henderson, G. A. Bowmaker, J. M. Seakins, R. P. Cooney, Inorg. Chem., 36, 3711 (1997).
[182] K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, T. Yoshida, Rap. Comm. Mass Spectrom., 2, 151 (1988).

[183] M. Karas, F. Hillenkamp, Anal. Chem., 60, 2299 (1988).
[184] C. K. L. Wong, M. A. So, T. W. D. Chan, Eur. J. Mass Spectrom., 1, 223 (1998).
[185] J. Vinh; Université Pierre et Marie Curie: Paris 6, 1999.
[186] S. P. Mirza, N. P. Raju, M. Vairamani, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 15, 431 (2004).
[187] A. J. Dempster, J. Phys. Rev., 11, 316 (1918).
[188] A. Delcorte, S. Hermans, M. Devillers, N. Lourette, F. Aubriet, J.-F. Muller, P. Bertrand, Appl. Surf. Sci., 231-232, 131 (2004).
[189] B. Guan, W. Lu, J. Fang, R. B. Cole, J. Am. Soc. for Mass Spectrom., 18, 517 (2007).
[190] G. A. Khitrov, G. F. Strouse, J. Am. Chem. Soc., 125, 10465 (2003).
[191] R. K. Renato Zenobi, Mass Spectrom. Rev., 17, 337 (1998).
[192] R. Knochenmuss, R. Zenobi, Chem. Rev., 103, 441 (2003).
[193] I. Fournier, A. Brunot, J. C. Tabet, G. Bolbach, Intern. J. Mass Spectrom., 213, 203 (2002).
[194] G. Montaudo, F. Samperi, M. S. Montaudo, Progress in Polym. Sci., 31, 277 (2006).
[195] S. L. Cumberland, M. G. Berrettini, A. Javier, G. F. Strouse, Chem. Mater., 15, 1047 (2003).
[196] H. Inoue, N. Ichiroku, T. Torimoto, T. Sakata, H. Mori, H. Yoneyama, Langmuir, 10, 4517 (1994).
[197] *Guide de la préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission*, J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, D. Laub, 1, Saint-Etienne, P. d. l. u. d., (2007).
[198] *Traité de microscopie électronique*, C. Magnand, 1, (1961).
[199] *Visualization of Nucleic acids*, E. Delain, E. Le Cam, 3, Raton, C. P. B., London, (1995).
[200] *Guide de la préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission - Techniques*, J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, D. Laub, 2, Saint-Etienne, P. d. l. u. d., (2008).
[201] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, J. Phys. Chem. B., 101, 9463 (1997).
[202] W. Vogel, Crys. Res. Technol., 33, 1141 (1998).
[203] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, Chem. Mater., 15, 2854 (2003).
[204] L. E. Brus, J. Phys. Chem., 90, 3393 (1986).
[205] P. E. Lippens, M. Lannoo, Phys. Rev. B., 39, 10935 LP (1989).
[206] L.-W. Wang, A. Zunger, Phys. Rev. B., 53, 9579 LP (1996).
[207] R. W. Meulenberg, T. Jennings, G. F. Strouse, Phys. Rev. B., 70, 235311 (2004).
[208] Y. Kayanuma, Phys. Rev. B., 38, 9797 LP (1988).
[209] G. Pellegrini, G. Mattei, P. Mazzoldi, J. Appl. Phys., 97, 073706 (2005).
[210] L.-W. Wang, A. Zunger, Physical Review B, 53, 9579 LP (1996).
[211] *Dana's system of mineralogy*, C. Palache, H. Berman, C. Frondel, 1, edition, t., (1944).
[212] F. Ulrich, W. Zachariason, Wurtzits. Zeits. Krist., 62, 260 (1925).
[213] R. J. Traill, R. W. Boyle, Amer. Mineral., 40, 555 (1955).
[214] A. E. Middleton, D. A. Gorski, F. A. Shirland, Solar Energy, 4, 29 (1960).
[215] J. R. Maltby, C. E. Reed, C. G. Scott, Surf. Sci., 51, 89 (1975).
[216] A. R. Billings, E. Johansen, Thin Solid Films, 13, 41 (1972).
[217] R. J. Mytton, Solar Energy, 16, 33 (1974).
[218] L. Spanhel, E. Arpac, H. Schmidt, J. Non-Crystall. Solids, 147-148, 657 (1992).
[219] J. Zhao, K. Dou, Y. Chen, C. Jin, L. Sun, S. Huang, J. Yu, W. Xiang, Z. Ding, J. Luminesc., 66-67, 332 (1995).
[220] S. Gorer, G. Kodes, Y. Sorek, R. Reisfeld, Mater. Lett., 31, 209 (1997).
[221] J. G. Diaz, M. Zielinski, W. Jaskolski, G. W. Bryant, Physical Review B, 74, 205309 (2006).
[222] N. V. Hullavarad, S. S. Hullavarad, Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications, 5, 156 (2007).
[223] A. Agostiano, M. Catalano, M. L. Curri, M. Della Monica, L. Manna, L. Vasanelli, Micron, 31, 253 (2000).
[224] S. K. Kulkarni, U. Winkler, N. Deshmukh, P. H. Borse, R. Fink, E. Umbach, Appl. Surf. Sci., 169-170, 438 (2001).
[225] T. Gacoin, K. Lahlil, P. Larregaray, J. P. Boilot, J. Phys. Chem. B, 105, 10228 (2001).
[226] R. Garuthara, G. Levine, J. Appl. Phys., 80, 401 (1996).
[227] A. Bagga, P. K. Chattopadhyay, S. Ghosh, Phys. Rev. B., 74, 035341 (2006).

Liste des publications

D. Arl, S. Dalmasso, F. Aubriet, J-J. Gaumet, J-P Laurenti, *Single source precursor growth and characterization of CdSe semiconductor nanomaterial : a crossing study between chemical and physical analyses*, EDP Sciences, 57-60 **(2008)**

.....

D. Arl, F. Aubriet, J-J Gaumet, *Study by ESI-FTICRMS and ESI-FTICRMS^n of zinc and cadmium thiophenolate complexes used as precursors for the synthesis of II-VI nanosemiconductors*, J. Mass Spectrom., 44 (5): 763-71 **(2009)**

.....

J.-J. Gaumet, D. Arl, S. Dalmasso, J.-P. Laurenti, F. Aubriet, *Size, stability and chemistry of Nanomaterials and their precursors by mass spectrometry techniques,* Proceedings of MRS Spring Meeting 2009, San Francisco**,** accepté

.....

S. Dalmasso, D. Arl, M. Fregnaux, Y. Zhang, J-J. Gaumet, J-P Laurenti, *Physical and chemical cross analyses of II-VI semiconductor nanomaterials*, Proceeding 14th International conference on II-VI semiconductors, Phys. Stat. Sol. (c) à paraître **(2009)**

.....

D. Arl, S. Dalmasso, N. Bozzolo, Y. Zhang, J-J. Gaumet, J-P Laurenti, *Physical and Chemical Analyses on Single Source Precursor Growth CdSe Semiconductor Nanomaterials*, Materials, Chemistry and Physics, soumis **(2009)** .....