



**HAL**  
open science

**Nouveaux procédés de synthèse en milieu aqueux de quantum dots ternaires AgInS (AIS) et quaternaires AgInS /ZnS (AIZS). Dopage de ces nanocristaux par Ni<sup>2+</sup> ou Co<sup>2+</sup>. Application à la photocatalyse hétérogène**

Maroua Mrad

► **To cite this version:**

Maroua Mrad. Nouveaux procédés de synthèse en milieu aqueux de quantum dots ternaires AgInS (AIS) et quaternaires AgInS /ZnS (AIZS). Dopage de ces nanocristaux par Ni<sup>2+</sup> ou Co<sup>2+</sup>. Application à la photocatalyse hétérogène. Génie des procédés. Université de Lorraine; Université de Carthage (Tunisie), 2021. Français. NNT: 2021LORR0119 . tel-03378434

**HAL Id: tel-03378434**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03378434v1>**

Submitted on 19 Oct 2022

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

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



## 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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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



UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE

SIMPPÉ



LABORATOIRE  
REACTIONS  
ET GÉNIE  
DES PROCÉDÉS



جامعة قرطاج  
Université de Carthage

## Thèse

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE**

**Mention : « Génie des Procédés et des Produits » et « Chimie  
Inorganique »**

par **Maroua MRAD**

Sous la direction de Raphaël SCHNEIDER et Tahar BEN CHAABANE

*Nouveaux procédés de synthèse en milieu aqueux de  
quantum dots ternaires  $AgInS_2$  (AIS) et  
quaternaires  $AgInS_2/ZnS$  (AIZS).  
Dopage de ces nanocristaux par  $Ni^{2+}$  ou  $Co^{2+}$ .  
Application à la photocatalyse hétérogène.*

**Le 08 Juillet 2021**

**Membres du jury :**

Directeur de thèse :	Mr Raphaël SCHNEIDER	Professeur, Université de Lorraine, Nancy
Co-directeur de thèse :	Mr Tahar BEN CHAABANE	Professeur, Université de Carthage, Bizerte
Présidente de jury :	Mme Lavinia BALAN	Directrice de Recherche CNRS, CEMHTI, Orléans
Rapporteurs :	Mr Fabien DELPECH	Professeur, INSA, Toulouse
	Mr Ouassim GHODBANE	Maitre de conférences, INRAP, Tunis
Examineurs :	Mr Hervé RINNERT	Professeur, Université de Lorraine, Nancy
	Mr Lotfi BEN TAHAR	Professeur, Université de Carthage, Bizerte
	Mme Lavinia BALAN	Directrice de Recherche CNRS, CEMHTI, Orléans



# Remerciements

Tout d'abord, j'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **Laurent Falk** pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire Réactions et Génies des Procédés.

Je tiens à remercier Monsieur **Raphaël Schneider**, Professeur à l'Université de Lorraine, pour son encadrement toutes les années de ma thèse. Je vous suis extrêmement reconnaissante pour vos précieux conseils, votre soutien continu, votre patience et votre disponibilité pendant mes études de doctorat. Votre immense connaissance et votre riche expérience m'ont encouragé dans de mes recherches.

Je voulais remercier sincèrement Monsieur **Tahar Ben Chaabane**, Professeur à l'Université de Carthage, de m'avoir encadré et guidé. La confiance qu'il m'a témoignée, le temps qu'il m'a consacré et les conseils qu'il m'a donnés, m'ont largement aidé à réussir ce travail.

J'adresse également mes respectueux remerciements à Monsieur **Fabien Delpech** et à Monsieur **Ouassim Ghodbane**, d'avoir accepté de juger et d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je remercie Madame **Lavinia Balan**, Monsieur **Hervé Rinnert** et Monsieur **Lotfi Ben Tahar** d'avoir accepté à participer au Jury de soutenance et pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'examiner ma thèse.

Ma gratitude à l'Université de Carthage et au Directeur du « Laboratoire des composés hétéro-organiques et des matériaux nanostructurés » **Soufiane Touil** pour l'opportunité de financement afin de réaliser mes études en France.

En outre, je voudrais remercier mon amie **Dhouha Sghairi**, les membres de l'équipe de recherche en particulier **Salima Mabrouk**, **Perizat Galyeva**, **Hatem Moussa** et **Bilel Chouchene** pour leur aide, leurs encouragements et l'ambiance agréable.

Pour n'oublier personne, j'adresse tous mes remerciements à tous les membres du Laboratoire des composés hétéro-organiques et des matériaux nanostructurés à la Faculté des Sciences de Bizerte, en particulier **Zaineb Hammami**, pour son aide et son soutien.

Enfin, pour conclure, je ne peux pas oublier d'exprimer ma gratitude à ma famille, à mon mari et à ma fille pour leur soutien, leur compréhension et leurs encouragements au cours des dernières années.

# **Table des Matières**

## Remerciements

## Table des Matières

## Liste des abréviations

## Introduction Générale

## Chapitre I : Etude bibliographique

<b>I. Introduction.....</b>	<b>23</b>
I.1 Généralité sur les quantum dots .....	23
I.1.1 Définition et structure des Quantum Dots.....	23
I.1.2 Effet de surface.....	24
I.1.3 Structure électronique (confinement quantique) .....	25
I.1.4 Relation entre la taille des QDs et l'énergie de gap .....	26
I.1.5 Classification des semi-conducteurs en fonction de leurs dimensions .....	28
I.1.6 Passivation.....	29
I.1.7 Différents types de QDs cœur/coquille .....	30
I.1.8 Propriétés optiques .....	32
I.1.8.1 Absorption UV-visible .....	32
I.1.8.2 Fluorescence .....	33
I.1.8.3 Rendement quantique .....	34
I.1.8.4 Dopage des QDs .....	35
I.1.9 Synthèse des QDs.....	35
I.2 Nanocristaux de semi-conducteurs cœurs $\text{AgInS}_2$ et cœur/coquille $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ .....	37
I.2.1 Propriétés structurales de $\text{AgInS}_2$ et de $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ .....	38
I.2.2 Propriétés optiques .....	40
I.2.3 Synthèse .....	40
I.2.3.1 En milieu organique.....	41
I.2.3.1.1 Décomposition thermique d'organométalliques .....	41
I.2.3.1.2 Décomposition thermique des précurseurs et des ligands .....	42
I.2.3.2 En milieu aqueux .....	42
I.2.3.2.1 Synthèse Hydrothermale .....	43
I.2.3.2.2 Synthèse sous irradiation micro-onde.....	43
I.2.3.2.3 Synthèses sous reflux .....	44
I.2.4 Facteurs affectant la taille des QDs AIS et AIZS.....	45

I.2.4.1	Effet du pH .....	45
I.2.4.2	Effet de la température .....	45
I.2.4.3	Effet du temps réactionnel .....	46
I.2.4.4	Effet du rapport des précurseurs .....	46
I.2.4.5	Influence de la nature et de la concentration des précurseurs .....	46
I.2.4.6	Effet de la concentration du ligand.....	48
I.2.5	Dopage des QDs AIS et AIZS.....	48
I.2.6	Domaines d'applications .....	50
I.2.6.1	Application photocatalytique.....	51
I.2.6.2	Application photoélectrique .....	51
I.2.6.3	Diodes électroluminescentes .....	51
I.2.6.4	Imagerie de fluorescence .....	52
I.2.6.5	Cellules solaires.....	52

## **Chapitre II : Etude des propriétés structurales et optiques des Quantum Dots Ternaires AIS et Quaternaires AIZS non dopés**

### **II. Introduction..... 63**

II.1	Synthèse des QDs cœur AgInS <sub>2</sub> et cœur/coquille AgInS <sub>2</sub> /ZnS.....	63
II.1.1	Synthèse des QDs AgInS <sub>2</sub> .....	63
II.1.1.1	Réactifs utilisés.....	63
II.1.1.2	Protocole de synthèse .....	64
II.1.2	Synthèse des QDs AgInS <sub>2</sub> /ZnS .....	65
II.1.2.1	Réactifs utilisés.....	65
II.1.2.2	Protocole de synthèse .....	65
II.2	Etude des QDs ternaires AgInS <sub>2</sub> .....	66
II.2.1	Optimisation des paramètres de synthèse.....	66
II.2.1.1	Effet de la concentration de Na <sub>2</sub> S injectée .....	66
II.2.1.2	Effet de la durée de chauffage sous reflux .....	67
II.2.1.3	Effet du pH .....	67
II.2.1.4	Choix du ligand .....	68
II.2.1.5	Effet du rapport molaire Ag/In .....	70
II.2.1.6	Complexes d'Ag et In formés.....	73
II.2.2	Propriétés optiques : .....	74

II.2.3	Propriétés Structurales :	76
II.2.4	Sélection de taille :	76
II.3	Synthèse des QDs quaternaires AgInS <sub>2</sub> /ZnS@3-MPA	79
II.3.1	Propriétés structurales	79
II.3.1.1	Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)	79
II.3.1.2	Microscopie électronique à transmission (MET)	81
II.3.1.3	Microanalyse en dispersion d'énergie X (EDX)	82
II.3.1.4	Diffraction des rayons X (DRX)	83
II.3.1.5	Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	86
II.3.1.6	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	87
II.3.2	Propriétés optiques :	88
II.3.2.1	Diffusion du Zn	88
II.3.2.2	Effet du rapport molaire Ag/In	90
II.3.2.3	Evolution de l'énergie de gap E <sub>g</sub>	92
II.3.2.4	Stabilité des QDs	92
II.3.2.5	Durée de vie	94
II.3.3	Influence du pH	96
II.3.4	Effet de la concentration en zinc	97
II.3.5	Effet de la température	98
II.3.6	Sélection de taille	99

## **Chapitre III : Etude des propriétés structurales, optiques et magnétiques des Quantum Dots Quaternaires AIZS dopés en nickel Ni<sup>2+</sup> ou en cobalt Co<sup>2+</sup>**

<b>III. Introduction</b>	<b>111</b>
III.1 Synthèse des QDs quaternaires AIZS dopés	111
III.1.1 Réactifs utilisés	111
III.1.2 Protocole de synthèse	111
III.2 Etude des QDs quaternaires AgInS <sub>2</sub> /ZnS@3-MPA dopés en Ni <sup>2+</sup>	112
III.2.1 Propriétés optiques	112
III.2.1.1 Effet de la concentration en nickel	112
III.2.1.2 Formation de complexes Ni-3-MPA	115
III.2.1.3 Photo-excitation des QDs dopés Ni (2.5%) : AIZS	118
III.2.1.4 Photostabilité	119

III.2.1.5	Durée de vie.....	120
III.2.2	Propriétés structurales .....	122
III.2.2.1	Spectroscopie des photoélectrons X (XPS) .....	122
III.2.2.2	Microscopie électronique à transmission (MET) .....	124
III.2.2.3	Microanalyse en dispersion d'énergie X (EDX) .....	125
III.2.2.4	Diffraction des rayons X (DRX) .....	125
III.2.2.5	Diffusion dynamique de la lumière (DLS) .....	126
III.2.2.6	Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR).....	127
III.2.3	Propriétés magnétiques .....	128
III.3	QDs quaternaires AgInS <sub>2</sub> /ZnS@3-MPA dopés en Co <sup>2+</sup> .....	129
III.3.1	Propriétés optiques .....	129
III.3.1.1	Effet de la concentration en Cobalt .....	129
III.3.1.2	Formation du complexe :.....	132
III.3.1.3	Variation de la longueur d'onde d'excitation des QDs Co(2.5%):AIZS.....	135
III.3.1.4	Photostabilité .....	136
III.3.1.5	Durée de vie de photoluminescence .....	137
III.3.2	Propriétés structurales .....	139
III.3.2.1	Spectroscopie des photoélectrons X (XPS) .....	139
III.3.2.2	Microscopie électronique à transmission (MET) .....	141
III.3.2.3	Microanalyse en dispersion d'énergie X (EDX) .....	141
III.3.2.4	Diffraction des rayons X (DRX) .....	142
III.3.2.5	Diffusion dynamique de la lumière (DLS) .....	143
III.3.2.6	Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR) .....	144
III.3.3	Propriétés magnétiques : .....	145
III.3.3.1	Magnétisme .....	145
III.3.3.2	Résonance paramagnétique électronique RPE .....	147

## **Chapitre IV : Activité photocatalytique des nanocomposites ZnO/AIZS**

<b>IV. Introduction.....</b>	<b>154</b>
IV.1 Etude bibliographique sur la photocatalyse hétérogène .....	154
IV.1.1 Généralité sur la photocatalyse hétérogène .....	155
IV.1.1.1 Définition et principe de la photocatalyse .....	155
IV.1.1.2 Facteurs qui influent l'efficacité du photocatalyseur .....	158

IV.1.1.3 Différents photocatalyseurs .....	158
IV.1.2  Activité photocatalytique de ZnO .....	158
IV.1.2.1 Dans l’UV .....	158
IV.1.2.2 Dans le visible .....	159
IV.1.2.2.1 Par dopage.....	159
IV.1.2.2.2 Par création d’hétérojonction.....	159
IV.2  Etude sur les nanocomposites ZnO/AIZS .....	160
IV.2.1  Mode opératoire de la préparation de ZnO/AIZS .....	160
IV.2.2  Etude structurale des photocatalyseurs .....	161
IV.2.2.1 Diffraction des rayons X des QDs ZnO, AIZS et des nanocomposites ZnO/AIZS (1%, 2%, 5% et 10%).....	161
IV.2.2.2 Microscopie électronique en transmission des QDs ZnO et des nanocomposites ZnO/AIZS .....	162
IV.2.2.3 Microscopie MEB des QDs ZnO et des nanocomposites ZnO/AIZS .....	165
IV.2.3  Etude optique des photocatalyseurs .....	165
IV.3  Activité photocatalytique des ZnO/AIZS .....	167
IV.3.1  Le colorant Orange II .....	167
IV.3.2  Diagramme énergétique .....	168
IV.3.3  Protocole expérimentale .....	169
IV.3.4  Photodégradation de l’orange II.....	170
IV.3.4.1 Spectres de dégradation .....	170
IV.3.4.2 Cinétique de dégradation .....	171
IV.3.4.3 Photocourant.....	174
IV.3.5  Recyclage .....	175
IV.3.6  Mécanisme .....	178

## **Conclusion Générale**

### **Annexe : Techniques de Caractérisation**

1.    Diffraction des Rayons X (DRX).....	190
•    Principe .....	190
•    Appareillage.....	192
2.    Microscope Electronique à transmission (MET) : .....	192
•    Principe .....	192
•    Appareillage.....	193

3.	Spectrométrie de dispersion en énergie X (EDX) .....	194
•	Principe .....	194
•	Appareillage.....	194
4.	Diffusion dynamique de la lumière (DLS) .....	195
•	Principe .....	195
•	Appareillage.....	195
5.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(FTIR).....	195
•	Principe .....	195
•	Appareillage.....	196
6.	Spectroscopie UV-Visible.....	196
•	Principe .....	196
•	Appareillage.....	197
7.	Analyse thermogravimétrique :.....	198
•	Principe .....	198
•	Appareillage.....	198
8.	Spectroscopie de photoluminescence (PL) : .....	199
•	Principe .....	199
•	Appareillage.....	200
9.	Spectroscopie des photoélectrons X(XPS) :.....	200
•	Principe .....	200
•	Appareillage.....	201
10.	Magnétisme : .....	201
•	Principe .....	201
•	Appareillage.....	201
11.	Résonance paramagnétique électronique (RPE) .....	202
•	Principe .....	202
•	Appareillage.....	202

## Liste des figures

## Liste des tableaux

## Résumé

## Abstract



# **Liste des abréviations**

<b>0D</b>	Structures zéro dimensionnelles
<b>1D</b>	Structures unidimensionnelles
<b>2D</b>	Structures bidimensionnelles
<b>2-MPA</b>	Acide thiolactique (ou acide 2-mercaptopropionique)
<b>3D</b>	Structures tridimensionnelles
<b>3-MPA</b>	Acide 3-mercaptopropionique
<b>AGIS</b>	$\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$
<b>AGS</b>	$\text{AgGaS}_2$
<b>AIS</b>	$\text{AgInS}_2$
<b>AIZS</b>	$\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$
<b>Co:AIZS</b>	$\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ dopé en Co
<b>Ni:AIZS</b>	$\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ dopé en Ni
<b>AO7</b>	Acide orange 7 (ou Orange II)
<b>ATG</b>	Analyses thermogravimétriques
<b>BC</b>	Bande de conduction
<b>BV</b>	Bande de valence
<b>CAIS</b>	$\text{CuAgInS}_2$
<b>CIS</b>	$\text{CuInS}_2$
<b>CISe</b>	$\text{CuInSe}_2$
<b>D-A</b>	Donneur-Accepteur
<b>DDT</b>	Dodécane-thiol
<b>DLS</b>	Diffusion dynamique de la lumière
<b>DMSA</b>	Acide dimercaptosuccinique
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>e<sup>-</sup></b>	Electron
<b>EDX</b>	Microanalyse en dispersion d'énergie X
<b>E<sub>g</sub></b>	Energie de gap (ou bande interdite)
<b>EIS</b>	Analyse d'impédance électrochimique
<b>EROs</b>	Espèces réactives d'oxygène

<b>FT-IR</b>	Spectroscopie d'infrarouge à transformation de Fourier
<b>FWHM</b>	Full-Width at Half-Maximum
<b>GSH</b>	Glutathion
<b>h<sup>+</sup></b>	Trou
<b>Hc</b>	Champ coercitif
<b>HR-MET</b>	Microscope Electronique à Transmission Haute Résolution
<b>IR</b>	Infra-rouge
<b>LEDs</b>	diodes électroluminescentes
<b>MEB</b>	Microscope Electronique à Balayage
<b>MET</b>	Microscope Electronique à Transmission
<b>Mr</b>	Magnétisation rémanente
<b>NAC</b>	N-acétylcystéine
<b>NCs</b>	Nanocristaux
<b>NPs</b>	Nanoparticules
<b>OA</b>	Oléylamine
<b>PEI</b>	Poly(éthylénimine)
<b>PL</b>	Photoluminescence
<b>PMO</b>	Poly(maléiqueanhydride-alt-1-octadécène)
<b>POAs</b>	Procédés d'oxydation avancée
<b>QDs</b>	Quantum dots
<b>rGO</b>	Oxyde de graphène réduit
<b>RhB</b>	Rhodamine B
<b>RPE</b>	Résonance paramagnétique électronique
<b>RQ</b>	Rendement quantique
<b>SAED</b>	Clichés de diffraction des électrons
<b>SC</b>	Citrate de sodium
<b>TAA</b>	Thioacétamide
<b>TGA</b>	Acide thioglycolique
<b>TOP</b>	Trioctylphosphine

<b>TU</b>	Thiourée
<b>UV</b>	Rayons ultraviolets
<b>VSM</b>	Magnétométrie d'échantillon vibrant
<b>XPS</b>	Spectroscopie des photoélectrons X
<b>ZCIS</b>	CuInS <sub>2</sub> /ZnS
<b>ZnO/AIZS</b>	Hétérojonction ZnO/AIZS



# **Introduction Générale**

Les nanoparticules de semiconducteurs, également appelées quantum dots (QDs), possèdent des propriétés optiques remarquables dépendant de leurs tailles, de leur morphologie et de leur composition, ce qui les démarque profondément du même matériau à l'état massif. Les QDs sont d'un grand intérêt en recherche fondamentale ainsi que pour de nombreuses applications techniques (panneaux photovoltaïques, photocatalyse, imagerie, lasers, ...) et ont attiré énormément d'attention au cours des deux dernières décennies.

Les QDs binaires des groupes II–VI et IV–VI à base de Cd et Pb, tels que CdSe, CdTe et PbS, sont les semi-conducteurs les plus étudiés. Ils ont été au centre des activités de recherche en raison de leur absorption sur une large plage du spectre visible et de leur bande d'émission de fluorescence fine. Cependant, ces QDs contiennent des éléments toxiques. La forte toxicité du cadmium et du plomb génère un grand scepticisme quant aux futures applications de ces matériaux et ces derniers sont susceptibles de faire l'objet d'une interdiction dans de nombreux pays. De nombreux travaux sont consacrés au remplacement de ces QDs par des variants moins toxiques mais cela sans perte des propriétés exceptionnelles des QDs comme leur (photo)stabilité, leur monodispersité en taille et leurs rendements quantiques de fluorescence élevés.

De récents travaux ont montré que les QDs à base de Cd et de Pb pouvaient être remplacés avec succès par des semi-conducteurs du groupe III–V tels que InP, InAs et GaAs ou du groupe I–III–VI<sub>2</sub> représentés par CuInS<sub>2</sub>, AgInS<sub>2</sub> ainsi que par leurs dérivés séléniés. Les premiers travaux sur les QDs CuInS<sub>2</sub> et AgInS<sub>2</sub> ont ouvert la voie à une nouvelle génération des QDs ternaires à très fort potentiel dans de nombreuses applications comme la bio-imagerie, les diodes électroluminescentes, les dispositifs photovoltaïques et les lasers.

CuInS<sub>2</sub> (CIS), CuInSe<sub>2</sub> (CISE) et AgInS<sub>2</sub> (AIS) sont les semi-conducteurs de la famille des chalcopyrites les plus représentatifs. Tous ont des bandes interdites faibles leur permettant d'absorber dans le domaine du visible et jusqu'au proche IR, ce qui signifie que ce sont notamment des matériaux appropriés pour fabriquer des couches absorbantes de cellules solaires.

CuInS<sub>2</sub> est le matériau qui a le plus été étudié. Il a une bande interdite directe de 1,53 eV et une efficacité de conversion plus que 10%, ce qui signifie que les photons peuvent être facilement absorbés par ce matériau, ce qui améliore considérablement la probabilité de former un exciton. En réduisant la taille de CuInS<sub>2</sub> à l'échelle nanométrique, des propriétés optiques nouvelles ont pu être observées comme l'extension de la plage d'absorption et une émission de fluorescence modulable.

CuInSe<sub>2</sub>, en particulier à l'échelle nanométrique, attire actuellement beaucoup d'attention. Cependant, sa bande interdite plus étroite que celle de CuInS<sub>2</sub> (1,02 eV) rend plus difficile le réglage pour l'adaptation au spectre solaire. Par un contrôle de la taille des particules, l'efficacité de CuInSe<sub>2</sub> a été améliorée et il est actuellement considéré comme l'un des matériaux les plus prometteurs pour diverses applications comme les cellules photovoltaïques. Par ailleurs, en dopant CuInSe<sub>2</sub> par du gallium Ga<sup>3+</sup>, une efficacité de conversion lumineuse exceptionnelle d'environ 20,3% a été montrée, ce qui constitue la valeur la plus élevée à ce jour.

AgInS<sub>2</sub> est également un matériau à fort potentiel dans de nombreuses applications. Avec une énergie de bande interdite directe d'environ 1,9 eV, ce matériau est très prometteur pour la fabrication en couches absorbantes de dispositifs optiques en raison de son efficacité de conversion élevée. AgInS<sub>2</sub> a également montré un fort potentiel pour des applications photocatalytiques, des dispositifs optiques, des étiquettes biomoléculaires et des diodes électroluminescentes (LEDs).

Les QDs AgInS<sub>2</sub> sont susceptibles d'émettre sur toute la plage du visible et jusqu'au proche IR par variation de leur taille ou du rapport Ag/In mais les rendements quantiques de fluorescence sont généralement faibles en raison de la présence de défauts dans la maille cristalline qui génèrent des sites de recombinaison non radiatifs.

Pour améliorer leurs propriétés optiques, une coquille, généralement constitué du matériau ZnS ou plus rarement de Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, peut être déposée sur le cœur. Suite à l'introduction d'une coquille ZnS, les propriétés optiques des QDs AgInS<sub>2</sub>/ZnS (AIZS) sont nettement améliorées. Ce dépôt de ZnS à la surface des QDs AgInS<sub>2</sub> s'accompagne d'une diffusion des ions Zn<sup>2+</sup> dans le cœur et à une augmentation de la largeur de la bande interdite. Les QDs AIZS présentent des pics de fluorescence relativement symétriques, une photoluminescence dépendante de la taille et de la composition, des rendements quantiques élevés et une bonne résistance au photoblanchiment. À ce jour, le dopage est une des méthodes les plus courantes pour moduler l'émission de fluorescence. Le dopage des QDs AIZS n'a que très peu été étudié, en particulier par des cations de métaux de transition susceptibles de conférer aux QDs des propriétés magnétiques. A ce jour, les études sont limitées aux ions Cu<sup>2+</sup> ou Mn<sup>2+</sup>. Par dopage avec Cu<sup>2+</sup>, un déplacement vers le rouge de la bande d'émission de fluorescence est observé mais il s'accompagne d'une chute du rendement quantique. Le dépôt d'une coquille ZnS sur des QDs dopés Ag<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>InS<sub>2</sub> (CAIS) permet de récupérer une fluorescence relativement intense. Dans le cas de Mn<sup>2+</sup>, il a été montré que le dopage confère aux nanoparticules des propriétés ferromagnétiques et paramagnétiques et donc d'avoir un fort potentiel en imagerie bimodale.

Les QDs AIZS peuvent également jouer le rôle de photosensibilisateur lorsqu'ils sont associés à des semiconducteurs à large bande interdite tels que ZnO. Plusieurs études laissent notamment préjuger de l'impact positif de cette association dans des applications photocatalytiques. A ce jour, l'association entre ZnO et les QDs AIZS pour des études photocatalytiques sous irradiation visible n'a pas été décrite.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes tout d'abord intéressés à la synthèse des QDs AIZS en milieu aqueux et à l'étude de leurs propriétés optiques et structurales. Par la suite, des QDs AIZS dopés en nickel ou en cobalt ont été préparés. L'impact de ce dopage sur les propriétés optiques et magnétiques a été évalué. Enfin, les propriétés photocatalytiques de catalyseurs ZnO/AIZS ont été évaluées sous irradiation visible dans le cadre de la décontamination d'effluents aqueux.

Le mémoire est divisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est la partie bibliographique et comprend une description des QDs et leurs propriétés avant de s'intéresser plus précisément aux QDs AIS et AIZS ainsi qu'à leurs applications.
- Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse en milieu aqueux des QDs AIS et AIZS non dopés ainsi qu'à une étude complète de leurs propriétés structurales et optiques. Nous avons également effectué une sélection en taille et en composition des QDs AIS et AIZS en utilisant la technique de précipitation sélective.
- Le troisième chapitre décrit la préparation des QDs AIZS dopés ainsi que leurs propriétés optiques, structurales et magnétiques.
- Le quatrième chapitre décrit la préparation d'un photocatalyseur hétérostructuré associant des nanotiges de ZnO et des QDs AIZS ainsi que les performances de ce catalyseur pour la dégradation d'un colorant sous irradiation visible.
- Un chapitre annexe présente les principes de caractérisation et les appareillages utilisés dans le cadre de cette thèse.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale ainsi que par les perspectives de recherche sur les travaux réalisés.



# **Chapitre I : Etude Bibliographique**

## I. Introduction

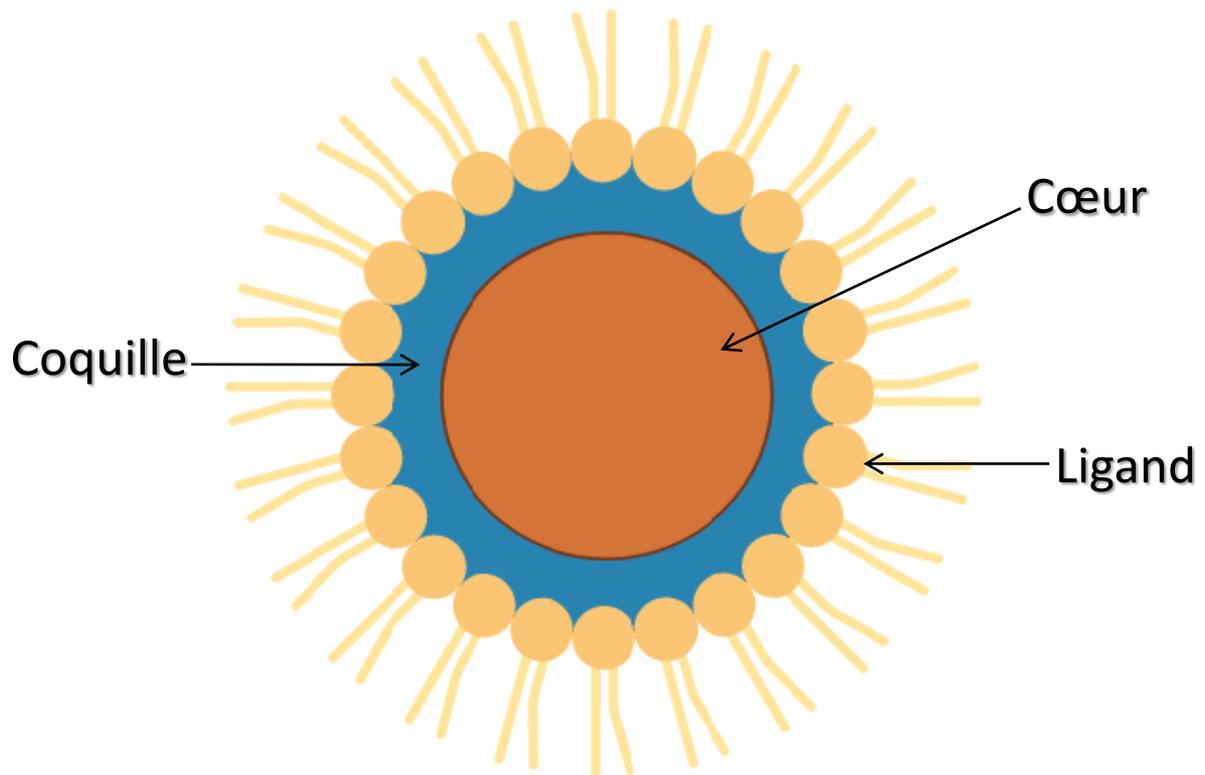
Dans cette étude bibliographique, nous commençons par définir les Quantum Dots (QDs) puis de décrire leurs propriétés structurales, électroniques et photophysiques très spécifiques. Nous abordons les différents types de structure, comme les matériaux cœur/coquille, puis présentons les différentes stratégies de synthèse des QDs. Nous mentionnons les applications possibles qui soulignent l'importance des études menées sur les QDs. Ensuite, nous intéressons à la synthèse et à la caractérisation des Quantum Dots de semi-conducteurs ternaires cœur (AgInS<sub>2</sub>) et cœur/coquille (AgInS<sub>2</sub>/ZnS) dopés ou non. Notre objectif est d'étudier l'influence des différents paramètres de synthèse sur l'amélioration des propriétés photophysiques de ces nanoparticules préparées.

### I.1 Généralité sur les quantum dots

#### I.1.1 Définition et structure des Quantum Dots

Les boîtes quantiques (Quantum Dots (QDs) en anglais) sont une classe particulière de nanoparticules fluorescentes ayant une taille comprise entre 1 et 10 nm. Il s'agit de nanocristaux de matériaux semi-conducteurs, dont l'émission est ajustable en fonction de leur taille et de leur composition, ce qui leur confère des propriétés électroniques, structurales, optiques et électroniques exceptionnelles qui dépendent de leur important rapport  $\frac{\text{surface}}{\text{volume}}$  lié au confinement quantique.

Les QDs de type cœur sont constitués d'un noyau inorganique de semi-conducteur recouvert d'une couche de molécules organiques, dont la fonction est de stabiliser les surfaces des nanoparticules et d'empêcher leur agrégation. Dans le cas des QDs de type cœur/coquille, la coquille recouvrant le cœur des nanoparticules rend les liaisons pendantes non actives et constitue une barrière entre le cœur et le milieu extérieur, ceci permet de protéger la nanoparticule et d'améliorer ses propriétés photophysiques (**Figure I.1**).

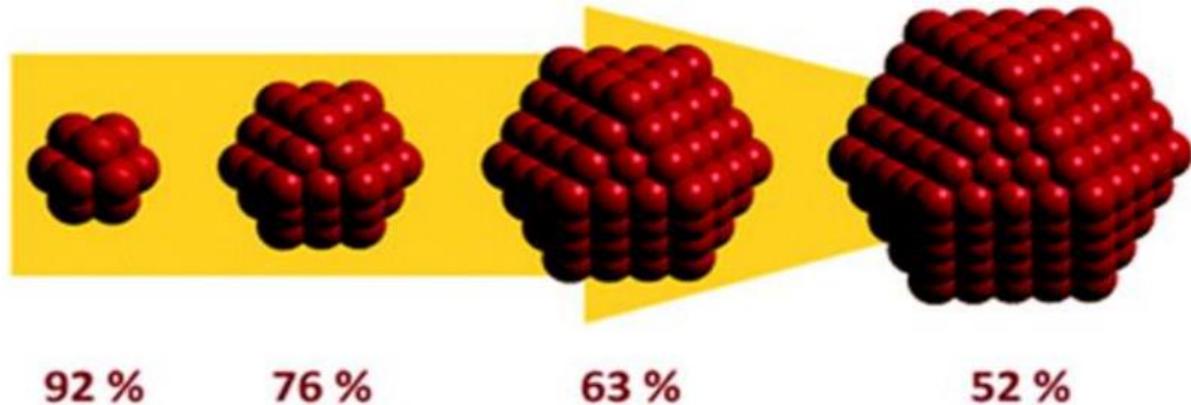


**Figure I.1.** Structure schématique d'un quantum dots de type cœur/coquille.

### I.1.2 Effet de surface

Dans le solide massif, les propriétés dépendent principalement des atomes localisés dans le volume du cristal. Par contre, un nanocrystal possède une très grande proportion d'atomes en surface qui conditionnent les propriétés électroniques et optiques du matériau. Le nombre d'atomes par nanoparticule peut varier de quelques centaines à des dizaines de milliers d'atomes et dépend de la taille de la nanoparticule. La diminution de la taille du nanomatériau entraîne une augmentation du nombre d'atomes de surface (**Figure I.2**). Par exemple, des nanoparticules avec des tailles de 30, 10 et 3 nm auront respectivement 5, 20 et 50% de leurs atomes en surface. Par conséquent, les particules les plus petites auront une plus grande surface par unité de masse comparée au matériau massif [1].

## Effet du rapport surface sur volume



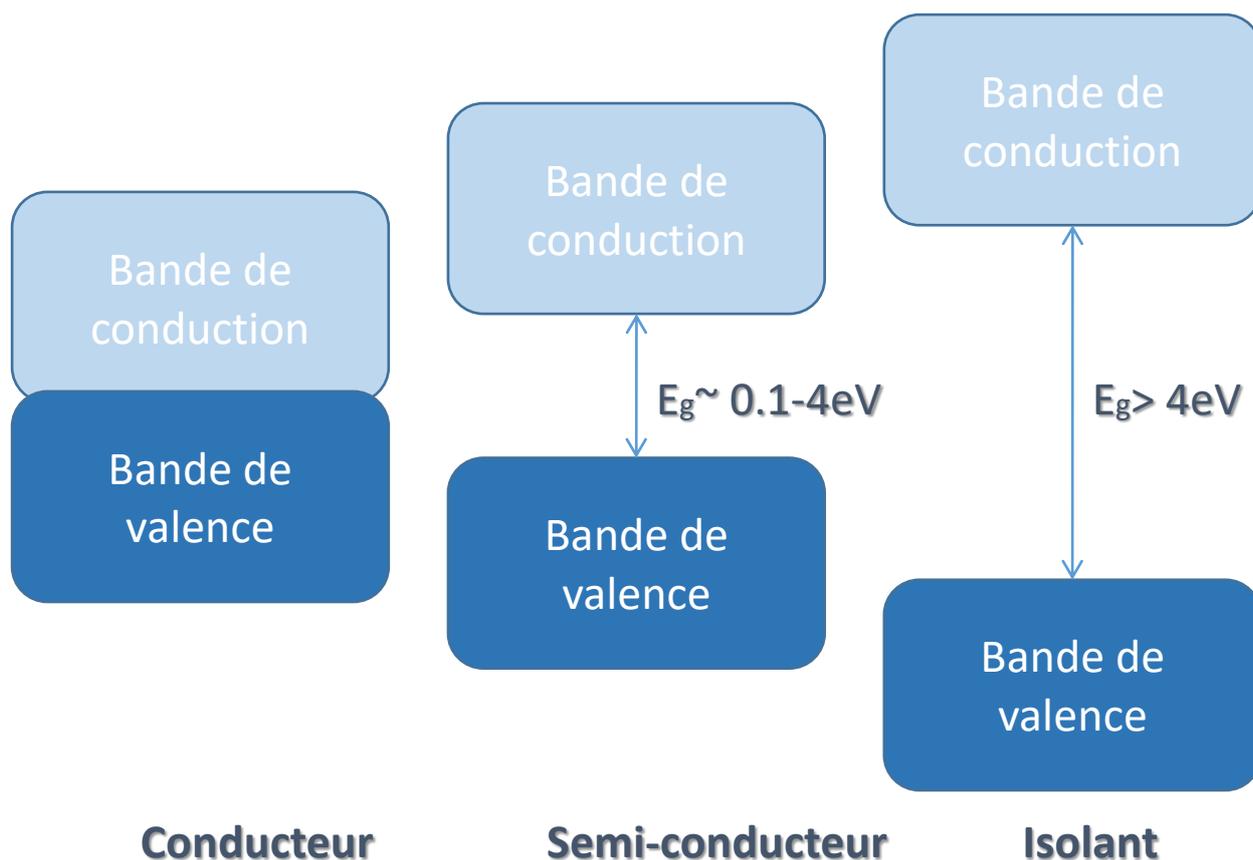
**Figure I.2.** Pourcentage d'atomes de surface en fonction de la taille.

### I.1.3 Structure électronique (confinement quantique)

Lors de la réduction de la taille des matériaux à l'échelle nanométrique, les effets quantiques commencent à dominer. Ces effets peuvent modifier les propriétés mécaniques, optiques et électroniques. Un exemple de ce phénomène est illustré par la variation de la bande interdite du semi-conducteur sous forme de QDs par rapport au massif. Un contrôle de la longueur d'onde d'émission est possible en variant la taille des QDs.

Les semi-conducteurs ont une conductivité électrique intermédiaire entre celle des isolants (par exemple les verres) et les conducteurs (par exemple les métaux). Contrairement aux conducteurs dont les bandes de valence et de conduction se chevauchent, les semi-conducteurs ont une bande interdite intrinsèque appelée en anglais « gap ». Généralement, l'énergie de gap  $E_g$  est comprise entre 0,1 eV et 4 eV ; les électrons peuvent être excités de la bande de valence vers la bande de conduction énergétiquement supérieure en absorbant soit un phonon (chaleur) ou un photon (lumière). Cependant, si la bande interdite est très grande ( $> 4-5$  eV), l'excitation des électrons vers la bande de conduction devient difficile et ces matériaux sont dits isolants (**Figure I.3**)

Pour qu'un photon excite un électron, il doit avoir une énergie minimale,  $h\nu$ , égale à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur, dans ce cas le photon est absorbé. Un photon dont l'énergie est inférieure à la bande interdite ne peut pas être absorbé par le semi-conducteur.



**Figure I.3.** Représentation schématique des bandes d'énergie pour les différents types de matériaux.

#### I.1.4 Relation entre la taille des QDs et l'énergie de gap

Dans les semi-conducteurs à l'état massif, les bandes sont formées par l'hybridation des niveaux d'énergie adjacents d'un très grand nombre d'atomes et de molécules. Cependant, lorsque la taille des particules atteint l'échelle nanométrique et que la quantité d'atomes diminue considérablement, le nombre de niveaux d'énergie se chevauchant diminue, entraînant une augmentation de la largeur de la bande. Comme les QDs sont de taille très petite (quelques nm), leur énergie de gap augmente par rapport à leur homologue à l'état massif.

Les points quantiques (quantum dots) sont considérés comme des matériaux de dimension zéro et ont donc des propriétés optiques fortement dépendantes de la taille du nanocristal, en raison de l'apparition de niveaux d'énergie discrets dans les bandes de valence et de conduction. Comme le montre la **Figure I.4**, il existe une relation entre la taille et la luminescence de ces semi-conducteurs. En effet, une diminution de la taille des particules fait déplacer l'émission vers les longueurs d'onde plus courtes du spectre électromagnétique. Lorsque le diamètre

diminue suffisamment pour se rapprocher du rayon de Bohr de l'exciton, des effets de confinement quantique peuvent être observés et c'est la source des propriétés optiques uniques de cette famille de matériaux. En conséquence, l'énergie de la bande interdite  $E_g$  de la nanoparticule dépend de sa taille (**Figure I.4**). En première approximation et dans l'hypothèse de nanocristaux (NCs) sphériques, le gap  $E_g$  d'un NC de rayon  $r$  est donné par l'équation (I) [3] :

$$E_g = E_g^{\text{massif}} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.786e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{1}{r} \quad \text{Equation (I)}$$

avec :

- $E_g$  le gap électronique d'un nanocristal sphérique de rayon  $r$
- $E_g^{\text{massif}}$  le gap du matériau massif
- $\hbar$  la constante de Planck réduite ;  $\hbar = 1.0546 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
- $m_e^*$  et  $m_h^*$  les masses effectives de l'électron et du trou
- $m_e$  la masse de l'électron ;  $m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$
- $\epsilon_r$  la permittivité diélectrique du matériau
- $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide ;  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$

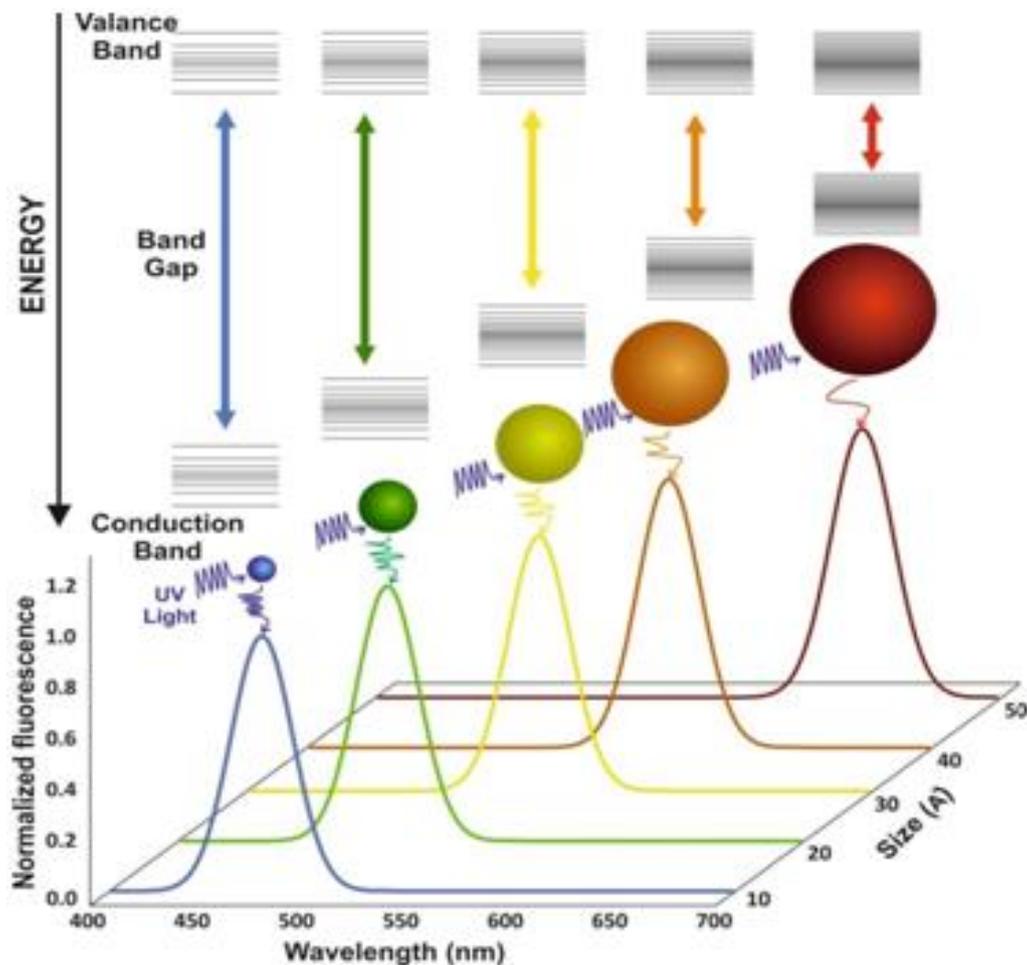
Le rayon de Bohr ( $r_B$ ) est exprimé par l'équation (II) suivante :

$$r_B = 0.053 \epsilon_r m_e \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad \text{Equation (II)}$$

Par conséquent, l'énergie de gap dépend du rayon de Bohr  $r_B$  selon l'équation (III) :

$$E_g = E_g^{\text{massif}} + \frac{2.6}{r \epsilon_r} \left( 2.74 \frac{r_B}{r} - 1 \right) \quad \text{Equation (III)}$$

Pour cette raison, les nanocristaux semi-conducteurs présentent des propriétés optiques fortement dépendantes de la taille. La bande d'énergie interdite augmente lorsque la taille du NC diminue et l'énergie de l'émission est plus élevée.



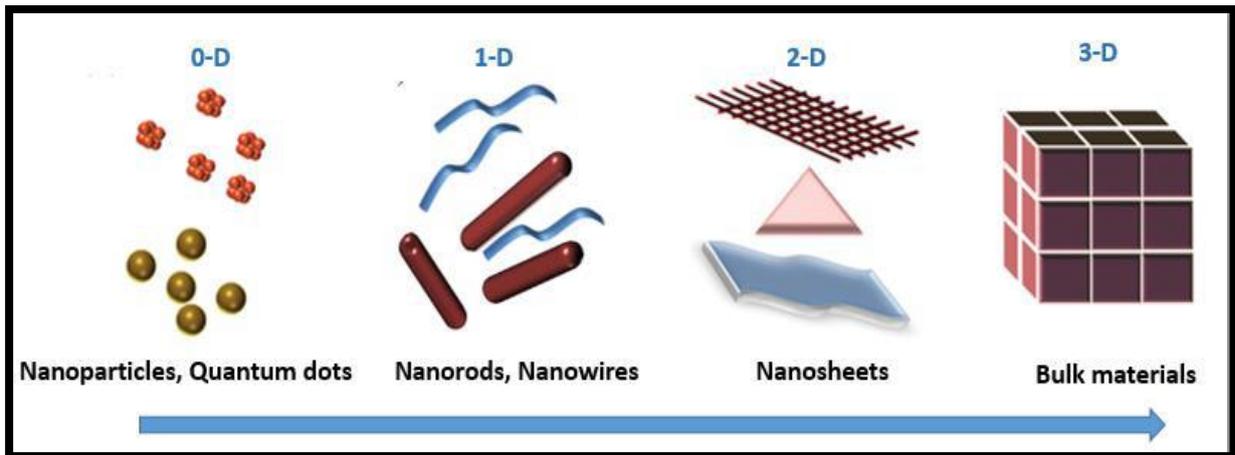
**Figure I.4.** Variation de la bande d'énergie et de l'émission de QDs en fonction de la taille [4].

### I.1.5 Classification des semi-conducteurs en fonction de leurs dimensions

Les nanomatériaux présentent, au moins, une de leurs dimensions dans la gamme de 1 à 100 nm (**Figure I.5**). Ils peuvent être classés comme suit :

- (1) zéro dimensionnels (0-D) : toutes les dimensions sont confinées à l'échelle nanométrique, tels que les QDs ;
- (2) unidimensionnel (1-D) : deux dimensions de moins de 100 nm et aucun confinement le long de la troisième dimension, comme les nanotiges et les nanofils ;
- (3) bidimensionnel (2-D) : deux dimensions sont hors du confinement et une seule dimension est à l'échelle nanométrique telles que les nanofilms et les nanofeuilles ;

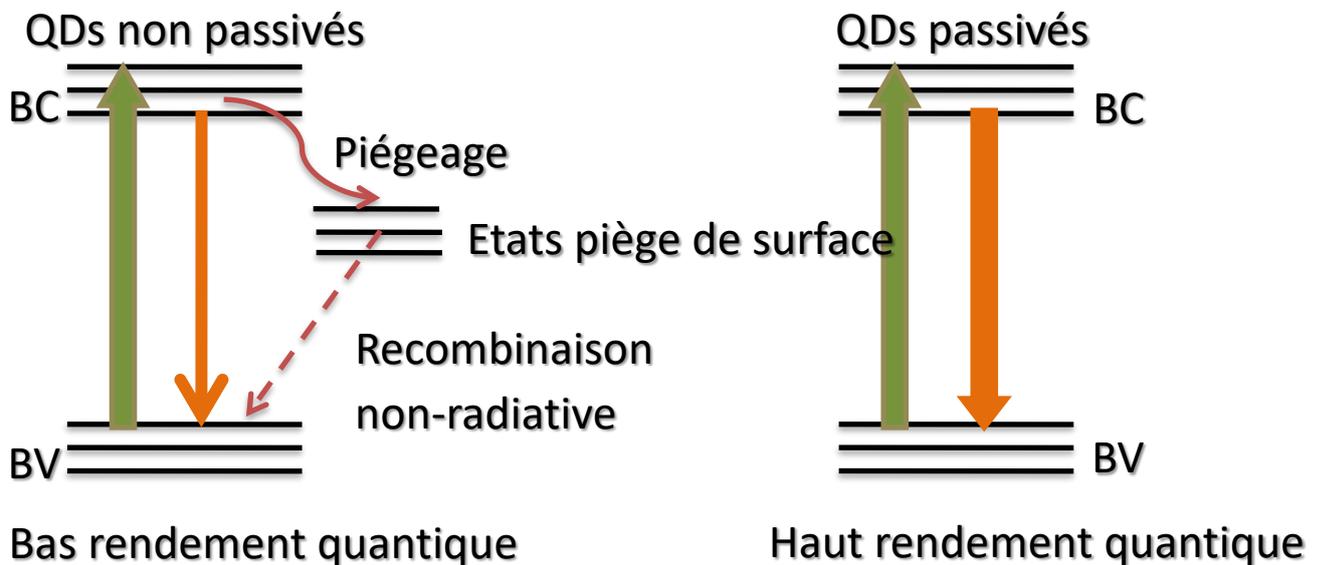
(4) tridimensionnel (3-D) : ce sont des matériaux massifs.



**Figure I.5.** Représentation schématique des possibilités de confinement dans un semi-conducteur [5].

#### I.1.6 Passivation

En raison de la petite taille des QDs, le rapport surface/volume des QDs est élevé. Les défauts de surface agissent comme des « pièges » et peuvent considérablement influencer les propriétés optoélectroniques. Ces défauts sont le plus souvent des centres de recombinaison non radiatifs et peuvent entraîner une réduction du rendement quantique de fluorescence (**Figure I.6**).



**Figure I.6.** La passivation réduit la recombinaison non radiative et améliore le rendement quantique de PL.

La passivation des nanoparticules (fonctionnalisation de la surface) est le moyen le plus utilisé pour obtenir des QDs plus stables. Cette modification peut être réalisée soit par ajout de molécules tensioactives soit en introduisant une coquille d'un autre matériau qui enrobe le cœur. C'est une méthode bien établie pour réduire les défauts de surface.

Ces derniers se comportent comme des « pièges » pour les porteurs de charge ( $e^-$ ,  $h^+$ ) qui peuvent former des centres de recombinaisons non radiatives qui réduisent le rendement quantique de fluorescence (RQ).

En effet, la forte réactivité de la surface permet aux nanoparticules dispersées de s'associer les unes aux autres pour former des agrégats de tailles de plus en plus grandes.

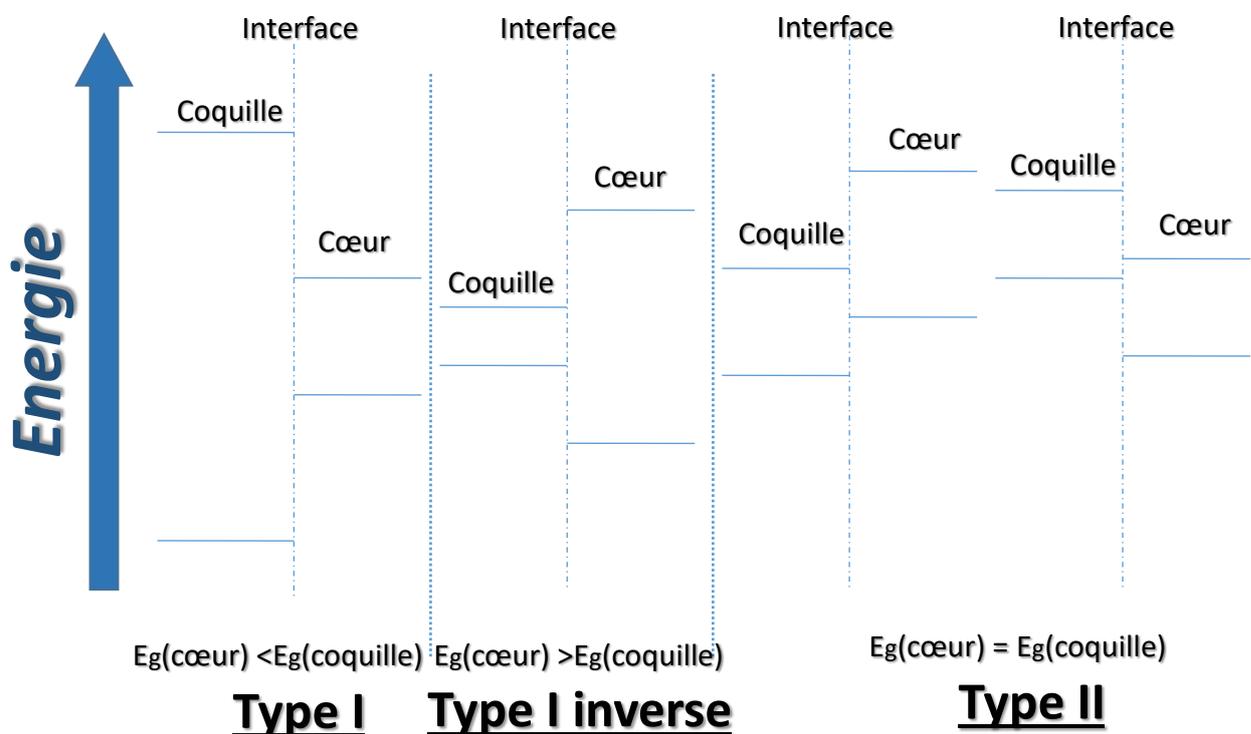
Par exemple, Jung et al. ont étudié le rôle de la passivation de la surface sur les propriétés photophysiques des nanoparticules semi-conductrices de taille comprise entre 1 et 20 nm. Le grand rapport surface /volume conditionne les états de surface qui sont susceptibles de piéger des électrons et / ou des trous, et induire une recombinaison non radiative de ces porteurs de charge. Il en résulte une diminution du rendement de luminescence et de capacité photovoltaïque. Les auteurs ont montré que le recours à la passivation de la surface des nanoparticules semi-conductrices s'est avéré important pour améliorer à la fois l'efficacité lumineuse et photovoltaïque. [82]

#### 1.1.7 Différents types de QDs cœur/coquille

Les QDs de type cœur présentent généralement de mauvais rendements quantiques de fluorescence et ne sont pas très photostables. En raison de leur petite taille des QDs, les défauts de surface sont prépondérants et favorisent des voies de décomposition non radiatives pour les porteurs de charge électron-trou. La protection de ces QDs est nécessaire pour éliminer les défauts de surface. Le revêtement de surface des QDs par une coquille ayant une bande interdite plus large est un moyen approprié pour améliorer les propriétés optiques ainsi que la stabilité. Le matériau de la coquille possède généralement une structure cristalline et des paramètres du réseau proche de ceux du cœur pour faciliter la croissance de type épitaxial sur la coquille.

On distingue trois types de système cœur/coquille selon les positions des bandes de valence et de conduction des matériaux cœur et coquille. Les systèmes cœur/coquille peuvent être de type I, de type II ou de type I inverse en référence à l'alignement des bandes et de conduction de leurs matériaux constitutifs, comme illustré à la **figure I.7**.

- (i) Type I, la bande de conduction du cœur est plus faible en énergie que celle de la coquille tandis que la bande de valence du cœur est d'énergie plus élevée que celle de la coquille. Par conséquent, les trous et les électrons sont confinés dans le cœur. Le revêtement de cœurs avec des matériaux à large bande interdite est généralement utilisé pour réduire les recombinaisons non radiatives et pour améliorer le rendement quantique de fluorescence et la stabilité chimique (CdSe/ZnS, InP/ZnS, CIS/ZnS, AIS/ZnS)
- (ii) Type I inverse, le matériau de la coquille possède un gap plus petit que le matériau du cœur, et la bande de conduction de la coquille a une énergie plus basse que celle du cœur alors que la bande de valence a une énergie plus élevée que celle du cœur. (CdS/CdSe et ZnSe/CdSe).
- (iii) Type II, On distingue deux cas : (a) les bandes de valence et de conduction du cœur sont plus basses en énergie que celles de la coquille, soit le cas de figure inverse. Contrairement aux QDs de type I, l'un des électrons ou des trous est principalement confiné dans le cœur tandis que l'autre est confiné dans la coquille. (CdTe/CdSe et ZnTe/CdTe).



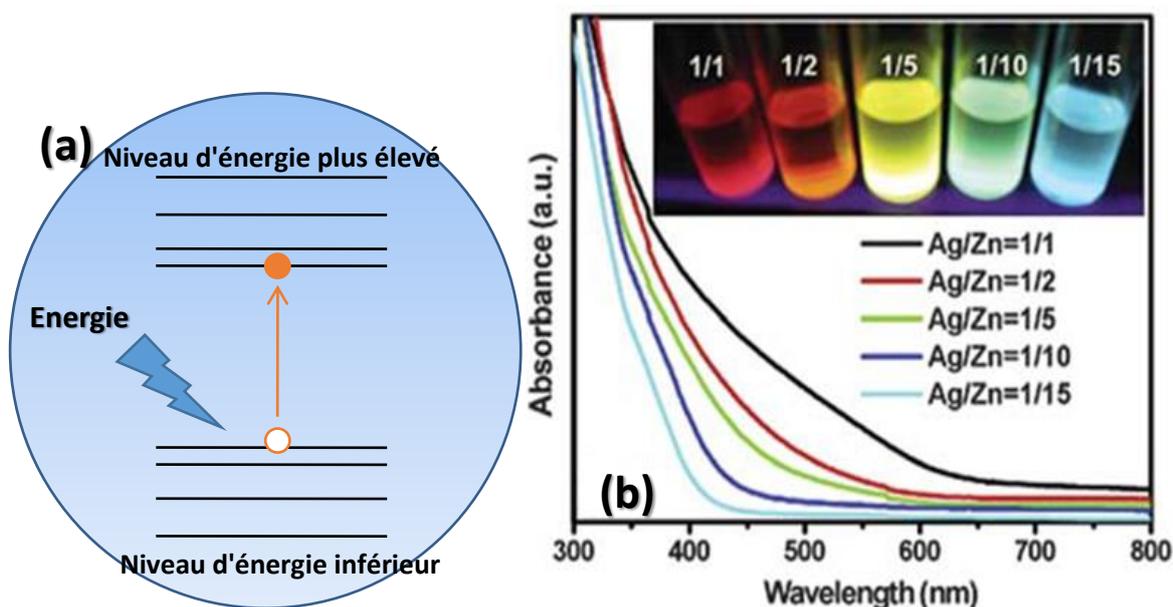
**Figure I.7.** Alignements des bandes de conduction et de valence dans les systèmes cœur/coquille de type I, I inversé et de type II.

### I.1.8 Propriétés optiques

Les QDs se caractérisent par leurs propriétés optiques (photoluminescence et UV-visible) qui dépendent de la morphologie et de la taille par effet de confinement quantique. Ces propriétés sont exploitées dans divers secteurs technologiques.

#### I.1.8.1 Absorption UV-visible

Après excitation des QDs par une énergie supérieure ou égale à l'énergie de gap, un photon est absorbé et un spectre d'absorption peut être enregistré (**Figure I.8a**). Lorsque le semi-conducteur possède un diamètre plus petit que son rayon de Bohr (généralement quelques nanomètres), les électrons et les trous sont confinés et les niveaux d'énergie s'élargissent avec des valeurs qui dépendent directement de la taille des nanocristaux. Ainsi, le seuil d'absorption des QDs se déplace vers les grandes longueurs d'ondes lorsque la taille des particules augmente (décalage vers le rouge). La forme et la largeur de ce signal dépendent de la distribution en tailles des nanoparticules alors que la position dépend du gap et du diamètre moyen des QDs ainsi que de la nature du matériau. (**Figure I.8b**)

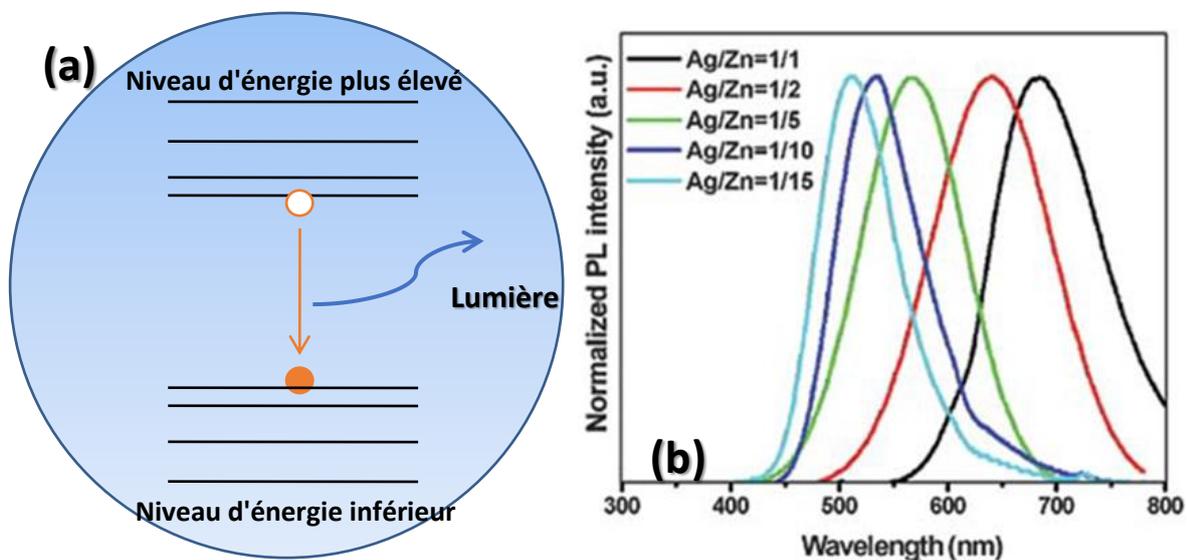


**Figure I.8.** (a) Représentation schématique de l'absorption d'un photon et (b) spectres d'absorption de QDs Ag-Zn-In-S préparés avec différents rapports molaire Ag/Zn [6].

### 1.1.8.2 Fluorescence

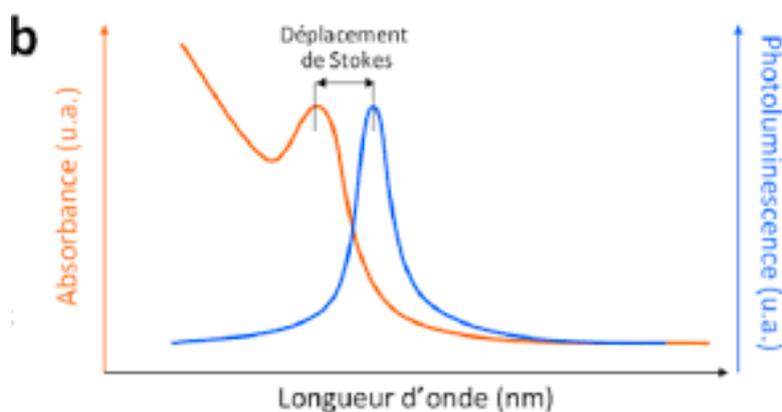
La fluorescence est l'émission de photons après excitation par une lumière (**Figure I.9**). Lorsqu'un électron est excité de la bande de valence vers la bande de conduction, il laisse derrière lui un trou qui peut être traité comme une particule positive. Lorsque le matériau reviendra à son état fondamental, le trou et l'électron se recombineront en émettant un photon avec une énergie au plus égale à celle de la bande interdite.

Généralement, la longueur d'onde d'émission dépend de la taille de la particule (émission décalée vers le rouge avec la taille). L'intensité de fluorescence dépend de la longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{ex}$ .



**Figure 9.**(a) Représentation schématique de l'émission et (b) spectres d'émission normalisés de QDs Ag–Zn–In–S avec différents rapports molaire Ag/Zn [6].

La bande de photoluminescence est déplacée vers des énergies plus faibles par rapport au pic excitonique d'absorption. Ce décalage est appelé le déplacement de Stokes (**Figure I.10**).



**Figure I.10.** Déplacement de Stokes [x].

### I.1.8.3 Rendement quantique

La propriété la plus étudiée et exploitée des QDs est celle de fluorescence. Le rendement quantique (RQ) de fluorescence est d'une importance majeure car il s'agit d'une caractéristique physique d'une substance/particule. Il est souvent défini comme le rapport du nombre de photons émis par le nombre de photons absorbés et permet donc de quantifier l'émission de fluorescence.

La valeur du RQ est liée aux défauts de surface, à la dispersion de taille, à la présence ou non d'une coquille et à la nature des ligands. Plus les QDs présentent de défauts, une mauvaise stabilisation par les ligands, plus le rendement quantique de fluorescence sera faible.

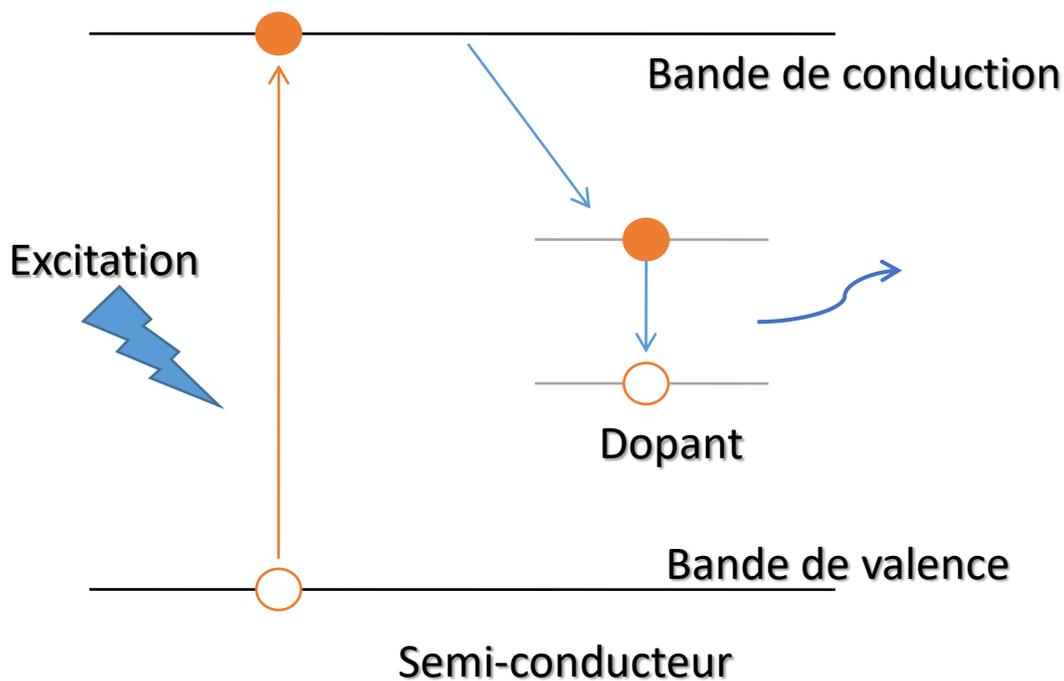
Les valeurs de rendement quantique de fluorescence varient entre 0 et 1. Plus les valeurs de rendement quantique de fluorescence sont élevées, plus le fluorophore est brillant et l'intensité du signal de fluorescence est forte. Ce rendement quantique de l'échantillon  $RQ_{éch}$  est calculé par rapport à celui d'un composé de référence de  $RQ_{réf}$  connu (généralement la référence est un colorant organique) et à partir des spectres d'absorption et d'émission comme suit :

$$RQ_{éch} = RQ_{réf} * \frac{F_{éch}}{F_{réf}} * \frac{A_{réf}}{A_{éch}} * \left(\frac{n_{éch}}{n_{réf}}\right)^2$$

où F, A et n sont respectivement l'aire du pic d'émission, l'absorbance mesurée à la longueur d'onde d'excitation et n l'indice de réfraction du solvant.

#### 1.1.8.4 Dopage des QDs

Le dopage des semi-conducteurs par des impuretés permet de nombreuses applications technologiques en microélectronique et optoélectronique. L'insertion d'une faible quantité d'un élément étranger (le dopant) au réseau des QDs entraîne notamment des changements dans les spectres d'absorption et de fluorescence. Ces modifications sont relatives à la position et/ou à l'intensité de la bande d'émission puisqu'elles sont dépendantes de la nature et de la concentration en dopant. Ce dernier est considéré comme impureté ajoutée qui agit comme un centre de luminescence. Un niveau énergétique intermédiaire entre la bande de valence et la bande de conduction du semi-conducteur va être créé et la largeur de la bande interdite sera modifiée (**Figure I.11**). Le dopage permet de déplacer l'émission de fluorescence vers des énergies plus faibles mais également de générer de propriétés physiques, par exemple du magnétisme. Les dopants les plus utilisés pour les QDs sont des cations de métaux de transition tels que  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^+$  ou  $Ag^+$ .



**Figure I.11.** Mécanisme de l'émission de Fluorescence d'un semi-conducteur dopé.

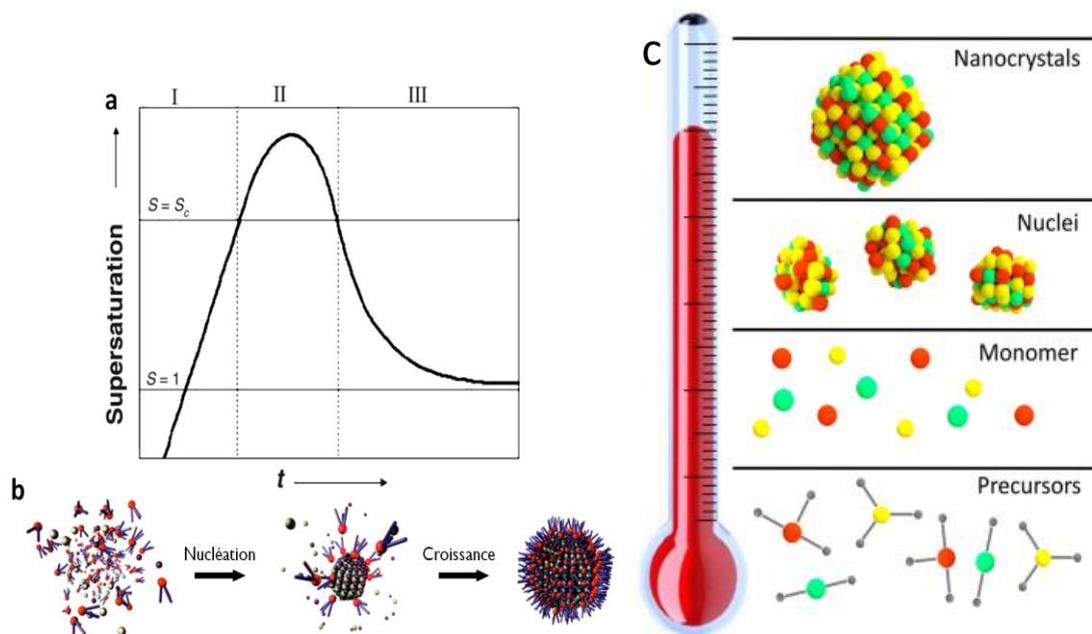
#### 1.1.9 Synthèse des QDs

Lors de la synthèse des QDs, plusieurs paramètres jouent un rôle important pour ajuster la taille et la composition telles que la température [7], le temps de réaction (**Figure I.12**) [8], la

température et la vitesse d'injection, la réactivité et le rapport stœchiométrique des précurseurs, le solvant utilisé, la nature du ligand et le pH si la réaction est réalisée en phase aqueuse.

D'une façon générale, les précurseurs sont initialement mélangés dans le solvant contenant le ligand organique. La synthèse des nanocristaux se déroule suivant deux processus : la nucléation et la croissance. Après la montée en température, les précurseurs en solution forment des espèces nommés monomères. La formation des QDs se réalise selon trois étapes qui sont illustrés sur la **Figure I.12c**.

- (I) Une augmentation rapide de la concentration de monomères en solution et, par conséquent, formation des germes jusqu'à ce que la sursaturation critique soit atteinte,
- (II) Au cours de la nucléation, il y a une forte réduction de la concentration en monomères, ce qui empêche la formation de nouveaux noyaux et facilite donc la monodispersité. La nucléation joue un rôle important dans le contrôle de la taille du nanomatériau final.
- (III) Après la nucléation, la croissance a lieu. Elle dépend de deux paramètres : les réactions de surface et la diffusion des monomères à la surface. Durant cette étape, les nucléis se développeront sous forme de nanocristaux de taille de plus en plus grande jusqu'à ce qu'un état d'équilibre soit atteint.



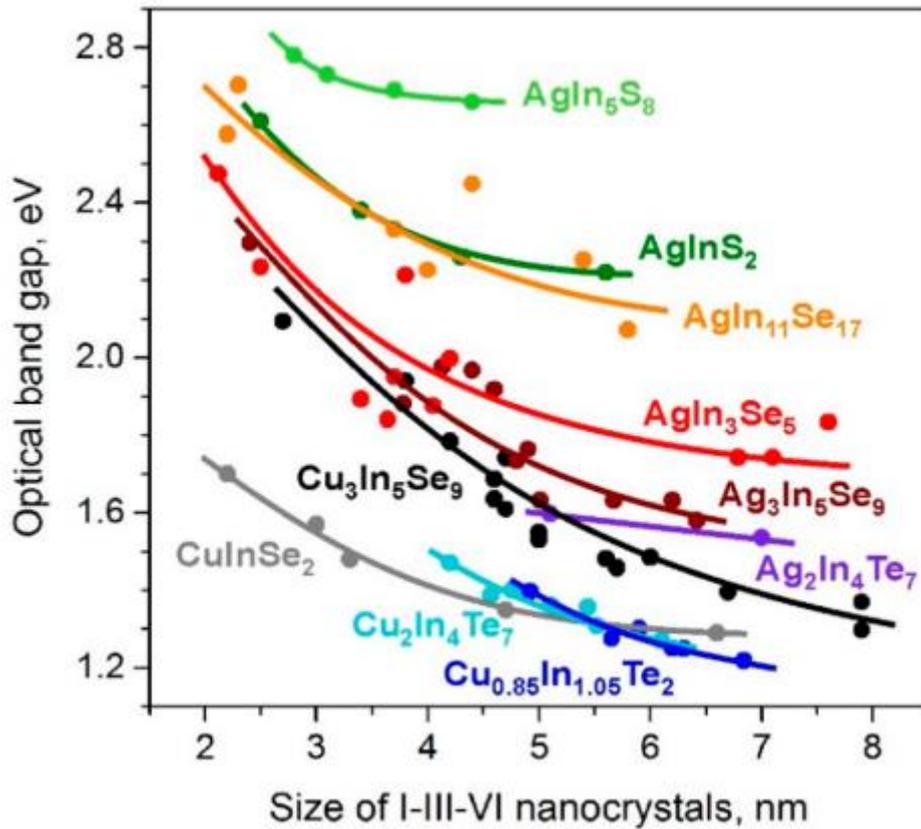
**Figure I.12.** Les différentes étapes de la synthèse de QDs : nucléation homogène par l'injection rapide des précurseurs suivie de la croissance des germes.

## 1.2 Nanocristaux de semi-conducteurs cœurs AgInS<sub>2</sub> et cœur/coquille AgInS<sub>2</sub>/ZnS

Les nanocristaux colloïdaux de semi-conducteurs font l'objet de développements importants et suscitent chaque jour un intérêt croissant. Leurs propriétés d'absorption UV-visible et de fluorescence exceptionnelle font de ces nanoparticules des outils dans de nombreuses applications.

Les QDs les plus utilisés à l'heure actuelle sont binaires comme ceux du groupe II-VI où l'on retrouve notamment CdSe, CdS, CdTe et ceux du groupe IV-VI comme PbS et PbSe. Malheureusement, la toxicité des QDs à base du Cd et du Pb limite leurs applications, notamment dans le domaine biologique. Plus récemment, les QDs ternaires comme ceux du groupe I-III-VI<sub>2</sub> ont émergé et ils sont considérés comme une alternative aux QDs II-VI traditionnels en raison de leur faible toxicité. À nos jours, les semi-conducteurs CuInS<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub> et AgInS<sub>2</sub> sont trois des principaux QDs ternaires étudiés [9-15].

Les QDs du type I-III-VI<sub>2</sub>, appelés composés chalcopyrites, sont composés d'éléments du groupe I (Cu, Ag), du groupe III (Al, Ga, In, Tl) et du groupe VI (S, Se, Te). Récemment, de nombreux articles ont été publiés sur les QDs à cœur AgInS<sub>2</sub> (AIS) et cœur/coquille AgInS<sub>2</sub>/ZnS (AIZS) et concernent notamment l'étude de leurs propriétés dépendantes de la taille et la composition (**Figure I.13**), leur synthèse et leurs domaines d'application potentielle dans les domaines biologiques, les diodes électroluminescentes (LED), les lasers, les cellules solaires et les photocatalyseurs [16, 17, 18, 19, 20, 21].



**Figure I.13.** Relation entre la valeur de la bande interdite pour des compositions sélectionnées de nanocristaux I-III-VI et leur taille. [22]

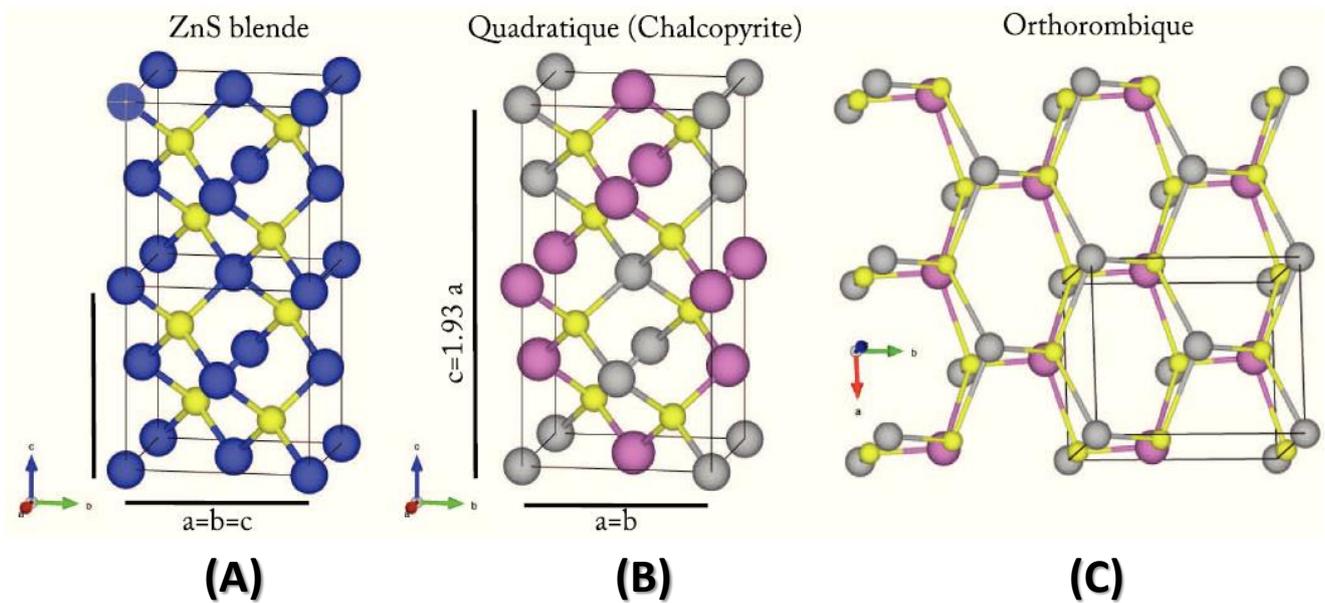
Les QDs AgInS<sub>2</sub> possèdent de nombreux avantages par rapport aux QDs binaires. On peut notamment citer :

- une bande interdite accordable couvrant une large gamme de longueurs d'onde allant de l'infrarouge proche à l'UV,
- un coefficient d'absorption optique élevé dans le visible et le proche IR,
- une faible toxicité,
- un fort décalage de Stokes plus importants,
- une durée de vie de la photoluminescence ainsi qu'une photostabilité très élevées.

### I.2.1 Propriétés structurales de AgInS<sub>2</sub> et de AgInS<sub>2</sub>/ZnS

AgInS<sub>2</sub> (AIS) est un matériau à bande interdite directe variant de 1,87 à 2,03 eV selon sa structure cristalline qui permet une émission de photoluminescence du visible au proche infrarouge et qui est dépendante du rapport molaire Ag/In [23].

AgInS<sub>2</sub> peut exister sous deux formes cristallines, chalcopyrite et orthorhombique. La phase chalcopyrite (avec une structure quadratique) (**Figure I.14B**) est thermodynamiquement stable en dessous de 620°C [24,25], tandis que la phase orthorhombique (**Figure I.14C**) est plus stable à des températures supérieures à 620°C. Les QDs AgInS<sub>2</sub> sont principalement formés dans la phase chalcopyrite qui possède une bande interdite directe de 1,87 eV (663 nm) et un coefficient d'absorption élevé. Cependant, la phase orthorhombique est souvent obtenue en tant que phase métastable lors de synthèses en solution et cela même à basse température (<300°C). [26-28]. Ce phénomène est lié aux très faibles dimensions des QDs.



**Figure I.14.** Représentation schématique de la structure cristallographique de AgInS<sub>2</sub> de structure chalcopyrite et orthorhombique ainsi que de ZnS cubique blende. (Légende : jaune : S, bleu : Zn, gris : Ag, rose : In).

Les QDs AgInS<sub>2</sub> peuvent être recouverts par une coquille ZnS qui améliore les propriétés photophysiques. AgInS<sub>2</sub> et ZnS blende sont deux semi-conducteurs à gap direct et les nanocristaux AgInS<sub>2</sub>/ZnS seront du même type. La **figure I.14A** représente la structure cristallographique de ZnS cubique blende. Les QDs ZnS sont du types II-VI et possèdent une large bande interdite  $E_g$  égale à 3.6 eV.

L'ajout de la coquille ZnS s'accompagne de la diffusion d'ions Zn<sup>2+</sup> dans le cœur AIS suivie d'un processus d'échange partiel de cations conduisant à un alliage et donc à des QDs quaternaires (AgInS<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnS)<sub>1-x</sub> [29–32]. Lors de la diffusion de Zn<sup>2+</sup> dans la structure AIS, le remplacement de l'argent et l'indium par le zinc provoque un changement de structure vers

celle de cubique blende de ZnS. Les paramètres de mailles des deux structures sont assez proches ( $a = b = 5,8 \text{ \AA}$  et  $c = 1,93 \text{ \AA}$  dans  $\text{AgInS}_2$  et  $a = b = c = 5,42 \text{ \AA}$  dans ZnS).

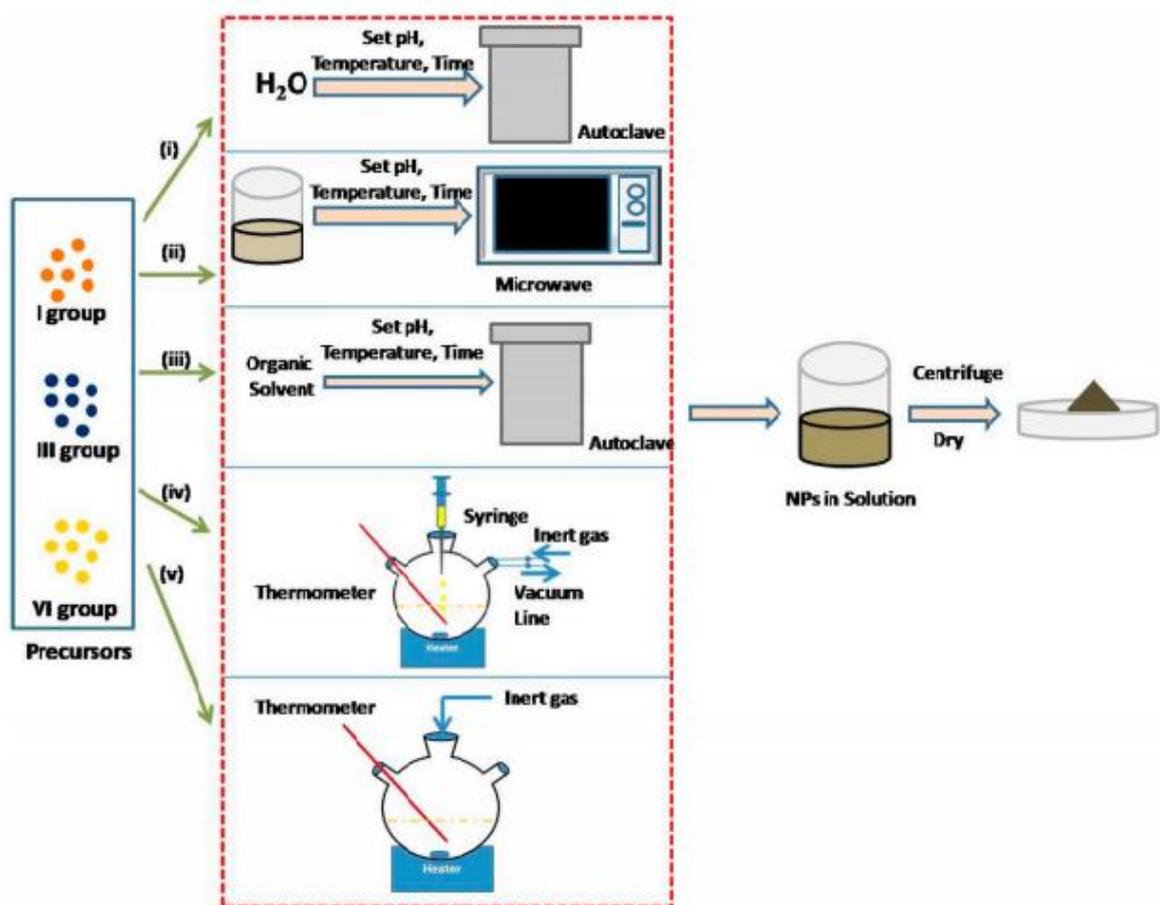
### 1.2.2 Propriétés optiques

Les QDs cœur présentent le plus souvent un faible rendement quantique en raison d'une concentration élevée en défauts de surface. Par ailleurs, des défauts intra-bande interdite sont présents tels que des lacunes et des interstitiels de soufre et d'argent (voir ci-dessous). Pour améliorer la photoluminescence et la stabilité des cœurs  $\text{AgInS}_2$ , l'ajout d'une coquille ZnS est une technique classique permettant d'augmenter leurs performances. La composition graduée des QDs AIZS diminue l'inadéquation entre les réseaux du cœur AIS et de la coquille ZnS et favorise ainsi la production de nanocristaux présentant des rendements quantiques de PL élevés [33].

Un décalage vers des énergies plus élevées des spectres d'émission PL est observé pendant l'inter-diffusion cationique en raison de l'énergie de bande interdite plus élevée de ZnS par rapport aux cœurs AIS. Les QDs AIS et AIZS présentent une émission de PL large attribuée à la recombinaison de paires donneur-accepteur (D-A) dans laquelle les électrons et les trous photo-générés sont piégés dans des niveaux donneurs profonds (lacunes de soufre  $V_S$  et atomes interstitiels d'argent  $\text{Ag}_{\text{int}}$ ) et les niveaux accepteurs (lacunes d'argent  $V_{\text{Ag}}$  et atomes de soufre interstitiels  $S_{\text{int}}$ ) [34–36]. Les recombinaisons radiatives des porteurs de charges se produisent via ces niveaux intra-gap, ce qui explique le grand décalage de Stokes observé.

### 1.2.3 Synthèse

Des QDs AIS et AIZS peuvent être préparés via diverses stratégies de synthèse illustrées à la **figure I.15**. Le cœur AIS est généralement préparé lors d'une première étape suivie de la croissance de la coquille sur la surface du cœur. Parmi les procédés les plus couramment utilisés, on peut citer les méthodes hydro/solvo-thermales, les méthodes d'injection à chaud, et les procédés assistés par micro-ondes et les décompositions de précurseurs organométalliques à haute température.



**Figure I.15.** Stratégies de synthèse des QDs AIS et AIZS [37].

### 1.2.3.1 En milieu organique

Les premières synthèses des QDs AIS et AIZS ont été réalisées en milieu organique. Pour les synthèses en milieu organique, le solvant peut également jouer le rôle de stabilisant. En général, ce type de synthèse est réalisé à haute température (entre 200 et 300°C). La majeure partie des QDs AIS et AIZS décrits dans la littérature sont préparés en milieu organique par décomposition thermique de complexes organométalliques [38,39], par décomposition thermique des précurseurs en présence de ligands [33,40,41] ou via la méthode d'injection à haute température [42,43].

#### 1.2.3.1.1 Décomposition thermique d'organométalliques

La synthèse des QDs AgInS<sub>2</sub>/ZnS a été développée par Chevallier et al. par décomposition thermique du (AgIn)<sub>x</sub>·Zn<sub>2-2x</sub>(S<sub>2</sub>CN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub> à 180°C sous argon pendant 30min [39]. Ensuite, l'oléylamine (OA) est ajoutée au mélange maintenu à 180°C pendant 3min, ce qui permet aux nanocristaux d'être stabilisés et dispersés dans l'oléylamine. Un traitement thermique

supplémentaire consistant en un chauffage de 30 min des nanocristaux à 180°C dans l'oléylamine a été réalisé.

Dans un autre procédé, le précurseur séché a été directement dispersé dans l'oléylamine. Le mélange est ensuite chauffé à 180°C pendant 20 min sous argon. Des nanocristaux AIZS avec une valeur de X comprise entre 0,4 et 0,9 ont été synthétisés par cette méthode. Les résultats montrent que la taille moyenne peut être contrôlée de 5,8 nm à 8,6 nm en faisant varier le temps de réaction et la composition du précurseur. Une baisse de la taille moyenne des QDs AIZS permet une augmentation du rendement quantique de photoluminescence. Ce dernier est de 49%, 58% et 78% respectivement pour X= 0.5, 0.7 et 0.9.

#### 1.2.3.1.2 Décomposition thermique des précurseurs et des ligands

Mao et al. ont synthétisé des nanocristaux AIZS via un procédé en une étape à 210°C dans le solvant octadécène [31]. Les réactifs utilisés sont l'acétylacétonate d'indium  $\text{In}(\text{acac})_3$ , le nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$ , le stéarate de zinc, le soufre, le dodécane-thiol (DDT), la trioctylphosphine (TOP) et l'acide oléique. Les paramètres étudiés sont la concentration en zinc, le temps réactionnel et la température de la réaction. Les diffractogrammes montrent la présence de la phase tétragonale en début de synthèse du cœur  $\text{AgInS}_2$ . Une évolution structurale vers un réseau cubique blende est observée avec l'augmentation du temps réactionnel lors de l'injection du précurseur de Zinc. Les QDs AIZS obtenus sont de morphologie sphérique et leur taille augmente avec le temps de réaction et passe de 1.9 nm à 6 min jusqu'à 3.3 nm après 30 min. L'incorporation de Zn, même à basse température, et l'échange cationique  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+}$  à des températures plus élevées, influencent fortement les propriétés optiques des QDs [44]. En effet, les spectres de PL des QDs AIZS montrent un déplacement vers le rouge à basse température (2-6 min, 83-146°C) de 657 à 719 nm et un décalage vers le bleu à température plus élevée avec diminution du rendement quantique de 14,1 à 5,5%. Avec l'augmentation du temps de réaction et de la température, les spectres de PL sont déplacés vers le bleu avec  $\lambda_{\text{em}}$  de 636, 624 et 613 nm pour les QDs AIZS respectivement à 8 min (182°C), 10 min (210°C) et 12 min (210°C). Le rendement quantique augmente de 3.4% à 8 min jusqu'à 18.8% à 12 min et continue à croître jusqu'à 31,7% après 30 min à 210°C.

Cependant, nous notons que ces QDs sont synthétisés à haute température, sous atmosphère inerte et dans des solvants organiques toxiques, ce qui limite leurs applications directes.

#### 1.2.3.2 En milieu aqueux

La synthèse colloïdale des QDs en milieu aqueux a été optée par Weller et al. en 1996 [45]. Comparée à la synthèse des QDs AIS ou AIZS dans des milieux organiques, la synthèse en

phase aqueuse est plus reproductible, peu coûteuse, respectueuse de l'environnement et mieux encore les échantillons préparés sont directement solubles dans l'eau.

Cependant, développer une méthode facile, générale et peu coûteuse pour la préparation de QDs AIS et AIZS possédant d'excellentes propriétés optiques restent un challenge notamment pour le transfert de ces QDs dans diverses applications. Ces nanocristaux AIS et AIZS sont recouverts d'une couche de ligands organiques (carboxylates, amines, phosphines...) qui ont pour but d'assurer la dispersion colloïdale de ces objets et de passiver leur surface.

Les synthèses en milieu aqueux de QDs AIS et AIZS peuvent être réalisées en utilisant différents agents de surface. Le glutathion (GSH), GSH associé à la cystéamine ou au citrate de sodium sont les ligands les plus couramment utilisés pour la préparation de QDs de haute qualité [46,47,53-58]. Quelques publications décrivent également l'utilisation d'acide thioglycolique (TGA) ou de TGA associé à l'acide poly(acrylique) [61,62], de l'acide 3-mercaptopropionique (3-MPA) [59], de l'acide mercaptosuccinique associé au citrate de sodium [48], de la cystéine [49,50], de la N-acétylcystéine (NAC) [60], de la poly(éthylénimine) (PEI) [51,63], de la gélatine [52], du carboxyméthylcellulose [64] et le chitosan [65].

#### 1.2.3.2.1 Synthèse Hydrothermale

La synthèse hydrothermale est une méthode facile et efficace de préparation de nanomatériaux inorganiques [46-52].

Hu et al. ont synthétisés des QDs  $\text{AgInS}_2$  hautement luminescents via une méthode hydrothermale en utilisant du L-glutathion (GSH) et du citrate de sodium (SC) comme ligands [47]. L'émission de fluorescence de ces QDs peut être déplacée de 575 nm à 650 nm, le rendement quantique peut atteindre jusqu'à 21,6% et la durée de vie de photoluminescence peut arriver jusqu'à 414,9 ns avec le rapport Ag/In de 1:4.

Suite à ce travail, Chen et al. ont préparé des QDs cœur/coquille  $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$  [46]. L'émission des QDs AIS/ZnS est fortement améliorée par rapport aux cœurs AIS, déplacée entre 550 et 600 nm et le rendement quantique augmente de 21,6 à 45,7%.

#### 1.2.3.2.2 Synthèse sous irradiation micro-onde

Les QDs AIZS peuvent également être préparés sous irradiation micro-onde [53,54]. Par exemple, des nanocristaux AIZS stabilisés par GSH, fortement luminescents et de faible toxicité ont été synthétisés par Xiong et al. [53]. Les QDs AIS cristallisent dans la phase tétragonale puis une évolution est observée vers une structure cubique blende après introduction de la coquille ZnS autour du cœur. Ces nanoparticules sont de forme sphérique et ont une taille moyenne de 2,5 nm. En analysant les propriétés optiques de ces QDs, l'émission de

fluorescence du cœur est centrée à 570 nm avec un rendement quantique de 14%. Une forte augmentation du rendement quantique est observée après ajout de la coquille ZnS (40%), l'émission est décalée vers le bleu (553 nm) et la durée de vie de PL est élevée (424,5 ns).

Via une méthode très proche, Mir et al. ont obtenu des nanocristaux AIS et AIZS présentant respectivement des rendements quantiques de 26 et 49% et des durées de vie de fluorescence de 326 et 438 ns [54].

#### 1.2.3.2.3 Synthèses sous reflux

La synthèse des QDs des AIS et AIZS en milieu aqueux à reflux a été décrite par plusieurs groupes. Nous nous sommes focalisés sur cette méthode dans notre travail. Les ligands les plus utilisés sont le glutathion (GSH) [55-58], l'acide 3-mercaptopropionique (3-MPA) [59] et la N-acétylcystéine (NAC) [60].

Deng et al. ont synthétisé des QDs ternaires AIS et quaternaires des AIZS solubles dans l'eau et ont démontré leur très faible toxicité [55]. Ces nanocristaux sont préparés à reflux pendant 4h et à l'air en utilisant le ligand GSH et les précurseurs  $\text{In}(\text{OAc})_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ , et différents source du soufre tels que le thioacétamide (TAA), la thiourée (TU),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{S}$ . Le pH du mélange réactionnel a été ajusté à 8,5 lors de la synthèse. La phase cristalline est tétragonale pour  $\text{AgInS}_2$  et cubique blende après introduction de la coquille ZnS. Les spectres d'émission de PL des QDs AIZS préparés avec le TAA sont décalés vers le bleu (de 560 vers 545 nm) et les rendements quantiques varient de 15 à 22% avec la diminution de la concentration d'Ag de 0.7 à 0.2 mM. Comme précédemment, un décalage vers 525 nm est observé avec l'augmentation de la concentration en zinc de 1 à 2.5 mM (rendement quantique de 15%). En utilisant  $\text{Na}_2\text{S}$ , l'émission est modulable de 600 à 560 nm en faisant varier le rapport Ag/S de 0.2:2 à 0.2:5. Le meilleur rendement quantique obtenu est de 30% pour une émission centrée à 575 nm.  $\text{Na}_2\text{S}$  est la meilleure source de soufre comparé à TAA, TU et  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Liu et al. ont synthétisé en une seule étape des QDs AIZS hautement luminescents au milieu aqueux en utilisant l'acide 3-mercaptopropionique comme agent stabilisant [59]. Les précurseurs  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  et  $\text{In}(\text{OAc})_3$  sont mélangés dès le départ et il n'y a pas de préparation préalable du cœur. Par la suite,  $\text{Na}_2\text{S}$  est injecté dans le mélange avant chauffage à 100°C. L'influence du rapport molaire des précurseurs, du pH de la réaction et du temps de réaction ont été étudiés. Le diffractogramme de ces QDs correspond à la structure hexagonale  $\text{AgInZn}_2\text{S}_4$  (JCPDF25-0383). Les QDs sont quasi-sphériques (~3 nm de diamètre). Le meilleur

rendement quantique est de 41,2% et la durée de vie moyenne de fluorescence est de 262,55 ns pour les QDs AIZS préparés avec le rapport molaire Ag : Zn : S : In : MPA= 0.2 : 1 : 4 : 2 : 15 à pH 9,5.

Très récemment, de nouveaux QDs Ag-In-S ont été préparés par la même méthode en utilisant la N-acétyl-L-cystéine (NAC) comme ligand [60]. Ce dernier est ajouté aux précurseurs AgNO<sub>3</sub> et In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et le pH de la solution est ajusté dans la plage de 7,5 à 9,0. Puis, une solution de Na<sub>2</sub>S est injectée à la solution précédente et le mélange est chauffé au reflux. Différents paramètres expérimentaux ont été étudiés pour optimiser et améliorer les propriétés optiques de ces QDs tels que le rapport molaire In : NAC : Ag : Na<sub>2</sub>S, la concentration en In, la température, le pH et le temps de reflux. Les résultats démontrent que les QDs Ag-In-S possèdent une taille de 3 à 4 nm avec une émission intense dans la région jaune-orange et de rendement quantique peut atteindre 32%.

#### 1.2.4 Facteurs affectant les propriétés optiques des QDs AIS et AIZS

##### 1.2.4.1 Effet du pH

Le pH du milieu réactionnel joue un rôle essentiel dans les propriétés optiques des QDs lors de la synthèse en milieu aqueux. Xiong et al. ont étudié l'influence du pH sur les spectres de PL des QDs AgInS<sub>2</sub> stabilisés par le ligand GSH [53]. Une augmentation du pH de 8,5 à 10,5 conduit à une baisse de l'intensité de PL des QDs AgInS<sub>2</sub>.

##### 1.2.4.2 Effet de la température

La température est un paramètre important pour contrôler la croissance des QDs. La plage de température dépend du solvant et du mécanisme de formation du cœur ou de la coquille. La décomposition thermique de précurseurs organométalliques n'a lieu qu'à haute température (généralement plus de 200°C). Chung et al. ont étudié l'effet de la température pour la préparation des QDs AIS en milieu organique et ont observé un accroissement de la taille des nanocristaux avec l'augmentation de la température réactionnelle et un décalage vers le rouge des spectres de PL en raison de la réduction de l'effet de confinement quantique [38]. Une étude similaire sur les QDs AIZS a été réalisée récemment par Zeng et al. [66]. L'intensité de PL augmente avec la température de réaction de 180 à 230°C, puis baisse de 250 à 270°C. Le rendement quantique absolu maximal des QDs AIZS préparés à 230°C atteint 58%, puis chute de 41 à 11% pour les QDs AIZS préparés à 250 et 270°C, respectivement.

#### *1.2.4.3 Effet du temps réactionnel*

Une augmentation du temps de réaction est bénéfique à la croissance des nanocristaux. Cependant, des temps de réaction prolongés peuvent conduire à une agrégation de petits cristaux avec une large distribution de taille et affectent également la stabilité des QDs.

Plusieurs équipes ont examiné l'influence du temps de réaction sur les propriétés des QDs AIZS [46,47,51,52,61,67]. Par exemple, Liu et al. ont constaté que les spectres d'absorption ne variaient plus après 30 min de réaction, ce qui indique que les QDs sont formés [59]. Au contraire, l'intensité des spectres de PL augmente continuellement avec le temps de réaction et atteint son maximum après 4,5 h en raison d'une meilleure passivation des défauts de surface. La diminution observée après 4,5 h pourrait s'expliquer par une décomposition des ligands.

#### *1.2.4.4 Effet du rapport des précurseurs*

De nombreuses publications portent sur l'influence du rapport des précurseurs (notamment du rapport Ag:In) sur les propriétés optiques (intensité, longueur d'onde d'émission) des QDs AIS et AIZS. Lorsque le rapport Ag:In est faible, un déplacement de l'émission à de fortes énergies est observé, ce qui indique un élargissement de la bande interdite  $E_g$  [48,51,54,63]. Par exemple, Liao et al. ont préparé des QDs AIS à 180°C avec un temps de réaction de 10 min en faisant varier le rapport Ag/In. Avec la diminution de ce rapport, l'émission des QDs est déplacée de 610 nm à 436 nm et s'accompagne d'une baisse de l'intensité de PL [68]. Des résultats similaires ont été obtenus par Cai et al. qui ont observé un décalage vers le rouge, de 610 à 720 nm, avec l'augmentation du rapport Ag/In, indiquant une diminution de l'énergie de la bande interdite et une augmentation de la taille des particules [69].

Lors de la synthèse des QDs AIZS, le rapport Ag/Zn joue également un rôle clé sur l'émission. Song et al. ont étudié l'effet de ce paramètre en variant le rapport Ag/Zn de 1/6 à 1/1 et ont observé un déplacement du pic d'émission de 650 à 560 nm ainsi qu'une augmentation du rendement quantique de 15 à 26% [49]. Un échange cationique de  $Ag^+$  par  $Zn^{2+}$  ainsi qu'une passivation du cœur par ZnS sont à l'origine de ces résultats.

Dans ce travail, l'influence des rapports Ag/In et Ag/Zn a également été étudié et les résultats seront décrits dans le chapitre II.

#### *1.2.4.5 Influence de la nature et de la concentration des précurseurs*

Pour contrôler la taille du cœur et/ou l'épaisseur de la coquille, la concentration des précurseurs est un paramètre important. La taille finale des particules dépend de la concentration en réactifs

et de la diffusion des monomères à la surface des cœurs en formation. Le nombre de germes formés après injection des précurseurs est moindre à faible concentration, de sorte que les monomères formés plus tard entrent en collision avec des cœurs déjà formés, ce qui conduit à des nanoparticules de plus grande taille. Lorsque la concentration en réactifs est élevée, de nombreux germes se forment après injection, ce qui conduit à des nanoparticules de plus petites tailles.

En effet, comme il est décrit pour le travail de Kobosko et al. [83], un décalage de la bande d'émission vers le bleu est observé avec l'augmentation de la teneur en zinc en comparant trois compositions de nanoparticules AIZS préparés avec des rapports de précurseurs de Ag/In/Zn de 3 : 6 : 1, 2 : 6 : 2 et 1 : 6 : 3. Le rendement quantique de fluorescence augmente plus que la quantité de zinc est incorporé dans les nanoparticules de 17,3% jusqu'à 26,5%. L'analyse par microscopie électronique à transmission MET montre une légère diminution de la taille de ces NPs AIZS. En effet, avec des rapports de précurseurs de cations Ag/In/Zn de 3 : 6 : 1 et 1 : 6 : 3, la taille varie, respectivement, de 4,3 à 3,7 nm.

Pour les QDs cœur/coquille, le matériau de la coquille doit se développer à la surface du cœur. Pour que ce revêtement soit uniforme, la vitesse de formation de la coquille doit être lente. Par conséquent, une faible concentration en précurseurs est requise.

L'influence de l'épaisseur de la coquille ZnS sur l'intensité de PL des QDs cœur/coquille AIS/ZnS a été étudié par Chen et al. [48]. En raison de la concentration importante en défauts de surface, l'intensité de PL des cœurs Ag-In-S préparés est faible. Après la croissance d'une monocouche de ZnS, l'intensité de PL augmente d'un facteur six car les défauts sont gommés. L'intensité de PL continue d'augmenter avec l'épaisseur de la coquille ZnS. Simultanément, un déplacement vers des longueurs d'onde plus faibles, de 601 à 554 nm, a été observé en raison de la diffusion des ions  $Zn^{2+}$  dans le cœur pour former des QDs Ag-In-Zn-S.

Pour ce qui est de l'influence de la nature des précurseurs et de leur réactivité, Chen et al. ont préparé des QDs AIS et AIZS avec différents précurseurs d'indium (acétate d'indium et chlorure d'indium) [70]. Pour les NCs AIS et AIS / ZnS préparés par  $In(Ac)_3$ , la diffusion de la coquille de ZnS sur les cœurs AIS provoque le décalage vers le bleu des spectres de photoluminescence de 596 nm pour les QDs AIS avec un rendement quantique 15% à 604 nm pour les QDs AIZS avec un rendement quantique de 40%. En utilisant du chlorure d'indium, le décalage de la bande d'émission vers le bleu est observé de 660 nm pour le cœur AIS jusqu'à 641 nm pour le cœur/coquille AIS/ZnS avec presque un rendement quantique inchangé d'environ 31%.

L'absence de l'amélioration du RQ entre AIS et AIZS indique que les défauts de surface du cœur à base du  $\text{InCl}_3$  pourraient être plus faibles et par la suite la quantité du zinc incorporé sera très petites. Les déclin de photoluminescence montrent également que la durée de vie des QDs AIS et AIZS préparés avec le chlorure d'indium sont 2 à 4 fois supérieurs à ceux des QDs correspondants préparés avec l'acétate d'indium. De plus, les QDs préparés avec le chlorure d'indium présentent une meilleure résistance au photoblanchiment.

#### 1.2.4.6 Effet de la concentration du ligand

La concentration en ligand joue un rôle clé sur la morphologie et la taille des QDs. Le ligand s'adsorbe sur le QD, génère une charge uniforme à sa surface, réduit la probabilité d'agglomération et permet la production de nanoparticules de petites tailles.

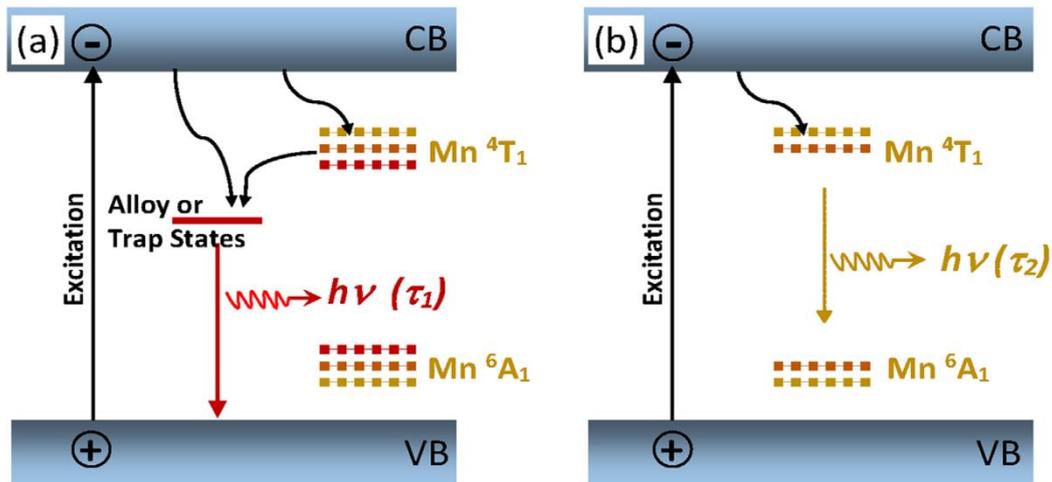
Wang et al. ont préparé des QDs AIS en utilisant le polymère polyéthylèneimine (PEI) comme ligand et ont varié sa concentration de 0,25 à 5 mg/mL [51]. L'intensité de PL est maximale pour une concentration en PEI de 1,25 mg/mL. Une quantité appropriée de PEI peut donc efficacement passiver les défauts de surface, ce qui entraînera une augmentation significative de l'intensité de PL.

#### 1.2.5 Dopage des QDs AIS et AIZS

Plusieurs équipes ont préparé des QDs AIS et AIZS dopés en métaux de transition (Mn [71-73] ou Cu [74,75]).

Des QDs AIZS dopés  $\text{Mn}^{2+}$  ont été synthétisés par Chen et al. en milieu organique [76]. Les résultats montrent qu'une augmentation du pourcentage de dopant provoque un déplacement des spectres de photoluminescence vers les faibles énergies ainsi qu'une diminution du rendement quantique de 53% à 7%. Deux voies possibles ont été identifiées pour la recombinaison électron-trou dans les QDs AIZS:Mn :

- l'une provient des états pièges de l'alliage Mn-AIZS et contribue à la décroissance rapide de la durée de PL,
- l'autre provient de la transition entre les états  $^4\text{T}_1$  et  $^6\text{A}_1$  et est responsable du déclin lent de la PL. (voir **figure I.16**)



**Figure I.16.** Illustration des deux voies possibles pour la recombinaison électron-trou dans les QDs AIZS dopés en  $Mn^{2+}$  [76].

Song et al. ont étudié le dopage des QDs AIS en  $Ga^{3+}$  par l'échange cationique  $In^{3+} \rightarrow Ga^{3+}$  [77]. L'analyse des spectres d'absorption et de PL des QDs AGIS ( $AgGa_xIn_{1-x}S_2$ ) et AGS ( $AgGaS_2$ ) a permis de comprendre l'évolution de la largeur de la bande interdite lors de ce dopage. Comme pour les QDs AIS, les spectres d'absorption des QDs AGIS ne présentent pas de pic excitonique. Avec l'incorporation de  $Ga^{3+}$  dans le réseau cristallin, le début de l'absorption est progressivement déplacé de 595 nm pour AIS à 450 nm d'AGS. Simultanément, la longueur d'onde d'émission PL baisse de 719 nm pour AIS à 548 nm pour l'échantillon AGIS de composition  $AgGa_{0,78}In_{0,21}S_{2,12}$ . Ces résultats montrent clairement un élargissement de la bande interdite lors du dopage par  $Ga^{3+}$  ou de la formation de l'alliage.

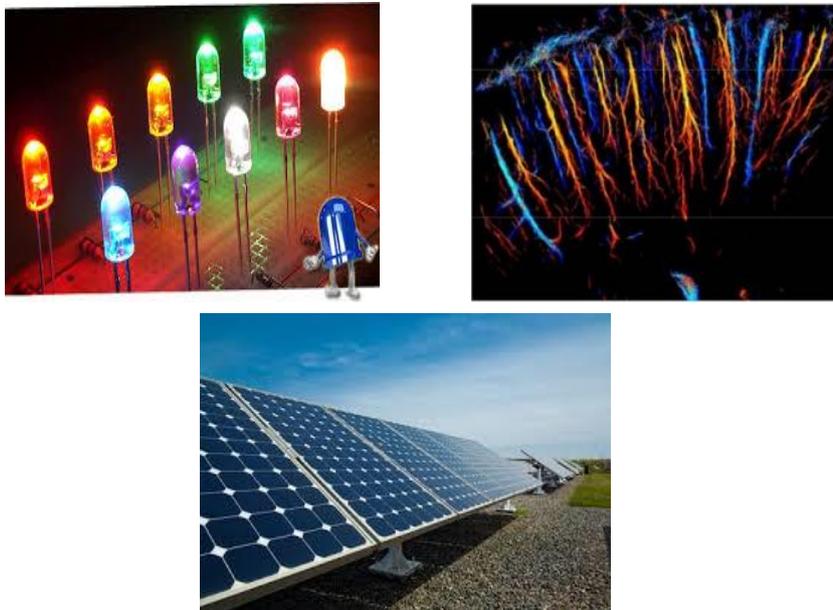
Galiyeva et al. ont étudié la préparation des QDs quaternaires dopés en manganèse Mn: AIZS de formule  $(AgInS_2)_x(MnS)_y(ZnS)_{1-x-y}$ , via une décomposition thermique des précurseurs Ag, In, Zn et Mn en présence d'oléylamine et le dodécane-thiol [41]. Deux types de QDs AIZS ont été préparés en absence de manganèse avec les proportions Ag/In/Zn de 0,02/0,02/0,16 et de 0,06/0,06/0,08. Les premiers QDs émettent dans le vert et les seconds émettent dans l'orange. Le maximum de la bande d'émission est à 540 nm avec un rendement quantique de 46% pour les QDs qui émettent dans le vert et à 660 nm avec un rendement quantique de 62% pour ceux qui émettent dans l'orange. Pour les deux types de particules, un léger décalage vers des énergies plus basse (un décalage de la bande d'émission vers le rouge) est observé lors de l'augmentation de la teneur en  $Mn^{2+}$  avec diminution des rendements quantiques de PL mais restent élevés (53–31%) jusqu'à 50% dopage en  $Mn^{2+}$ , ce qui suggère une diminution de la bande interdite et donc une modification des états électroniques du cœur AIZS. L'incorporation

d'ions  $Mn^{2+}$  dans le noyau AIZS peut également générer des transitions de sous-bandes interdites supplémentaires et ces valeurs diminuent de 2,52 à 2,31 et de 2,93 à 2,83 eV pour les QDs AIZS émettant dans l'orange et dans le vert, respectivement, lors du changement de concentration de  $Mn^{2+}$  de 25 à 75%.

Le mécanisme PL pour les QDs AIZS présenté montre la recombinaison radiative de paires D – A. La position de l'état du piège A par rapport à l'état  $Mn^{2+}$ ,  ${}^6A_1$  détermine le processus de recombinaison. Si l'état du piège A est situé en dessous de l'état  $Mn^{2+}$   ${}^6A_1$ , la transition  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  typique de  $Mn^{2+}$  est alors observée. La dépendance de la bande d'émission PL avec la teneur en  $Mn^{2+}$  suggère qu'un nouvel état de piège dépendant de  $Mn^{2+}$  et situé au-dessus de l'état  ${}^6A_1$  et avec une énergie progressivement plus élevée apparaît tout en augmentant la charge  $Mn^{2+}$  des QDs dopés comme le démontre le décalage progressif vers le rouge de l'émission de fluorescence avec l'augmentation de la teneur en  $Mn^{2+}$ .

#### 1.2.6 Domaines d'applications

Les applications des QDs AIS et AIZS sont multiples et le paragraphe suivant décrit quelques utilisations de ces nanomatériaux (**Figure I.17**).



**Figure I.17.** Différentes applications des QDs (a) diodes électroluminescentes, (b) imagerie de fluorescence et (c) cellules photovoltaïques.

#### 1.2.6.1 Application photocatalytique

L'activité photocatalytique des QDs AIS et AIZS a été évaluée pour la dégradation de colorants et d'autres contaminants organiques [78]. Les QDs AIS (émission à 606 nm) et AIZS (émission à 592 nm) ont notamment été utilisés pour la dégradation de la Rhodamine B (RhB) sous irradiation UV. Au bout de 40 min d'irradiation, les taux de dégradation du colorant sont respectivement 76 et 65% avec les QDs AIS et AIZS. L'activité photocatalytique supérieure des QDs AIS est attribuée à la plus faible recombinaison des porteurs de charge dans ces nanocristaux.

#### 1.2.6.2 Application photoélectrique

Les QDs AIS ont également un fort potentiel dans les applications photoélectriques [79]. Des clusters AIS ont été déposés par voie hydrothermale à la surface de réseaux de nanotiges de  $\text{TiO}_2$  déposés sur un substrat FTO. L'étude des performances photoélectriques montrent que les nanoparticules AIS permettent d'améliorer les performances de la photoélectrode. L'efficacité de conversion énergétique de la photoélectrode est de 1,039%, valeur largement supérieure à celle de  $\text{TiO}_2$ .

#### 1.2.6.3 Diodes électroluminescentes

Les diodes électroluminescentes sont l'une des applications les plus prometteuses des QDs AIS en raison de leur forte absorption sur une large plage du spectre visible et de leurs bons rendements quantiques de fluorescence. Hong et al. ont évalué l'efficacité lumineuse et l'indice de rendu des couleurs (IRC) de diodes électroluminescentes blanches (LED) composées de nanocristaux  $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$  et  $\text{AgIn}_5\text{S}_8/\text{ZnS}$  [30]. En effet, la FWHM de la bande d'émission de  $\text{AgInS}_2\text{-ZnS}$  et  $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{-ZnS}$  est considérablement élevée dans deux types de NCs (> 100 nm pour  $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ , > 95 nm pour  $\text{AgIn}_5\text{S}_8/\text{ZnS}$ ) en raison des transitions radiatives dans les niveaux D-A qui est une caractéristique souhaitable pour réaliser des LED blanches avec un IRC élevé. Les analyses ont montré que le flux lumineux des NCs  $\text{AgIn}_5\text{S}_8/\text{ZnS}$  était plus élevé que celui des  $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$  lors de l'augmentation du courant appliqué de 10 à 120 mA. De même, les efficacités lumineuses des LED basées en  $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$  (préparés à 120–180°C et à 160–180 °C) et  $\text{AgIn}_5\text{S}_8/\text{ZnS}$  (préparés à 120–180°C et à 160–160 °C) sont 13,3, 12,5, 53,1 et 28,5  $\text{lm W}^{-1}$ , respectivement. Le rapport d'amélioration de l'efficacité lumineuse selon le meilleur  $\text{AgIn}_5\text{S}_8/\text{ZnS}$  NCs a été augmenté de 3,28 à 4,05 par rapport au meilleur  $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$  lors de l'augmentation du courant appliqué.

#### 1.2.6.4 *Imagerie de fluorescence*

Les QDs AIZS ont également un fort potentiel dans de nombreuses applications biomédicales en raison de leurs rendements quantiques de fluorescence élevés, de leur photostabilité et de leur très faible toxicité. Chang et al. ont préparé ces QDs en milieu organique puis les ont dispersés en milieu aqueux à l'aide d'un polymère amphiphile, le poly(maléiqueanhydride-alt-1-octadécène) (PMO). Ces QDs ont été conjugués à l'acide folique et ont servi au marquage des cellules tumorales du carcinome hépatique humain [80].

#### 1.2.6.5 *Cellules solaires*

Les cellules solaires à couche mince fabriquées en utilisant des films AIS comme couche absorbante ont également testées avec succès [81]. Des réponses photovoltaïques reproductibles avec des rendements de conversion allant jusqu'à 0,50% ont été obtenues.

## **Conclusion**

Ce premier chapitre bibliographique montre que les nanocristaux ternaires de la famille I-III-VI<sub>2</sub> ont récemment généré un très fort intérêt en recherche en raison de leurs excellentes propriétés optiques et de leur faible toxicité. La majeure partie des synthèses de ces nanocristaux décrites dans la littérature ont été réalisées en milieu organique, généralement par décomposition thermique de précurseurs organométalliques ou de sels en présence d'un ligand (amine ou thiol à chaîne alkyle). Les QDs obtenus sont lipophiles et ne peuvent être dispersés que dans des solvants à faible polarité (hexane, chloroforme, toluène, ...), ce qui peut poser problème pour certaines applications, notamment biologiques. Dans ce travail, nous nous intéresserons au développement de nouvelles méthodes de synthèse en milieu aqueux de QDs ternaires AIS et quaternaires AIZS.

## Références Bibliographiques :

- [1] Nanomaterials Safety Guidelines – Concordia University, EHS-DOC-035 v. 4. [https://www.concordia.ca/content/dam/concordia/services/safety/docs/EHS-DOC-035\\_NanomaterialsSafetyGuidelines.pdf](https://www.concordia.ca/content/dam/concordia/services/safety/docs/EHS-DOC-035_NanomaterialsSafetyGuidelines.pdf) (data dostępu: 22.04.2020).
- [2] P. Sonstrom, M. Baumer, “Supported colloidal nanoparticles in heterogeneous gas phase catalysis: on the way to tailored catalysts”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 19270–19284.
- [3] L. Brus, “Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory”, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 2555-2560
- [4] E. Samimi, P. Karami, M. J. Ahar, “A Review on Aptamer-Conjugated Quantum Dot Nanosystems for Cancer Imaging and Theranostic”, *J. Nanomed Res.*, **2017**, 5, 00117.
- [5] P. R. Sajanalal, T. S. Sreepasad, A. K. Samal, T. Pradeep, “Anisotropic nanomaterials: structure, growth, assembly, and functions”, *Nano Rev.*, **2011**, 2, 5883.
- [6] W. Xiang, C. Xie, J. Wang, J. Zhong, X. Liang, H. Yang, L. Luo, Z. Chen, “Studies on highly luminescent AgInS<sub>2</sub> and Ag–Zn–In–S quantum dots », *J. Alloys Compd.*, **2014**, 588, 114–121.
- [7] J. van Embden, A.S.R. Chesman, J.J. Jasieniak, “The Heat-Up Synthesis of Colloidal Nanocrystals”, *Chem. Mater.*, **2015**, 27, 2246–2285.
- [8] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, “Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 4630 – 4660.
- [9] T. Torimoto, T. Kameyama, S. Kuwabata, “Photofunctional Materials Fabricated with Chalcopyrite-Type Semiconductor Nanoparticles Composed of AgInS<sub>2</sub> and Its Solid Solutions”, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, 5, 336-347.
- [10] S. Liu, X. Su, “The Synthesis and Application of I-III-VI Type Quantum Dots”, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 43415-43428.
- [11] B. Chen, N. Pradhan, H. Zhong, “From Large-Scale Synthesis to Lighting Device Applications of Ternary I–III–VI Semiconductor Nanocrystals: Inspiring Greener Material Emitters”, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2018**, 9, 435-445.

- [12] M. D. Regulacio, M.-Y. Han, “Multinary I-III-VI<sub>2</sub> and I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub> Semiconductor Nanostructures for Photocatalytic Applications”, *Acc. Chem. Res.*, **2016**, 49, 511-519.
- [13] W. Yang, X. Gong, J. Chang, “Development of Novel Cadmium-Free AgInS<sub>2</sub> Semiconductor Nanoparticles”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2016**, 16, 2172-2183.
- [14] W. M. Girma, M. Z. Fahmi, A. Permadi, M. A. Abati, J.-Y. Chang, “Synthetic Strategies and Biomedical Applications of I-III-VI Ternary Quantum Dots”, *J. Mater. Chem. B*, **2017**, 5, 6193-6216.
- [15] A. Das, P.T. Snee, “Synthetic Developments of Nontoxic Quantum Dots”, *Chem. Phys. Chem.*, **2016**, 17, 598-617.
- [16] H. C. Yoon, J. H. Oh, M. Ko, H. Yoo, Y. Rag Do, “Synthesis and Characterization of Green Zn-Ag-In-S and Red Zn-Cu-In-S Quantum Dots for Ultrahigh Color Quality of Down-Converted White LEDs”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 713, 7342-7350.
- [17] J. Lv, X. Liang, “Tunable photoluminescence of Cd free AgInS<sub>2</sub> quantum dots: Synthesis and application for light emitting diodes”, *Optical Mat.*, **2017**, 72, 805-808.
- [18] X. Tang, K. Yu, Q. Xu, E. S. G. Choo, G. K. L. Gohd, J.Xue, “Synthesis and characterization of AgInS<sub>2</sub>-ZnS heterodimers with tunable Photoluminescence”, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 11239-11243.
- [19] M. Jagadeeswararao, A. Swarnkar, G. B. Markad, A. Nag, “Defect-Mediated Electron-Hole Separation in Colloidal Ag<sub>2</sub>S-AgInS<sub>2</sub> Hetero Dimer Nanocrystals Tailoring Luminescence and Solar Cell Properties”, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, 19461-19469.
- [20] M. Jagadeeswararao, S. Dey, A. Nag, C. N. R. Rao, “Visible light-induced hydrogen generation using colloidal (ZnS)<sub>0.4</sub>(AgInS<sub>2</sub>)<sub>0.6</sub> nanocrystals capped by S<sup>2-</sup> ions”, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 8276-8279.
- [21] D. Huang, C. Persson, “Photocatalyst AgInS<sub>2</sub> for active overall water-splitting: A first-principles study”, *Chem. Phys. Lett.*, **2014**, 591, 189-192.
- [22] O. Yarema, M. Yarema, V. Wood, “Tuning the Composition of Multicomponent Semiconductor Nanocrystals: The Case of I-III-VI Materials”, *Chem. Mater.*, **2018**, 30, 1446-1461.

- [23] X. Kang, L. Huang, Y. Yang, D. Pan, “Scaling up the Aqueous Synthesis of Visible Light Emitting Multinary AgInS<sub>2</sub>/ZnS Core/Shell Quantum Dots”, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 7933-7940.
- [24] J. L. Shay, B. Tell, L. M. Schiavone, H. M. Kasper, F. Thiel, “Energy Bands of AgInS<sub>2</sub> in the Chalcopyrite and Orthorhombic Structures”, *Phys. Rev.*, B, **1974**, 9, 1719–1723.
- [25] E. Redjai, G. Masse, “Donor-Acceptor Pair Transitions in AgInS<sub>2</sub>”, *Phys. Status Solidi B*, **1985**, 131, K157–K159
- [26] L. Tian, H. I. Elim, W. Ji, J. J. Vittal, “One-Pot Synthesis and Third-Order Nonlinear Optical Properties of AgInS<sub>2</sub> Nanocrystals”, *Chem. Commun.*, **2006**, 4276–4278.
- [27] D. Wang, W. Zheng, C. Hao, Q. Peng, Y. Li, “General Synthesis of I–III–VI<sub>2</sub> Ternary Semiconductor Nanocrystals”, *Chem. Commun.*, **2008**, 2556–2558.
- [28] Z. Feng, P. Dai, X. Ma, J. Zhan, Z. Lin, “Monodispersed Cation-Disordered Cubic AgInS<sub>2</sub> Nanocrystals with Enhanced Fluorescence”, *Appl. Phys. Lett.*, **2010**, 96, 013104.
- [29] H. Zhong, Z. Bai, B. Zou, “Tuning the Luminescence Properties of Colloidal I–III–VI Semiconductor Nanocrystals for Optoelectronics and Biotechnology Applications. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 3167-3175.
- [30] S. P. Hong, H. K. Park, J. H. Oh, H. Yang, Y.R. Do, “Comparisons of the Structural and Optical Properties of o-AgInS<sub>2</sub>, t-AgInS<sub>2</sub>, and c-AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> Nanocrystals and Their Solid-Solution Nanocrystals with ZnS”, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 18939-18949.
- [31] B. Mao, C.-H. Chuang, F. Lu, L. Sang, J. Zhu, C. Burda, “Study of the Partial Ag-to-Zn Cation Exchange in AgInS<sub>2</sub>/ZnS Nanocrystals”, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 648-659.
- [32] J. Song, C. Ma, W. Zhang, X. Li, W. Zhang, R. Wu, X. Cheng, A. Ali, M. Yang, L. Zhu, R. Xia, X. Xu, “Bandgap and Structure Engineering via Cation Exchange : From Binary Ag<sub>2</sub>S to Ternary AgInS<sub>2</sub>, Quaternary AgZnInS alloy and AgZnInS/ZnS Core/Shell Fluorescent Nanocrystals for Bioimaging”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 24826-24836.
- [33] S. Jeong, S. Yoon, S.Y. Chun, H.C. Yoon, N.S. Han, J.H. Oh, S.M. Park, Y.R. Do, J.K. Song, “Enhancement Mechanism of Photoluminescence Quantum Yield in Highly Efficient ZnS-AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> Quantum Dots with Core/Shell Structures”, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, 10125-10132.

- [34] S.H. You, K.J. Hong, C.J. Youn, T.S. Jeong, J.D. Moon, H.S. Kim, J.S. Park, “Origin of Point Defects in AgInS<sub>2</sub>/GaAs Epilayer Obtained from Photoluminescence Measurement”, *J. Appl. Phys.*, **2001**, 90, 3894-3898.
- [35] H. Hamanaka, T. Ogawa, M. Tsuzuki, “Photoluminescence Properties and Its Origin of AgInS<sub>2</sub> Quantum Dots with Chalcopyrite Structure”, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 1786-1792.
- [36] O. Stroyuk, F. Weigert, A. Raevskaya, F. Spranger, C. Würth, U. Resch-Ganger, N. Gaponik, D.R.T. Zahn, “Inherently Broadband Photoluminescence in Ag–In–S/ZnS Quantum Dots Observed in Ensemble and Single-Particle Studies”, *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123, 2632-2641.
- [37] S. Jain, S. Bharti, G. K. Bhullar, S.K. Tripathi, “I-III-VI core/shell QDs: Synthesis, characterizations and applications”, *J. Luminescence*, **2020**, 219, 116912.
- [38] W. Chung, H. Jung, C.H. Lee, S.H. Kim, “Extremely High Color Rendering White Light from Surface Passivated Carbon Dots and Zn-doped AgInS<sub>2</sub> Nanocrystals”, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 4227-4232.
- [39] T. Chevallier, G. Le Blevenec, F. Chandezon, “Photoluminescence Properties of AgInS<sub>2</sub>-ZnS Nanocrystals: the Critical Role of Surface”, *Nanoscale*, **2016**, 8, 7612-7620.
- [40] T. Kameyama, T. Takahashi, T. Machida, Y. Kamiya, T. Yamamoto, S. Kuwabata, T. Torimoto, “Controlling the Electronic Energy Structure of ZnS–AgInS<sub>2</sub> Solid Solution Nanocrystals for Photoluminescence and Photocatalytic Hydrogen Evolution”, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 24740-24749.
- [41] P. Galiyeva, H. Alem, H. Rinnert, L. Balan, S. Blanchard, G. Medjahdi, B. Uralbekov, R. Schneider, “Highly Fluorescent, Color Tunable and Magnetic Quaternary Ag-In-Mn-Zn-S Quantum Dots”, *Inorg. Chem. Front.*, **2019**, 6, 1422–1431.
- [42] D. B. Choi, S. Kim, H. C. Yoon, M. Ko, H. Yang, Y.R. Do, “Color-Tunable Ag-In-Zn-S Quantum-Dot Light-Emitting Devices Realizing Green, Yellow and Amber Emissions”, *J. Mater. Chem. C*, **2017**, 5, 953-959.
- [43] P. Bujak, Z. Wrobel, M. Penkala, K. Koturica, A. Kmita, M. Gajewska, A. Ostrowski, P. Kowalik, A. Pron, “Highly Luminescent Ag–In–Zn–S Quaternary Nanocrystals: Growth Mechanism and Surface Chemistry Elucidation”, *Inorg. Chem.*, **2019**, 58, 1358-1370.

- [44] B. Mao, C.-H. Chuang, C. Mc Cleese, J. Zhu, C. Burda, "Near-Infrared Emitting AgInS<sub>2</sub>/ZnS Nanocrystals", *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 13883-13889.
- [45] A.L. Rogach, L. Katsikas, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, "Synthesis and characterization of thiol-stabilized CdTe nanocrystals", *Phys. Chem.*, **1996**, 100, 1772-1778.
- [46] T. Chen, X. Hu, Y. Xu, L. Wang, W. Jiang, W. Jiang, Z. Xie, "Hydrothermal Synthesis of Highly Fluorescent Ag-In-S/ZnS Core/Shell Quantum Dots for White Light-Emitting Diodes", *J. Alloy. Compd.*, **2019**, 804, 119-127.
- [47] X. Hu, T. Chen, Y. Xu, M. Wang, W. Jiang, W. Jiang, "Hydrothermal Synthesis of Bright and Stable AgInS<sub>2</sub> Quantum Dots with Tunable Visible Emission", *J. Lumin.*, **2018**, 200, 189-195.
- [48] Y. Chen, Q. Wang, T. Zha, J. Min, J. Gao, C. Zhou, J. Li, M. Zhao, S. Li, "Green and Facile Synthesis of High-Quality Water-Soluble Ag-In-S/ZnS Core/Shell Quantum Dots with Obvious Bandgap and Sub-Bandgap Excitations", *J. Alloy. Compd.*, **2018**, 753, 364-370.
- [49] J. Song, T. Jiang, T. Guo, L. Liu, H. Wang, T. Xia, W. Zhang, X. Ye, M. Yang, L. Zhu, R. Xia, X. Xu, "Facile Synthesis of Water-Soluble Zn-Doped AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>/ZnS Core/Shell Fluorescent Nanocrystals and Their Biological Application", *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 1627-1633.
- [50] C. Wei, X. Wei, Z. Hu, D. Yang, S. Mei, G. Zhang, D. Su, W. Zhang, R. Guo, "A Fluorescent Probe for Cd<sup>2+</sup> Detection Based on Aggregation Induced Emission Enhancement of Aqueous Zn-Ag-In-S Quantum Dots", *Anal. Methods*, **2019**, 11, 2559-2564.
- [51] L. Wang, X. Kang, D. Pan, "Gram-Scale Synthesis of Hydrophilic PEI-Coated AgInS<sub>2</sub> Quantum Dots and Its Application in Hydrogen Peroxide/Glucose Detection and Cell Imaging", *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 6122-6130.
- [52] X. Kang, L. Huang, Y. Yang, D. Pan, "Scaling up the Aqueous Synthesis of Visible Light Emitting Multinary AgInS<sub>2</sub>/ZnS Core/Shell Quantum Dots", *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 7933-7940.
- [53] W.-W. Xiong, G.-H. Yang, X.-C. Wu, J.-J. Zhu, "Microwave-Assisted Synthesis of Highly Luminescent AgInS<sub>2</sub>/ZnS Nanocrystals for Dynamic Intracellular Cu(II) Detection", *J. Mater. Chem. B*, **2013**, 1, 4160-4165.

- [54] I.A. Mir, V.S. Radhakrishnan, K. Rawat, T. Prasad, H.B. Bohidar, “Bandgap Tunable AgInS Based Quantum Dots for High Contrast Cell Imaging with Enhanced Photodynamic and Antifungal Applications”, *Sci. Rep.*, **2018**, 8, 9322.
- [55] D. Deng, J. Cao, L. Qu, S. Achilefu, Y. Gu, “Highly Luminescent Water-Soluble Quaternary Zn–Ag–In–S Quantum Dots for Tumor Cell-Targeted Imaging”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 5078-5083.
- [56] D. Deng, L. Qu, Z. Cheng, S. Achilefu, Y. Gu, “Highly Luminescent Water-Soluble Quaternary Zn–Ag–In–S Quantum Dots and Their Unique Precursor S/In Ratio-Dependent Spectral Shifts”, *J. Lumin.*, **2014**, 146, 364-370.
- [57] P. Zhao, J. Zhang, Y. Zhu, X. Yang, X. Jiang, Y. Yuan, C. Liu, C. Li, “A Novel Strategy for the Aqueous Synthesis of Down-/Up-Conversion Nanocomposites for Dual-Modal Cell Imaging and Drug Delivery”, *J. Mater. Chem. B*, **2014**, 2, 8372-8377.
- [58] O. Stroyuk, A. Raevskaya, F. Spranger, O. Selyshchev, V. Dzhagan, S. Schulze, D.R.T. Zahn, A. Eychmüller, “Origin and Dynamics of Highly-Efficient Broadband Photoluminescence of Aqueous Glutathione-Capped Size-Selected Ag-In-S Quantum Dots”, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, 13648-13658.
- [59] Y. Liu, X. Tang, M. Deng, T. Zhu, Y. Bai, D. Qu, X. Huang, F. Qiu, “One-Step Aqueous Synthesis of Highly Luminescent Hydrophilic AgInZnS Quantum Dots”, *J. Lumin.*, **2018**, 202, 71-76.
- [60] E. Soheyli, D. Azad, R. Sahraei, A.A. Hatamnia, A. Rostamzad, M. Alinazari, “Synthesis and Optimization of Emission Characteristics of Water-Dispersible Ag-In-S Quantum Dots and Their Bactericidal Activity”, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, **2019**, 182, 110389.
- [61] M.D. Regulacio, K.Y. Win, S.L. Lo, S.-Y. Zhang, X. Zhang, S. Wang, M.-Y. Han, Y. Zheng, “Aqueous Synthesis of Highly Luminescent AgInS<sub>2</sub>–ZnS Quantum Dots and their Biological Applications”, *Nanoscale*, **2013**, 5, 2322-2327.
- [62] A. Raevskaya, V. Lesnyak, D. Haubold, V. Dzhagan, O. Stroyuk, N.Gaponik, D.R.T. Zahn, A. Eychmüller, “A Fine Size Selection of Brightly Luminescent Water-Soluble Ag–In–S and Ag–In–S/ZnS Quantum Dots”, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121, 9032-9042.

- [63] W. Yang, W. Guo, T. Zhang, W. Yang, L. Su, L. Fang, H. Wang, X. Gong, J. Chang, “Synthesis of Aqueous AgInS/ZnS@PEI as Self-Indicating Nonviral Vector for Plasmid DNA Self-Tracking Delivery”, *J. Mater. Chem. B*, **2015**, 3, 8518-8527.
- [64] I.C. Carvalho, A.A.P. Mansur, S.M. Carvalho, R.M. Florentino, H.S. Mansur, “L-cysteine and Poly-L-arginine Grafted Carboxymethyl Cellulose/Ag-In-S Quantum Dot Fluorescent Nanohybrids for in Vitro Bioimaging of Brain Cancer Cells”, *Int. J. Biol. Macromol.*, **2019**, 133, 739-753.
- [65] C.P. Santana, A.A.P. Mansur, S.M. Carvalho, A.da Silva-Cunha Jr, H.S. Mansur, “Bi-Functional Quantum Dot-Polysaccharide-Antibody Immunoconjugates for Bioimaging and Killing Brain Cancer Cells in Vitro”, *Mater. Lett.*, **2019**, 252, 333-337.
- [66] B. Zeng, F. Chen, Z. Liu, Z. Guan, X. Li, F. Teng, A. Tang, “Seeded-Mediated Growth of Ternary Ag-In-S and Quaternary Ag-In-Zn-S Nanocrystals from Binary Ag<sub>2</sub>S Seeds and the Composition-Tunable Optical Properties”, *J. Mater. Chem. C*, **2019**, 7, 1307-1315.
- [67] J.-Y. Chang, G.-Q. Wang, C.-Y. Cheng, W.-X. Lin, J.-C. Hsu, “Strategies for photoluminescence enhancement of AgInS<sub>2</sub> quantum dots and their application as bioimaging probes”, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 10609.
- [68] S. Liao, Y. Huang, Y. Zhang, X. Shan, Z. Yan, W. Shen, “Highly enhanced photoluminescence of AgInS<sub>2</sub>/ZnS quantum dots by hot-injection method”, *Mater. Res. Express*, **2015**, 2, 015901.
- [69] C. Cai, L. Zhai, Y. Ma, C. Zou, L. Zhang, Y. Yang, S. Huang, “Synthesis of AgInS<sub>2</sub> quantum dots with tunable photoluminescence for sensitized solar cells”, *J. Power Sources*, **2017**, 341, 11-18.
- [70] S. Chen, M. Ahmadiantehrani, J. Zhao, S. Zhu, A. G. Mamalis, X. Zhu, “Heat-up synthesis of Ag-In-S and Ag-In-S/ZnS nanocrystals: Effect of indium precursors on their optical properties”, *J. Alloy Compd.*, **2016**, 665, 137-143.
- [71] G. Manna, S. Jana, R. Bose, N. Pradhan, “Mn-Doped Multinary CIZS and AIZS Nanocrystals”, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 2528–2534.
- [72] R. Sakai, H. Onishi, S. Ido, S. Furumi, “Effective Mn-Doping in AgInS<sub>2</sub>/ZnS Core/Shell Nanocrystals for Dual Photoluminescent Peaks”, *Nanomaterials*, **2019**, 9, 263.

- [73] M.S. Zaeimian, B. Gallian, C. Harrison, Y. Wang, J. Zhao, X. Zhu, “Mn doped AZIS/ZnS nanocrystals (NCs): Effects of Ag and Mn levels on NC optical properties”, *J. Alloy Compd.*, **2018**, 765, 236-244.
- [74] K. E. Hughes, S. R. Ostheller, H. D. Nelson, D. R. Gamelin, “Copper’s Role in the Photoluminescence of  $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$  Nanocrystals, from Copper-Doped  $\text{AgInS}_2$  ( $x = 0$ ) to  $\text{CuInS}_2$  ( $x = 1$ )”, *Nano Lett.*, **2019**, 19, 1318–1325.
- [75] A. Raevskaya, O. Rozovik, A. Novikova, O. Selyshchev, O. Stroyuk, V. Dzhagan, I. Goryacheva, N. Gaponik, D.R.T. Zahn, A. Eychmüller, “Luminescence and Photoelectrochemical Properties of Size-Selected Aqueous Copper-Doped Ag–In–S Quantum Dots”, *RSC Adv.*, **2018**, 8, 7550-7557.
- [76] S. Chen, M.S. Zaeimian, J. H.S.K. Monteiro, J. Zhao, A.G. Mamalis, A. de Bettencourt-Dias, X. Zhu, “Mn doped AIZS/ZnS nanocrystals: Synthesis and optical properties”, *J. Alloy. Compd.*, **2017**, 725, 1077-1083.
- [77] J. Song, Y. Zhang, Y. Dai, J. Hu, L. Zhu, X. Xu, Y. Yu, H. Li, B. Yao, H. Zhou, “Polyelectrolyte Mediated Nontoxic  $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$  QDs/Low-Density Lipoprotein Nanoprobe for Selective 3D Fluorescence Imaging of Cancer Stem Cells”, *Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11, 9884–9892.
- [78] Z. Luo, H. Zhang, J. Huang, X. Zhong, “One-step synthesis of water-soluble  $\text{AgInS}_2$  and  $\text{ZnS–AgInS}_2$  composite nanocrystals and their photocatalytic activities”, *J. Colloid Interface Sci.*, **2012**, 377, 27–33.
- [79] J. Yin, J. Jia, G. Yi, “Synthesis and photoelectric application of  $\text{AgInS}_2$  clusters”, *Mater. Lett.*, **2013**, 111, 85–88.
- [80] J.-Y. Chang, G.-Q. Wang, C.-Y. Cheng, W.-X. Lin, J.-C. Hsu, “Strategies for photoluminescence enhancement of  $\text{AgInS}_2$  quantum dots and their application as bioimaging probes”, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 10609.
- [81] S. Peng, S. Zhang, S. G. Mhaisalkara, S. Ramakrishna, “Synthesis of  $\text{AgInS}_2$  nanocrystal ink and its photoelectrical application”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 8523–8529.

[82] D. Jung, J. Kim, C. Nahm, H. Choi, S. Nam, B. Park, “Review paper: Semiconductor nanoparticles with surface passivation and surface plasmon”, *Electronic Mater. Letters*, **2011**, 7, 185-194.

[83] S. M. Kobosko, P. V. Kamat, “Indium-Rich AgInS<sub>2</sub>-ZnS Quantum Dots – Ag: Zn Dependent Photophysics and Photovoltaics”, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, 14336–14344.

**Chapitre II : Etude des propriétés  
structurales et optiques des Quantum  
Dots Ternaires AIS et Quaternaires  
AIZS non dopés**

## II. Introduction

Ce chapitre est divisé en deux parties et est consacré à l'étude des propriétés structurales et optiques du quantum dots (QDs) ternaires (cœur) de  $\text{AgInS}_2$  et quaternaires (cœur/coquille) de  $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$  non dopés. Ces nanocristaux de semi-conducteurs possèdent des propriétés structurales et optiques que l'on peut contrôler à la fois par leur taille ainsi que leur composition. Les échantillons ont été caractérisés par différentes techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique en transmission (MET), la microanalyse en dispersion d'énergie X (EDX), la spectroscopie des photoélectrons X (XPS), la diffusion dynamique de la lumière (DLS), la spectroscopie d'infrarouge à transformation de Fourier (FT-IR), la spectroscopie d'absorption UV-Visible et la spectroscopie de photoluminescence (PL). Les résultats de ce travail sont présentés dans notre article publié en avril 2020 dans « Journal of Inorganic Chemistry ».

Maroua Mrad , Tahar Ben Chaabane, Hervé Rinnert, Balan Lavinia, Jordane Jasniewski, Ghouti Medjahdi, Raphaël Schneider, «Aqueous Synthesis for Highly Emissive 3-Mercaptopropionic Acid-Capped AIZS Quantum Dots », *Inorg. Chem.*, 2020, 59, 6220-6231.

### II.1 Synthèse des QDs cœur $\text{AgInS}_2$ et cœur/coquille $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$

Nous nous sommes intéressés initialement à la synthèse en milieu aqueux de QDs ternaires à cœur  $\text{AgInS}_2$  (AIS). Puis, nous avons introduit une coquille  $\text{ZnS}$  à la périphérie des QDs AIS afin de préparer des nanocristaux quaternaires  $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$  (AIZS). Le 3-MPA a été utilisé comme agent de surface pour stabiliser les QDs. Une partie de nos travaux vise également l'étude de l'influence du rapport molaire  $\text{Ag}/\text{In}$  (1/60 ; 1/30 ; 1/15 ; 1/5 ; 1/3 ; 1/2 ; 1/1 et 2/1) sur les propriétés optiques des nanocristaux.

Le 3-MPA possède une fonction thiol S-H qui est déprotonnée à pH supérieur à 10. Ce ligand permet de créer une liaison covalente forte Métal-S qui assure une forte stabilité colloïdale aux QDs obtenus.

Les synthèses ont été réalisées dans des conditions inertes sous atmosphère d'argon.

#### II.1.1 Synthèse des QDs $\text{AgInS}_2$

##### II.1.1.1 Réactifs utilisés

Le nitrate d'indium hydraté  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , le nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$ , l'acide 3-mercaptopropionique (3-MPA)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$ , le sulfure de sodium nonhydraté  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , l'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  et l'éthanol absolu  $\text{EtOH}$  ont été utilisés sans autre purification.

Toutes les solutions ont été préparées en utilisant de l'eau ultra pure comme solvant. Les caractéristiques de ces réactifs sont données au tableau suivant :

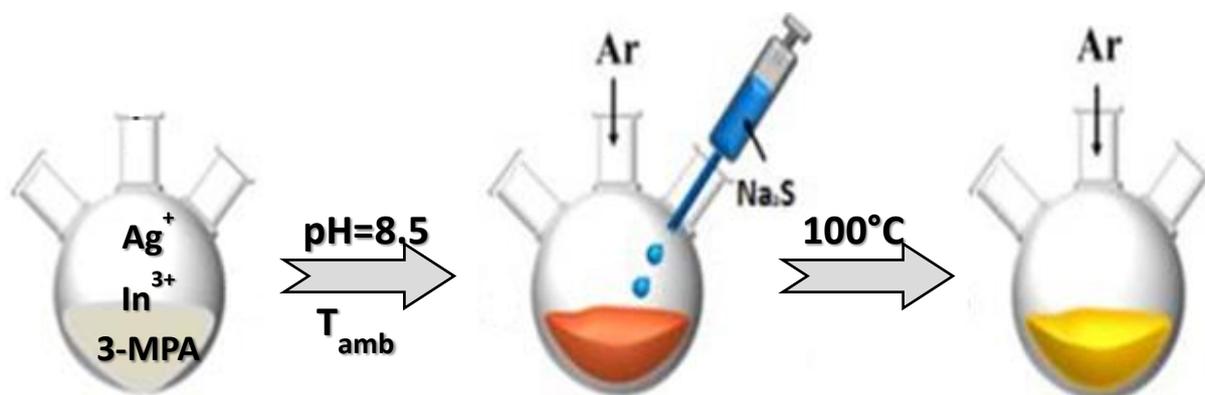
Réactif	Provenance	Pureté
$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Sigma	99,99 %
$\text{AgNO}_3$	Fluka	99,5%
3-MPA	Sigma	99%
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	98%
$\text{NaOH}$	VWR	99%
$\text{EtOH}$	VWR	100%

### II.1.1.2 Protocole de synthèse

Pour toutes les synthèses, la quantité de précurseurs métalliques  $n$  ( $\text{Ag}^+ + \text{In}^{3+}$ ) a été fixée à 0,5 mmol et le rapport molaire Ag/In a été varié de 1/60 à 2/1.

Une synthèse représentative des QDs AIS utilisant un rapport Ag/In de 1/5 est décrite ci-dessous.

Dans un ballon tricol, 0,083 mmol de  $\text{AgNO}_3$ , 0,417 mmol de  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et 0,2 M de 3-MPA sont solubilisés dans 25 mL d'eau ultrapure. Le pH de la solution a été ajusté à 8,5 par addition goutte à goutte d'une solution aqueuse de  $\text{NaOH}$  2M. Des complexes Métal/3-MPA sont formés. Le mélange est dégazé sous argon pendant 30 min. Ensuite,  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0,35 mmol) dans 2 mL d'eau est rapidement injecté et le mélange est agité pendant 15 min à température ambiante. La température est alors portée à  $100^\circ\text{C}$  et des prélèvements réalisés toutes les 30 minutes pour le suivi de la croissance des QDs. Les étapes de synthèse sont présentées **figure II.1**.



**Figure II.1.** Schéma représentatif des étapes de la synthèse des QDs AIS en phase aqueuse.

## II.1.2 Synthèse des QDs AgInS<sub>2</sub>/ZnS

### II.1.2.1 Réactifs utilisés

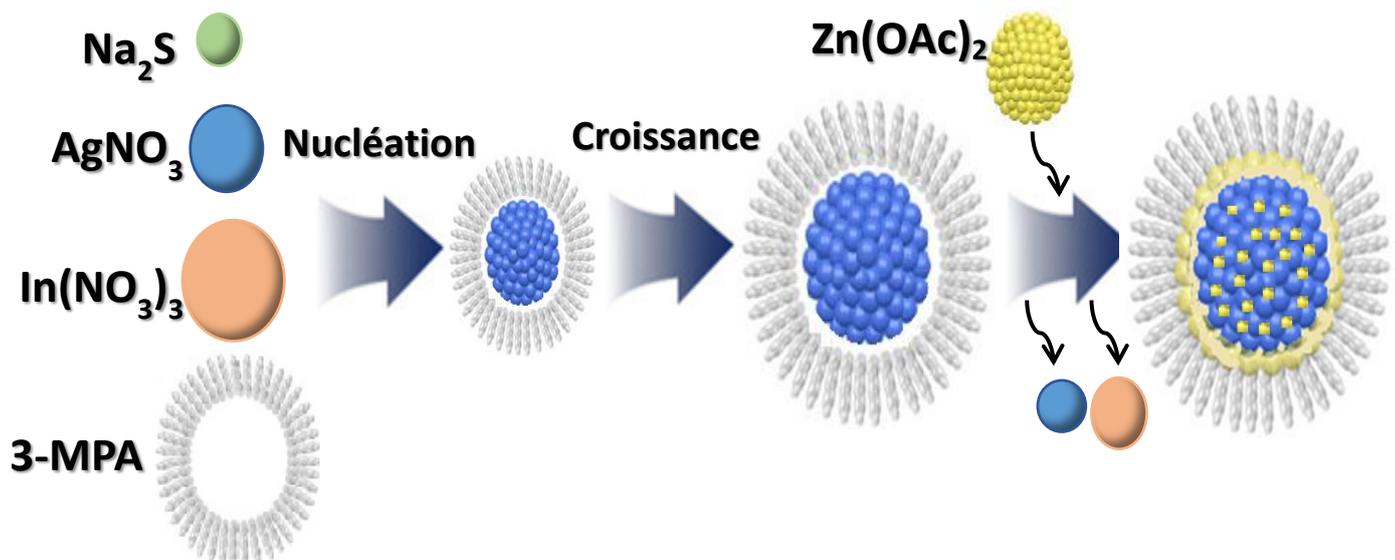
Pour la synthèse des QDs cœur/coquille AIZS non dopés, nous avons utilisé les mêmes réactifs que pour la synthèse des QDs AIS. L'acétate de zinc dihydraté Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O a été employé comme précurseur pour former la coquille.

### II.1.2.2 Protocole de synthèse

Pour d'améliorer les propriétés optiques du cœur AgInS<sub>2</sub>, une coquille ZnS a été déposée à la surface des nanoparticules. La bande de conduction de AIS est plus faible en énergie que celle de ZnS tandis que la bande de valence de AIS est d'énergie plus élevée que celle de ZnS. Donc on peut conclure que la structure cœur/coquille du matériau AIS/ZnS est de type I.

À la solution brute de QDs AIS à 100°C, on ajoute lentement 1 mmole de Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O dans 2 mL d'eau et le mélange est maintenu à 100°C. Au cours de la croissance des QDs AIZS, des prélèvements ont été réalisés toutes les 30 minutes pour suivre leur croissance.

Après le temps optimal de la réaction, la solution est refroidie à température ambiante puis centrifugée (4000 tours/min pendant 15 min) pour éliminer les agrégats. Les QDs AIZS sont récupérés par précipitation à l'aide d'EtOH absolu puis centrifugation (4000 tours/min pendant 15 min). Les QDs sont purifiés par lavage avec l'EtOH absolu avant séchage sous vide à température ambiante pour caractérisation ultérieure.



**Figure II.2.** Schéma de synthèse des QDs AIZS.

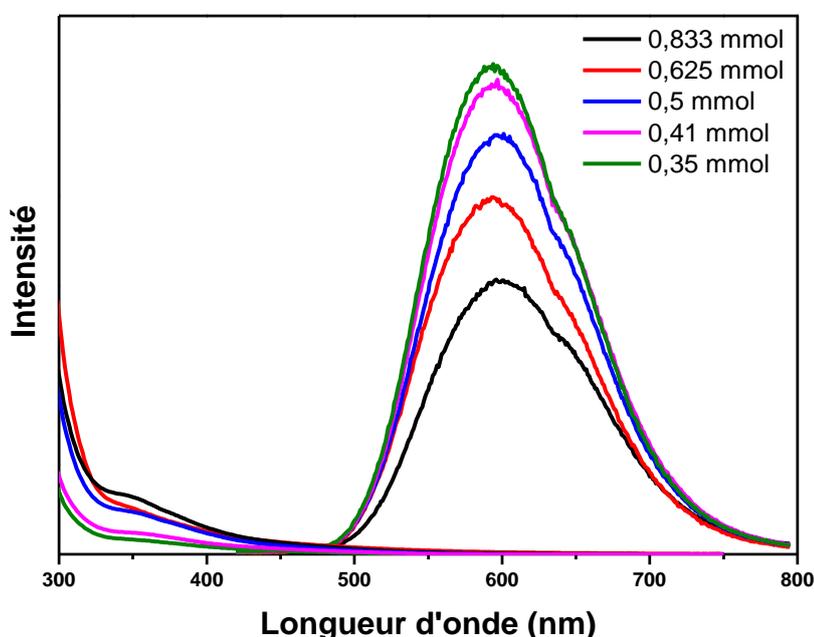
## II.2 Etude des QDs ternaires AgInS<sub>2</sub>

Les noyaux AIS ont été préparés dans des solutions de concentration définie en sels métalliques ( $n_{\text{Ag}^+} + n_{\text{In}^{3+}} = 0,5 \text{ mmol}$ ) et en utilisant 25 mL d'une solution aqueuse 0,2 M de ligand 3-MPA dont le pH a été ajusté (voir ci-dessous). Puis, une solution aqueuse de Na<sub>2</sub>S est injectée et le mélange est chauffé à 100°C. Plusieurs paramètres expérimentaux ont été variés afin d'optimiser les propriétés optiques des QDs cœur AgInS<sub>2</sub> (AIS) puis ceux des QDs cœur/coquille AgInS<sub>2</sub>/ZnS (AIZS).

### II.2.1 Optimisation des paramètres de synthèse

#### II.2.1.1 Effet de la concentration de Na<sub>2</sub>S injectée

L'influence de la quantité de Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O sur les propriétés optiques a tout d'abord été étudiée (**Figure II.3**). Une diminution progressive du rendement quantique de photoluminescence a été observée avec l'augmentation de la quantité de Na<sub>2</sub>S injectée : 15,6, 11,4, 9,1, 6,9 et 5,5% en utilisant respectivement 0,35, 0,41, 0,5, 0,625 et 0,833 mmol de Na<sub>2</sub>S. Dans la suite de ce travail, nous utiliserons 0,35 mmol de Na<sub>2</sub>S pour 0,5 mmol de sels métalliques. Ce défaut de Na<sub>2</sub>S par rapport à Ag<sup>+</sup> et In<sup>3+</sup> sera discuté dans la suite de ce mémoire.



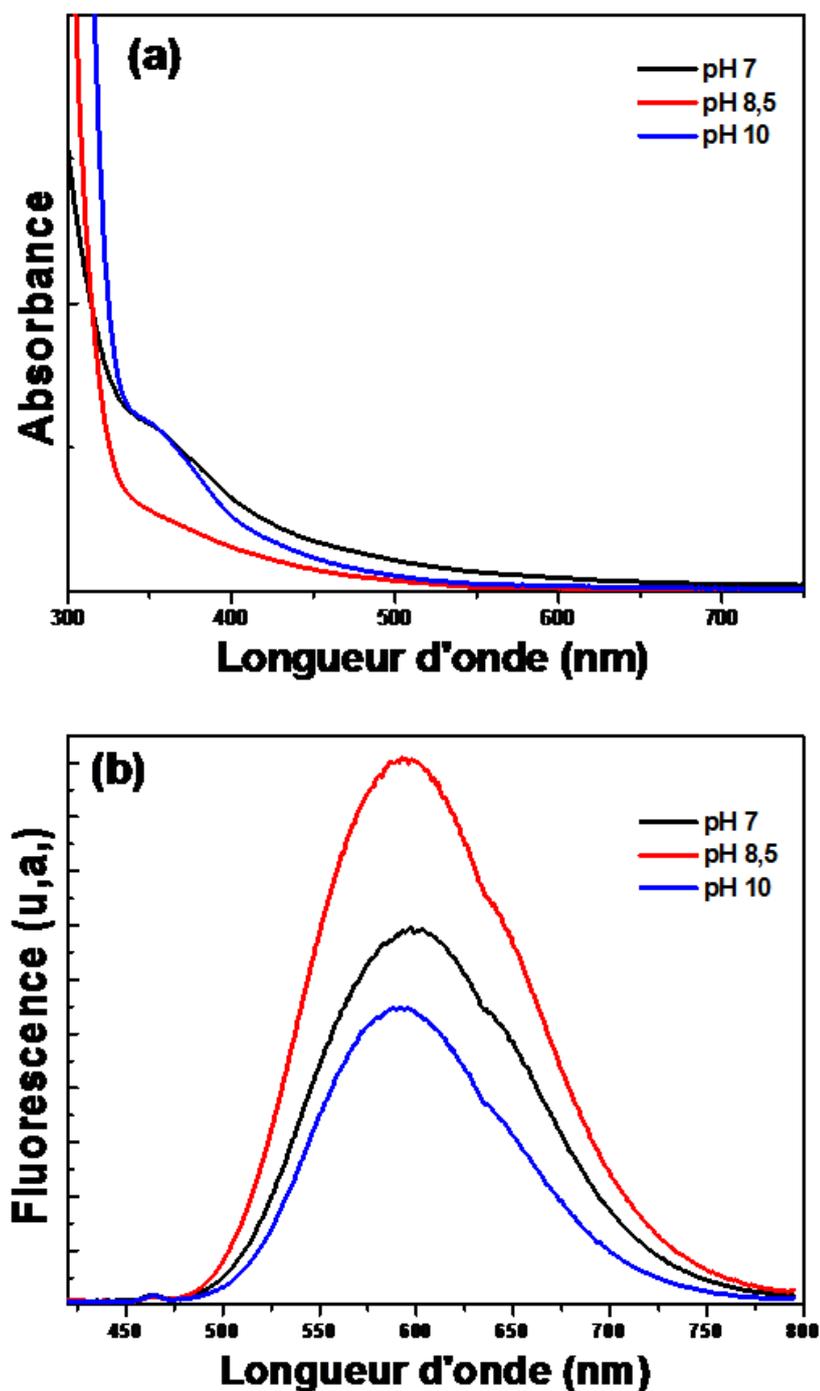
**Figure II.3.** Effet de la concentration de Na<sub>2</sub>S injectée.

#### *II.2.1.2 Effet de la durée de chauffage sous reflux*

Le temps optimal de réaction a également été étudié et varie avec le rapport molaire Ag/In. Pour les QDs préparés avec de faibles rapports Ag/In (de 1/60 à 1/3), les meilleures propriétés optiques sont généralement obtenues après 180 min de chauffage à 100°C, tandis que des temps de réaction plus courts (environ 30 min) sont nécessaires lorsque le rapport Ag/In est de 1/2, 1/1 et 2/1.

#### *II.2.1.3 Effet du pH*

L'influence du pH du milieu réactionnel a été examinée pour optimiser les propriétés optiques et l'étude a été réalisée avec le rapport molaire Ag/In= 1/5. La **figure II.4** présente les spectres d'absorption et d'émission des QDs cœurs AIS préparés à pH 7, 8.5 et 10. Les spectres d'émission sont très similaires aux 3 valeurs de pH mais la fluorescence la plus forte est obtenue à pH=8.5 et après 90 min à reflux. Le signal provenant de la recombinaison donneur/accepteur est localisé à 590 nm. Une émission plus faible centrée à 650 nm et liée aux défauts de surface est également observable. Pour les valeurs de pH égales à 10 et 7, l'intensité du signal de fluorescence baisse.



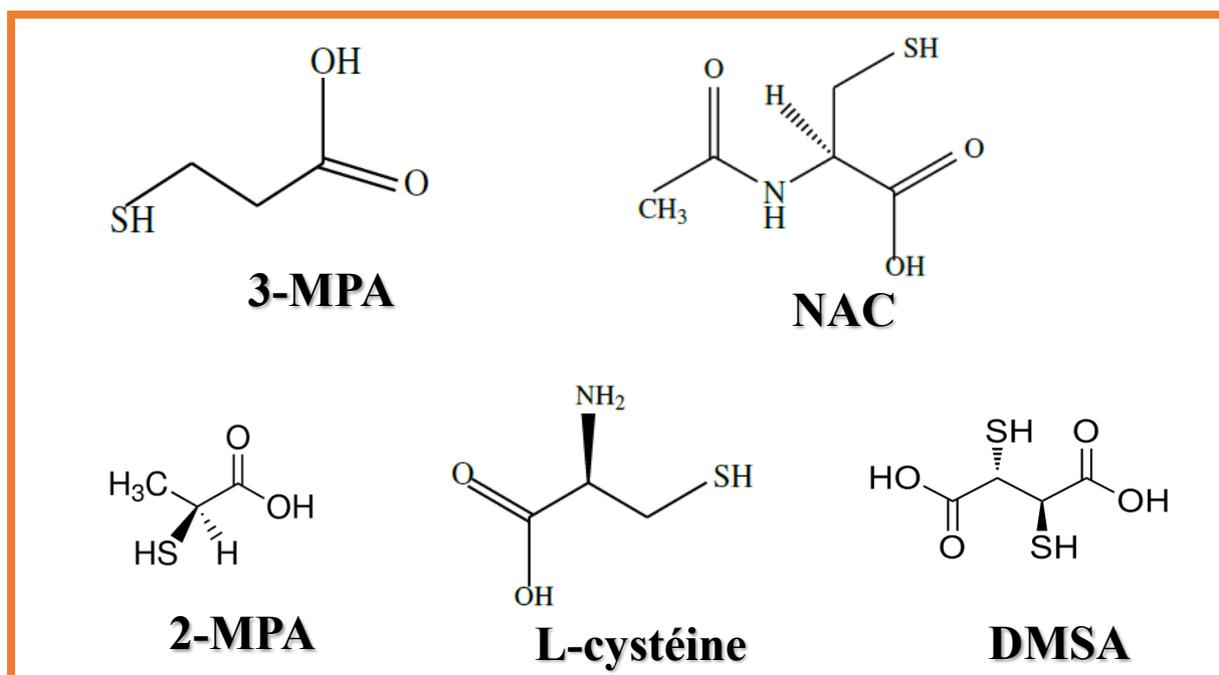
**Figure II.4.** Spectres (a) d'absorption et (b) d'émission de fluorescence des QDs AIS en faisant varier le pH du milieu réactionnel.

#### II.2.1.4 Choix du ligand

Nous avons également examiné l'effet du ligand. Dans le but d'optimiser le rendement quantique de fluorescence, l'acide mercaptopropionique (3-MPA), le N-acétylcystéine (NAC),

l'acide dimercaptosuccinique (DMSA), l'acide thiolactique (ou acide 2-mercaptopropionique 2-MPA) et la L-cystéine ont été testés.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec le 3-MPA et le rendement quantique de fluorescence des QDs AIZS atteint 69% (voir suite de ce mémoire) alors qu'aucune fluorescence n'est observée avec la L-cystéine. Avec le DMSA, la fluorescence est faible et avec l'acide thiolactique, une fluorescence n'est observable qu'en tout début de réaction. Finalement, la valeur la plus élevée de rendement quantique (10,4%) pour le cœur AIS est obtenue avec la *N*-acétylcystéine (NAC) mais une forte détérioration des propriétés optiques est observée lors de l'installation de la coquille ZnS à la surface de ces QDs (rendement quantique de fluorescence de 7,5%). Nous n'avons pas poursuivi nos travaux avec la NAC. Dans la suite de ce travail, le ligand 3-MPA a été utilisé.



**Figure II.5.** Structures des ligands utilisés.

Bien que la préparation du cœur AIS soit réalisée avec une quantité sous-stœchiométrique de  $\text{Na}_2\text{S}$ , le 3-MPA est un ligand attrayant pour la synthèse en milieu aqueux des QDs car il est connu pour se décomposer et générer des ions sulfure  $\text{S}^{2-}$  sous irradiation UV ou par chauffage prolongé [1]. De plus, un atome d'oxygène du carboxylate ainsi que la fonction thiol peuvent se coordonner aux atomes d'Ag et d'In de la surface des QDs pour former une boucle hexagonale stable [2]. Cette coordination bidentée affecte la structure électronique des QDs et

permet une passivation de surface des liaisons pendantes, par exemple des lacunes de soufre responsables de l'émission de défaut, et donc d'améliorer le rendement quantique de PL [3].

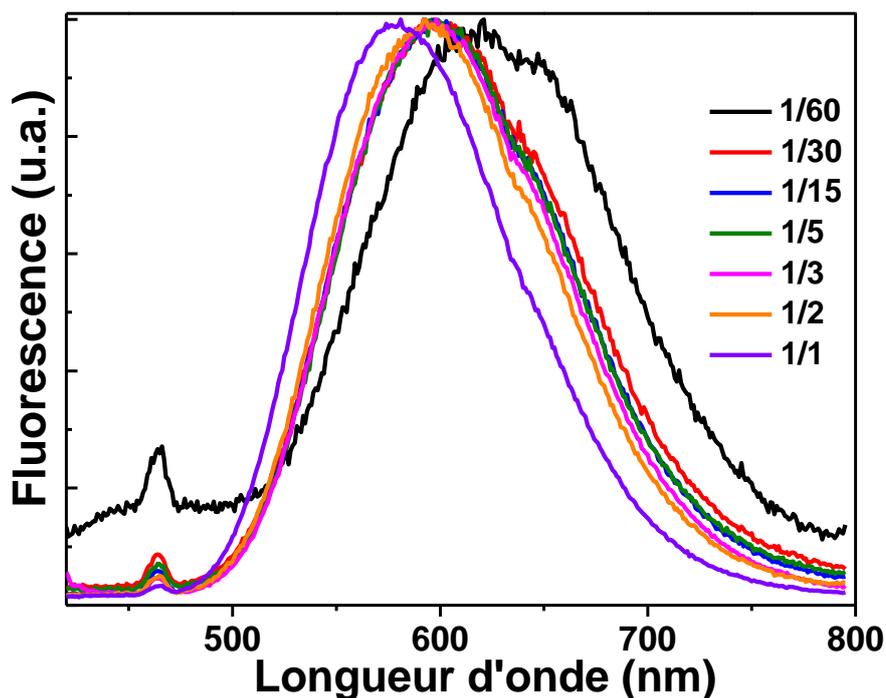
Un essai de synthèse de QDs AIS sans injection de  $\text{Na}_2\text{S}$  nous a permis de confirmer que des ions  $\text{S}^{2-}$  étaient générés lors du chauffage à  $100^\circ\text{C}$ . Ces derniers n'ont cependant réagi qu'avec  $\text{Ag}^+$  pour former  $\text{Ag}_2\text{S}$  comme montré par DRX.

#### *II.2.1.5 Effet du rapport molaire Ag/In*

Pour obtenir des QDs AIS émettant à différentes longueurs d'onde, le rapport Ag/In a été varié de 1/60 à 2/1 lors de la préparation des noyaux AIS ( $n(\text{Ag}^+ + \text{In}^{3+}) = 0,5 \text{ mmol}$ ) tout en maintenant la quantité de  $\text{Na}_2\text{S}$  à 0,35 mmol et la concentration de 3-MPA à 0,2 M.

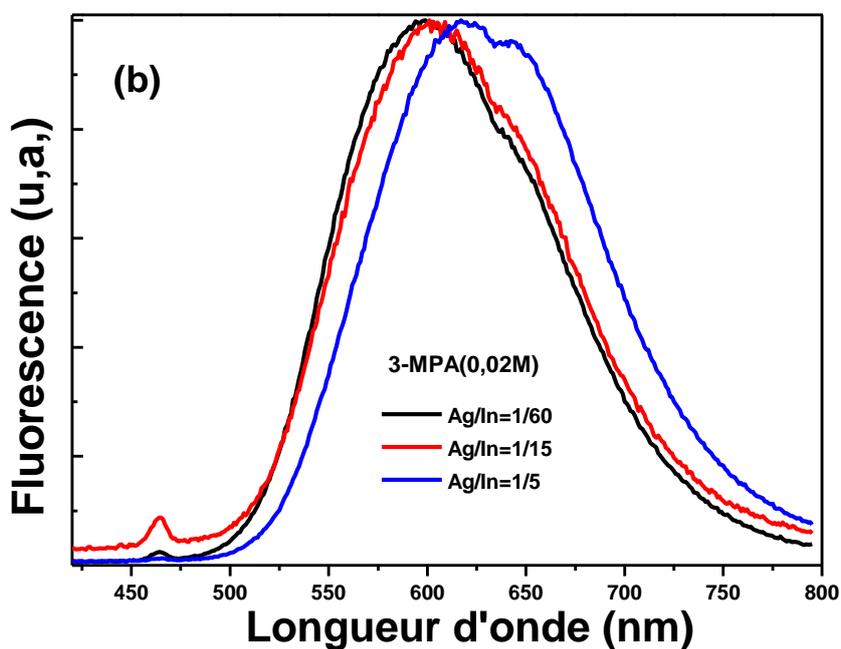
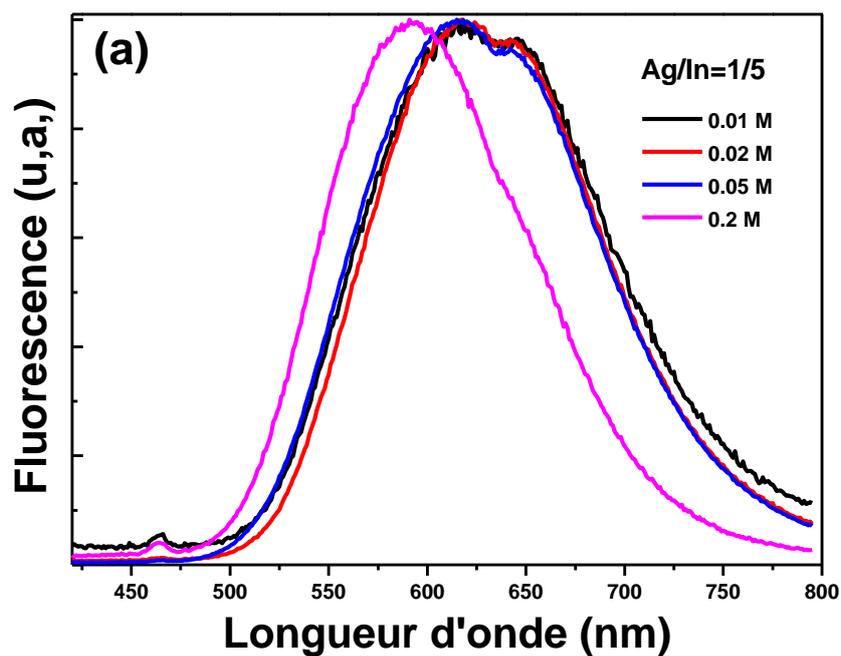
Deux signaux peuvent être observés dans les spectres d'émission PL des QDs AIS : une émission liée à la recombinaison donneur-accepteur (D-A) à des longueurs d'onde diminuant de 608 à 577 nm lors de l'augmentation du rapport Ag/In et une émission beaucoup plus faible liée aux défauts de surface et située à environ 639 nm (**Figure II.6**). Le spectre de PL obtenu pour le rapport Ag/In de 2/1 n'est pas présenté en raison de sa faible intensité.

Le décalage vers le bleu observé lors de l'augmentation du rapport Ag/In est surprenant. En effet, la bande de valence des QDs AIS est composée d'orbitales S 3p hybridées avec des orbitales Ag 4d, tandis que la bande de conduction est formée par des orbitaux hybrides In 5p5s et S 3p [4,5]. L'augmentation de la teneur en argent devrait diminuer l'énergie de la bande interdite et ainsi conduire à un décalage vers le rouge de l'émission de PL, ce qui est couramment décrit dans la littérature [6-8].



**Figure II.6.** Spectres d'émission PL des QD AIS lors de la variation du rapport Ag/In de 1/60 à 1/1. Tous les spectres ont été enregistrés après 30 min de croissance du cœur.

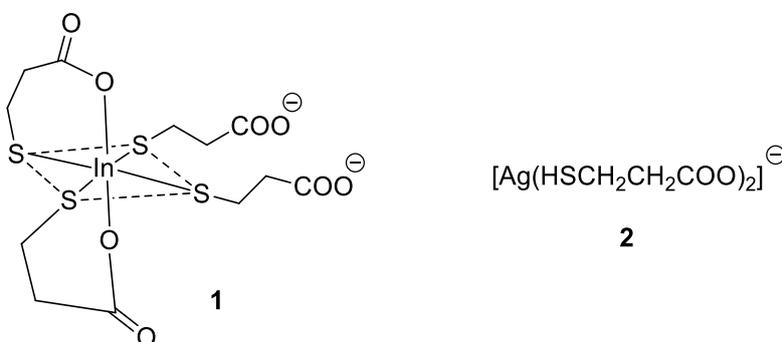
Pour comprendre cette évolution atypique des émissions de PL des QDs AIS lors de la variation du rapport Ag/In, des expériences complémentaires ont été menées en diminuant la concentration de 3-MPA (0.05, 0.02 ou 0.01 M) tout en maintenant les concentrations d'Ag<sup>+</sup> et de In<sup>3+</sup> (**Figure II.7a**). Avec la diminution de la concentration de 3-MPA, un décalage vers le rouge de la bande d'émission de 592 à 619 nm a été observé. Ce décalage vers le rouge s'accompagne de l'apparition d'une émission liée aux défauts centrée à 647 nm, ce qui confirme que la concentration de 0,2 M en 3-MPA est optimale pour obtenir une émission de PL de la paire D-A quasiment sans défaut de surface. De plus, en fixant la concentration de 3-MPA à 0,02 M et en faisant varier le rapport Ag/In (1/60, 1/15 ou 1/5), le décalage vers le rouge de l'émission de PL observé classiquement avec l'augmentation de la teneur en Ag des nanocristaux est observé (**Figure II.7b**). Ces résultats montrent clairement que la concentration relativement élevée en 3-MPA utilisée (0,2 M) est responsable du déplacement vers de fortes énergies de l'émission de PL lorsque le rapport Ag/In augmente.



**Figure II.7.** (a) Spectres d'émission de PL des QDs AIS préparés avec le rapport Ag/In de 1/5 lors de la variation de la concentration du ligand 3-MPA et (b) spectres d'émission de PL des QDs AIS préparés en utilisant des rapports Ag/In de 1/60, 1/15 et 1/5 et en utilisant une concentration en 3-MPA de 0,02 M.

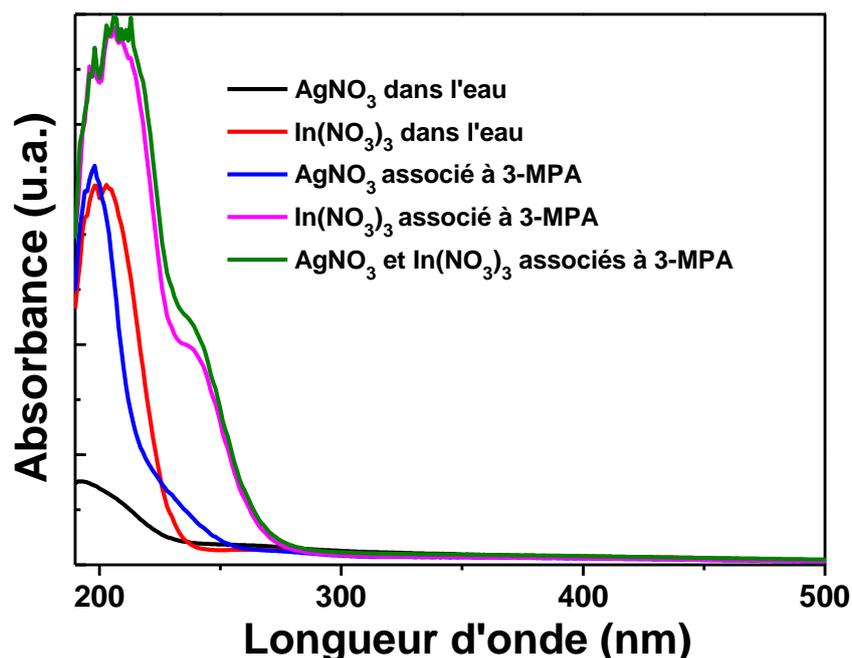
### II.2.1.6 Complexes d'Ag et In formés

A pH 8,5, le 3-MPA est présent sous sa forme carboxylate ( $pK_{\text{COOH}} = 4,32$ ) et la fonction thiol n'est pas déprotonée ( $pK_{\text{SH}} = 10,20$ ). Comme la fonction thiol du 3-MPA se coordonne plus fortement avec  $\text{In}^{3+}$  que la fonction carboxylate, il a été démontré que  $\text{In}^{3+}$  forme des complexes  $\text{InL}_4^{2-}$  avec le 3-MPA (complexe **1**, **Figure II.8**) [9].  $\text{Ag}^+$  est un acide mou selon la théorie de Pearson et peut également facilement former des complexes avec des molécules contenant un thiol comme des chélates  $\text{AgL}^{2-}$  qui ont été mis en évidence à des valeurs de pH supérieures à 5 en utilisant des acides aminés contenant du soufre, suggérant que le complexe **2** doit probablement être présent dans le milieu réactionnel en tant que précurseur  $\text{Ag}^+$  (**Figure II.8.**) [10].



**Figure II.8.** Structures des complexes **1** et **2** formées entre le 3-MPA et  $\text{In}^{3+}$  et  $\text{Ag}^+$ .

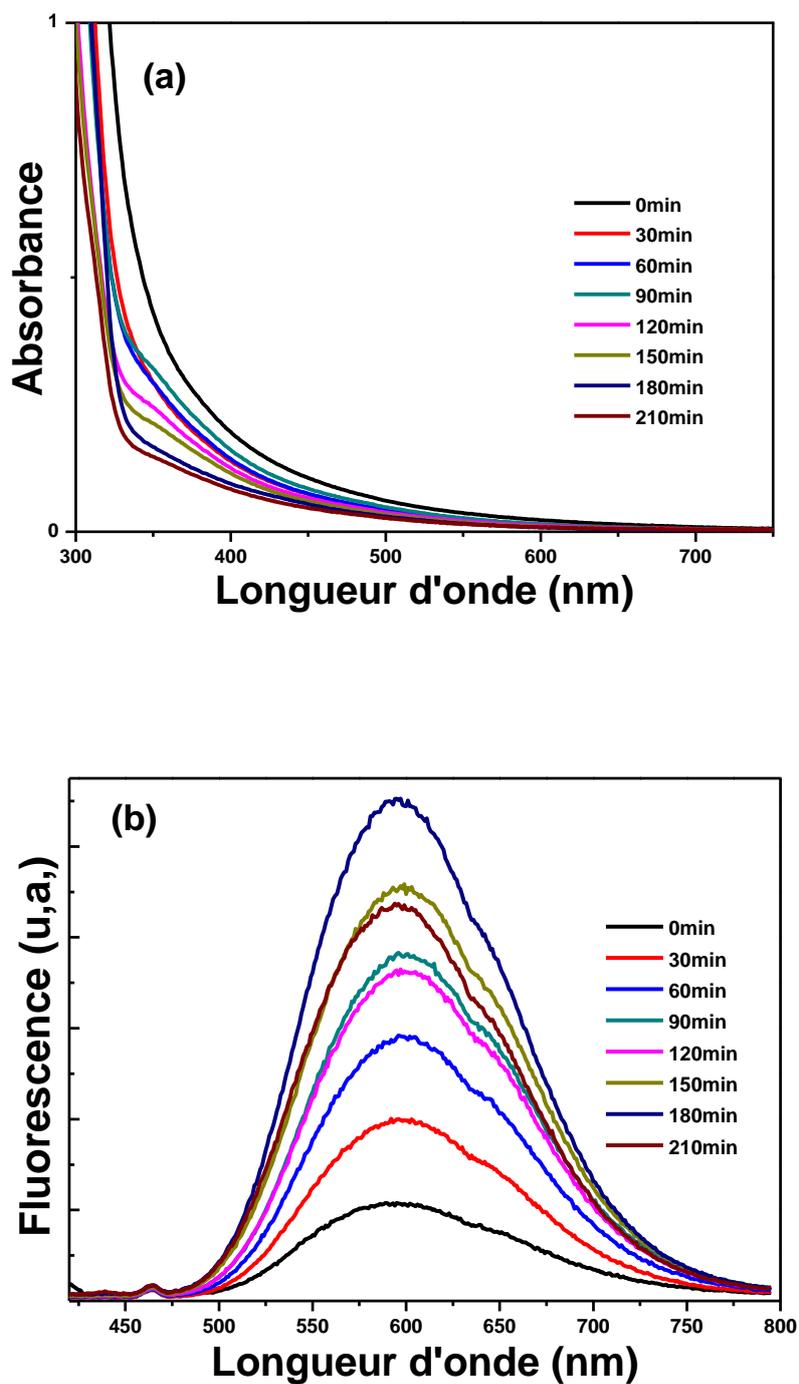
La formation de ces complexes peut être observée dans les spectres d'absorption UV-visible de  $\text{AgNO}_3$  et  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  lors de l'utilisation d'eau ou de la solution de 3-MPA (0,2 M) comme solvant (**Figure II.9**). Nos résultats montrent que de tels complexes et/ou polymères de coordination peuvent se former entre  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{In}^{3+}$  et 3-MPA dans nos conditions de synthèse et que les ions  $\text{Ag}^+$  dans ces complexes présentent probablement une réactivité plus faible que les ions  $\text{Ag}^+$  solvatés, ce qui retarde leur réaction avec les anions  $\text{S}^{2-}$  et donc leur incorporation dans les cœurs AIS.



**Figure II.9.** Spectres d'absorption UV-visible des précurseurs Ag et In dans l'eau et dans la solution de 3-MPA avec une concentration 0,2 M.

### II.2.2 Propriétés optiques

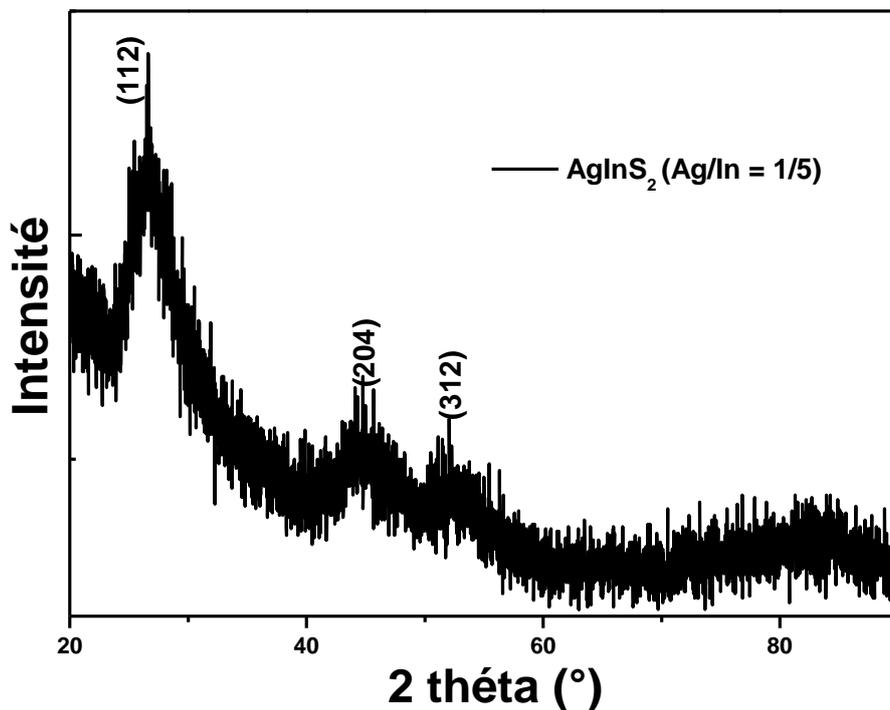
Les spectres d'absorption UV-visible et de PL enregistrés pendant la préparation du cœur AIS (Ag/In = 1/15) sont donnés sur la **figure II.10**. Comme habituellement observé pour les QDs I-III-VI<sub>2</sub>, les QDs AIS présentent une absorption large allant de l'UV au visible [11,12]. Seule un large épaulement sans pic excitonique bien défini peut-être observé. Cela provient de la distribution des états vibrationnels en raison des inhomogénéités dans les compositions des nanocristaux et non d'une large distribution de tailles. L'amorce des spectres d'absorption UV-visible reste quasiment inchangé pendant la synthèse, indiquant que les cœurs AIS se sont formés rapidement après injection de Na<sub>2</sub>S dans le milieu réactionnel (**Figure II.10a**). L'intensité de fluorescence augmente avec le temps, atteignant sa valeur maximale après 180 min avant de diminuer (**Figure II.10b**).



**Figure II.10.** Évolutions temporelles (a) des spectres d'absorption UV-visible et (b) d'émission de PL lors de la synthèse des cœurs AIS (réaction conduite à 100 °C avec un rapport Ag/In de 1/15).

### II.2.3 Propriétés Structurales

La **figure II.11** montre le spectre de diffraction des rayons X des cœurs AIS préparés avec le rapport molaire Ag/In=1/5. Tous les pics de diffraction peuvent être indexés à la phase AgInS<sub>2</sub> tétragonale de chalcopyrite (JCPDS No.01-075-0117). Ce diffractogramme est constitué de trois pics majeurs à des valeurs 2θ de 26,9°, 45,0° et 52,3°, correspondant respectivement aux plans (112), (204) et (312). Aucun autre pic n'a pas trouvé, ce qui indique qu'il n'y a pas d'impureté. Les pics de diffraction larges suggèrent de petites tailles pour les QDs AgInS<sub>2</sub>.

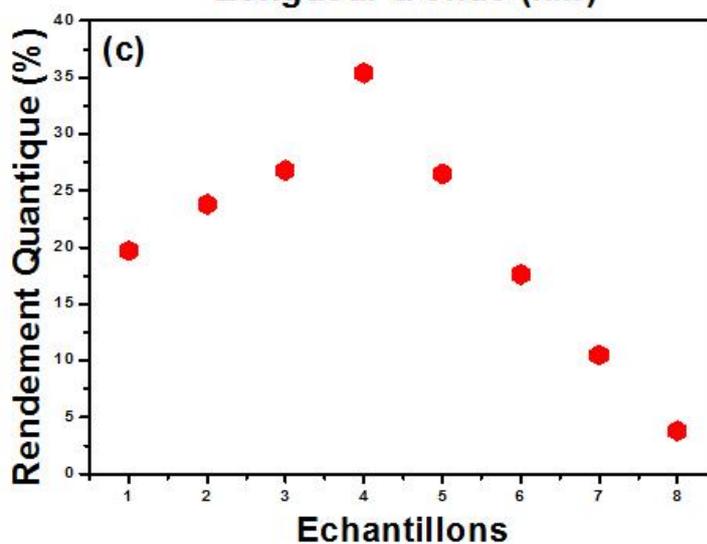
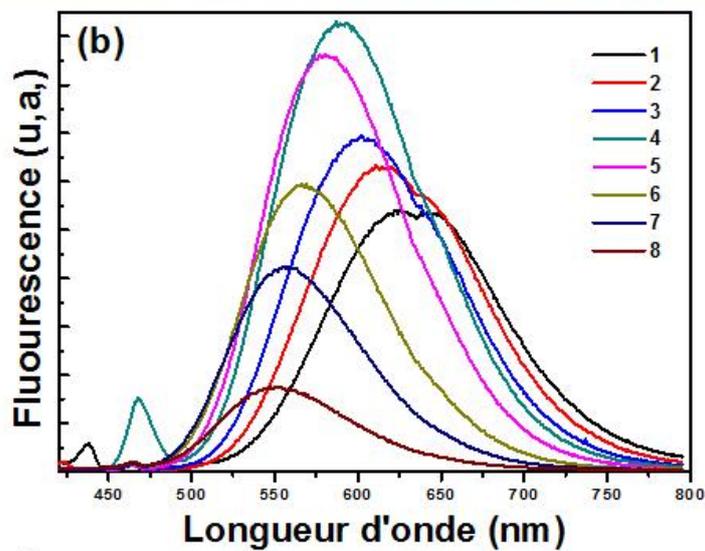
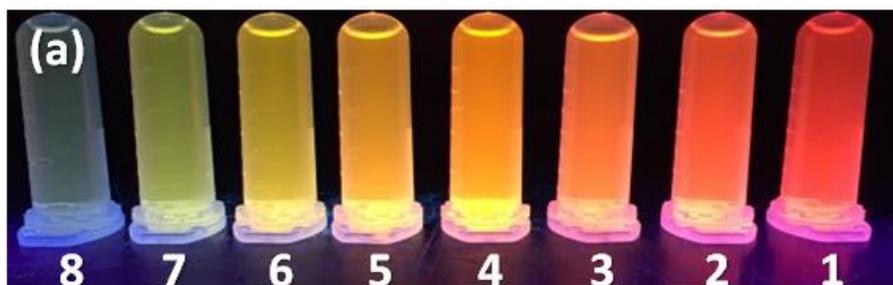


**Figure II.11.** Diffractogramme des QDs AgInS<sub>2</sub> avec le rapport molaire Ag/In=1/5.

### II.2.4 Sélection de taille

Une précipitation sélective en fonction de la taille a été effectuée par addition d'un non-solvant, l'iso-propanol, à la solution brute des QDs AIS@3-MPA dispersés dans l'eau. Dès l'apparition d'un trouble dans la solution, le surnageant et le précipité sont séparés par centrifugation. Cette opération a été répétée jusqu'à ce qu'aucune fluorescence ne soit détectée dans le surnageant. Comme la sédimentation des nanocristaux dans un liquide dépend, entre autres, de la taille et de la structure des nanocristaux, chaque précipité doit contenir des QDs AIS avec des distributions de taille et de composition plus étroites [13]. Les **Figures II.12a,b** montrent que

la solution brute des QDs AIS préparée avec un rapport molaire Ag / In de 1/5 peut être divisée en huit fractions émettant du rouge (640 nm) au jaune (550 nm). Le rendement quantique de fluorescence le plus élevée (35,5%) a été mesuré pour les QDs à émission orange (590 nm, échantillon 4), alors que les QDs à émission jaune présentent des rendements quantiques de PL beaucoup plus faibles (10,5 et 3,8% pour les QDs émettant à 556 et 550 nm, respectivement échantillons 7 et 8) (**Figure II.12c**). Il faut également noter que la valeur de 35,5% déterminée pour l'échantillon 4 est très élevée pour un cœur AIS (les valeurs généralement mesurées sont de l'ordre de 10-15% mais sur un échantillon brut sans sélection de taille et/ou de composition).



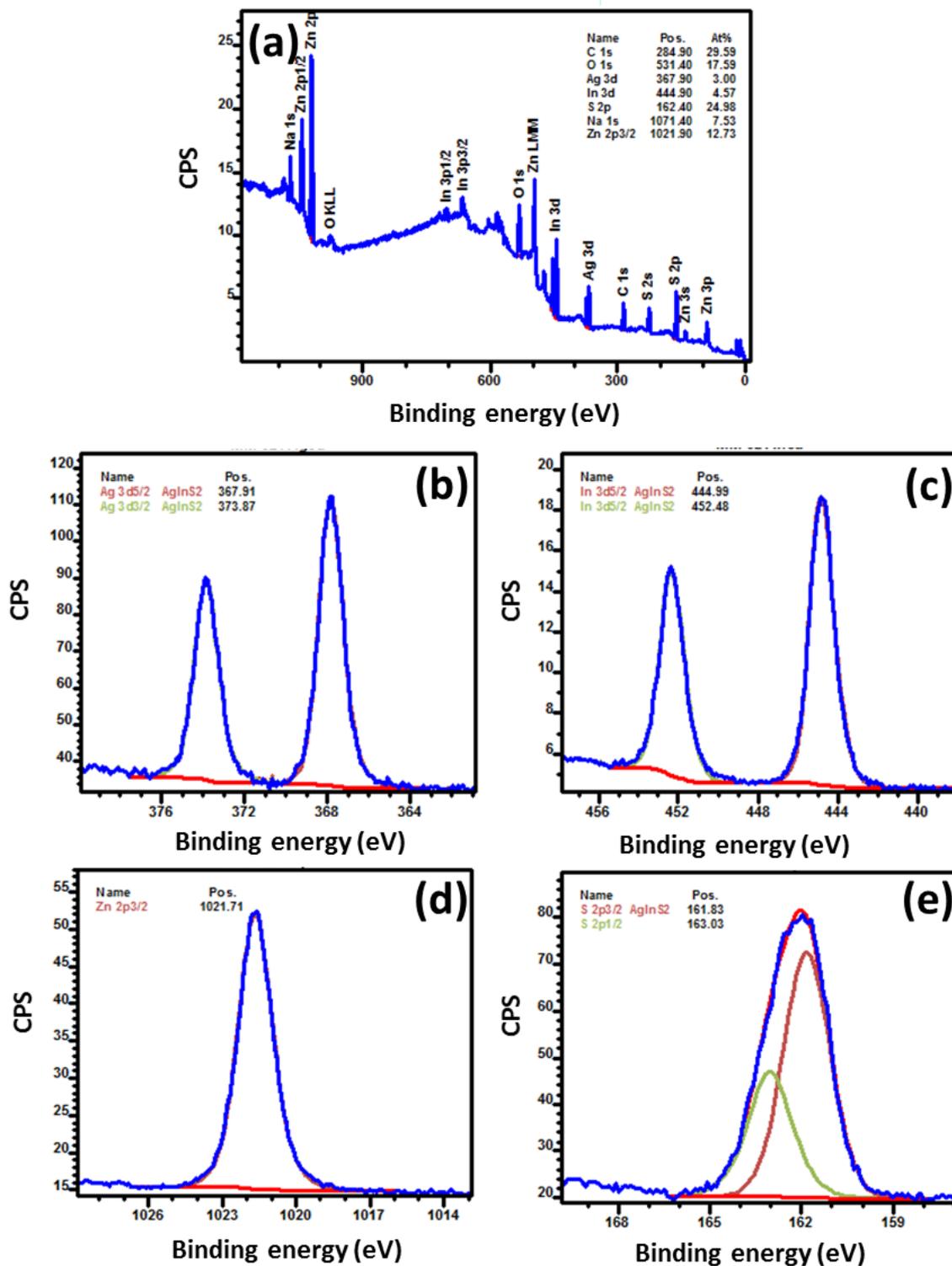
**Figure II.12.** (a) Photographie numérique prise sous un éclairage UV, (b) Spectres d'émission de PL et (c) Rendement quantique de PL dans l'eau des QDs AIS après précipitation sélective en fonction de la taille et de la composition.

## II.3 Synthèse des QDs quaternaires AgInS<sub>2</sub>/ZnS@3-MPA

### II.3.1 Propriétés structurales

#### II.3.1.1 Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

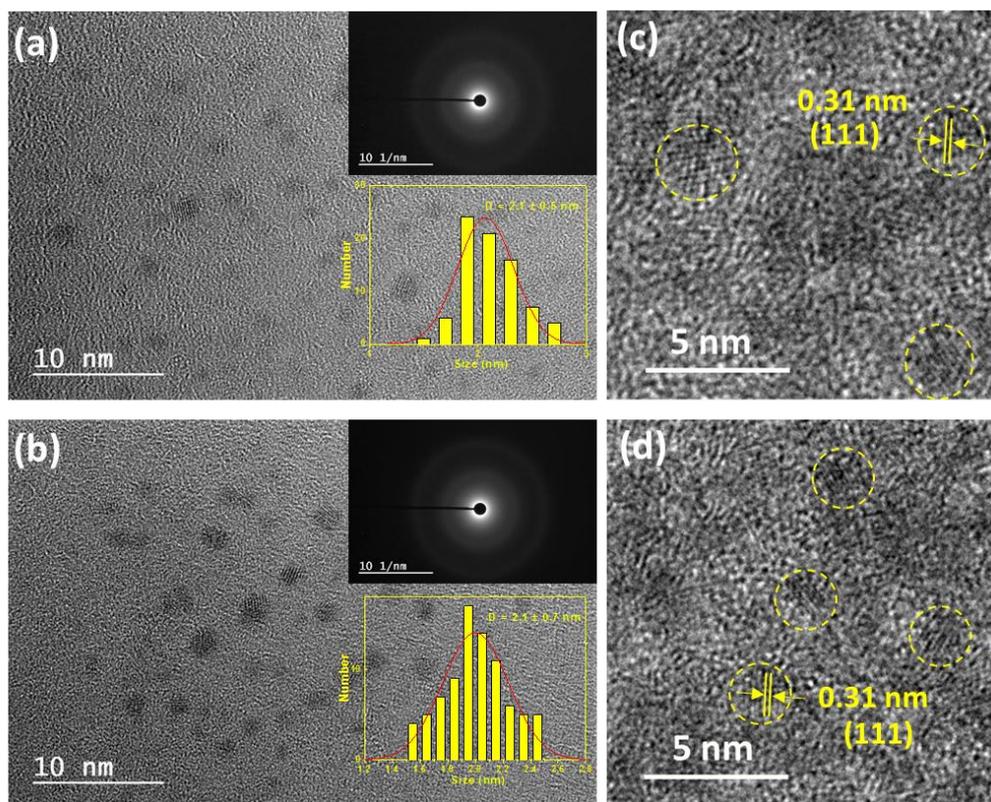
L'état chimique et la composition élémentaire des QDs AIZS ont été analysés par spectroscopie photoélectronique de rayons X (XPS). Le spectre général des QDs AIZS (Ag/In = 1/5) montre uniquement la présence des éléments Ag, In, Zn, S, C, O et Na, et aucune impureté n'a été détectée (**Figure II.13a**). Les deux signaux observés à 367,91 et 373,87 eV dans le spectre haute résolution de Ag correspondent à Ag 3d<sub>5/2</sub> et Ag 3d<sub>3/2</sub> (**Figure II.13b**) [14,15]. Les pics In 3d<sub>5/2</sub> et In 3d<sub>3/2</sub> apparaissent à 444,99 et 452,48 eV et correspondent à In au degré +3 (**Figure II.13c**) [14,15]. Le signal Zn 2p<sub>3/2</sub> est observé à 1021,71 eV (**Figure II.13d**) [14,15]. Enfin, le pic S 2p<sub>3/2</sub> peut être divisé en deux signaux à 161,83 et 163,03 eV correspondant à S dans le noyau AIZS et à S du ligand 3-MPA, respectivement (**Figure II.13e**) [14-16]. Toutes ces données confirment que les états de valence des éléments sont Ag<sup>+</sup>, In<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup> et S<sup>2-</sup>.



**Figure II.13.** (a) Spectre général et spectres XPS haute résolution de (b) Ag 3d<sub>5/2</sub>, (c) In 3d<sub>5/2</sub>, (d) Zn 2p et (e) S 2p des QDs AIZS préparés avec un rapport Ag/In de 1/5.

### II.3.1.2 Microscopie électronique à transmission (MET)

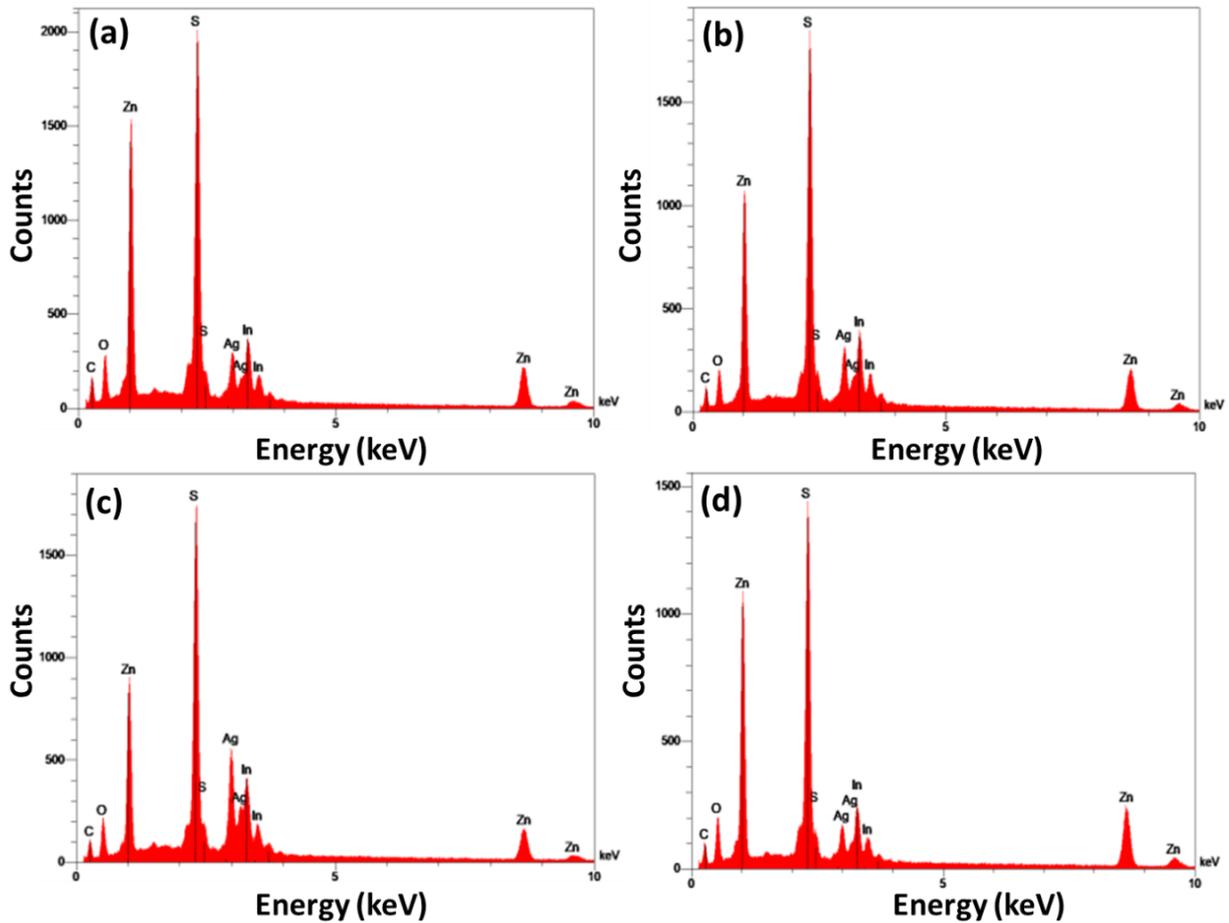
Des images représentatives de microscopie électronique en transmission (MET) et MET-HR des QDs AIZS préparées avec des rapports molaires Ag/In de 1/15 et 1/5 sont données à la **Figure II.14**. Les QDs présentent une morphologie quasi sphérique et sont bien dispersés (**Figure II.14a, b**). La taille moyenne des QDs AIZS préparés a été déterminée comme étant d'environ 2,1 nm, ce qui indique que la variation du rapport des précurseurs (Ag/In de 1/15 et 1/5) n'influence pas de manière significative la taille des nanocristaux (**Figure II.14a, b**). Les plans du réseau cristallin sont bien définis et continus dans les images MET-HR et confirment la cristallinité élevée des QDs AIZS ainsi que la croissance épitaxiale cohérente de la coquille ZnS autour du noyau AIZS (**Figure II.14c, d**). La distance inter-réticulaire entre les plans adjacents du réseau est de 0,31 nm, ce qui correspond au plan cristallin (111) de ZnS cubique. Les clichés de diffraction des électrons (SAED) associés montrent des anneaux larges et diffus typiques de nanoparticules (**Figure II.14a, b**) et sont en bon accord avec la phase cubique.



**Figure II.14.** Images MET et MET-HR des QDs AIZS préparés avec des rapports Ag/In de 1/15 (a et c) et 1/5 (b et d). (a) et (b) montrent les clichés de diffraction des électrons et les distributions de taille des particules.

### II.3.1.3 Microanalyse en dispersion d'énergie X (EDX)

Les analyses de spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX) associées à la microscopie MET présentées sur la **Figure II.15** montrent la présence des éléments Ag, In, Zn et S dans les QDs AIZS. Les compositions théoriques et réelles de ces QDs sont données dans le **Tableau II.1**.



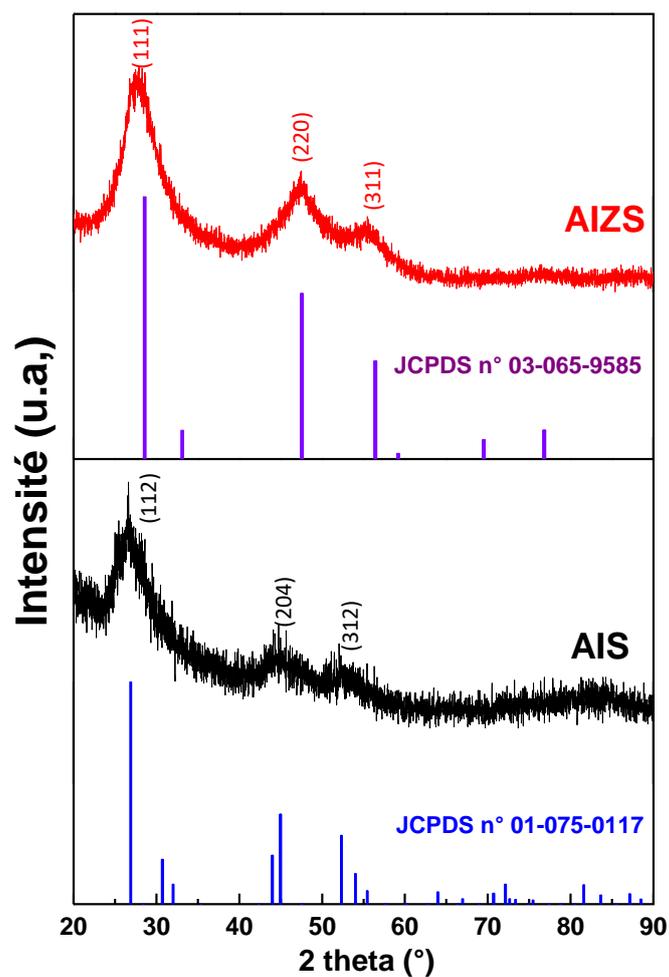
**Figure II.15.** Analyses EDX des QDs AIZS préparées avec les rapports Ag/In de (a) 1/5, (b) 1/3, (c) 1/2 et (d) 1/1.

**Tableau II.1.** Compositions théoriques et réelles des QD AIZS déterminées par les analyses EDX et XPS.

Ag/In ratio	Composition théorique	Composition expérimentale
1/30	$\text{Ag}_1\text{In}_{30}\text{Zn}_{64}$	$\text{Ag}_1\text{In}_{0.74}\text{Zn}_{3.21}$
1/15	$\text{Ag}_1\text{In}_{15}\text{Zn}_{32}$	$\text{Ag}_1\text{In}_{0.71}\text{Zn}_{1.97}$
1/5	$\text{Ag}_1\text{In}_5\text{Zn}_{12}$	$\text{Ag}_1\text{In}_{1.12}\text{Zn}_{1.65}$
1/3	$\text{Ag}_1\text{In}_3\text{Zn}_8$	$\text{Ag}_1\text{In}_{0.96}\text{Zn}_{1.34}$
1/1	$\text{Ag}_1\text{In}_1\text{Zn}_4$	$\text{Ag}_1\text{In}_{1.21}\text{Zn}_{1.88}$
2/1	$\text{Ag}_1\text{In}_{0.5}\text{Zn}_3$	$\text{Ag}_1\text{In}_{0.52}\text{Zn}_{2.88}$

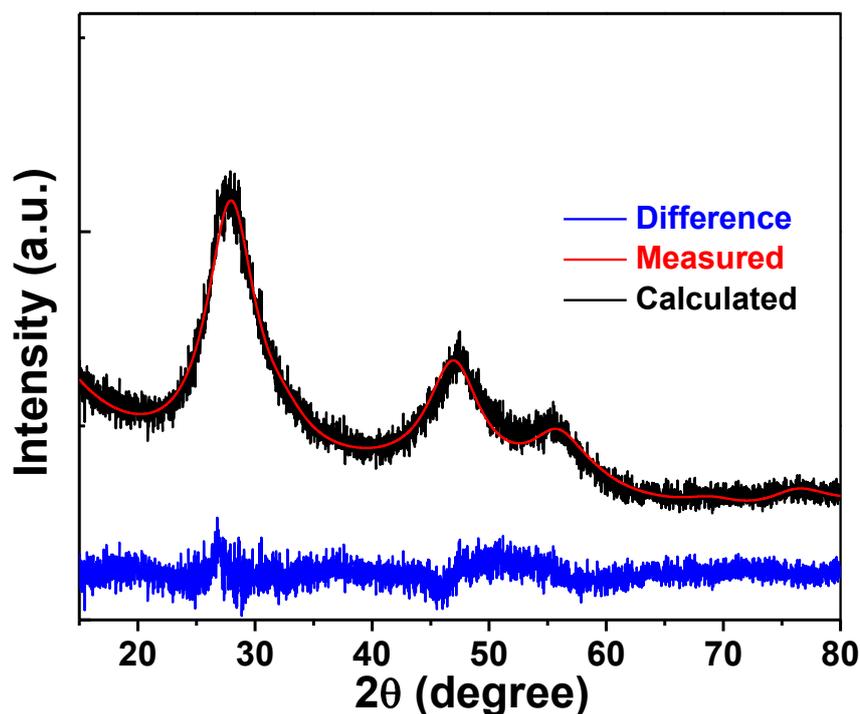
#### II.3.1.4 Diffraction des rayons X (DRX)

La cristallinité des QDs AIZS a été confirmée par des analyses de diffraction des rayons X. Les diffractogrammes représentatifs des QDs AIS et AIZS préparés avec un rapport Ag/In de 1/5 sont illustrés à la **Figure II.16**.



**Figure II.16.** Diffractogrammes DRX des QDs AIS et AIZS ( $\text{Ag/In} = 1/5$ ).

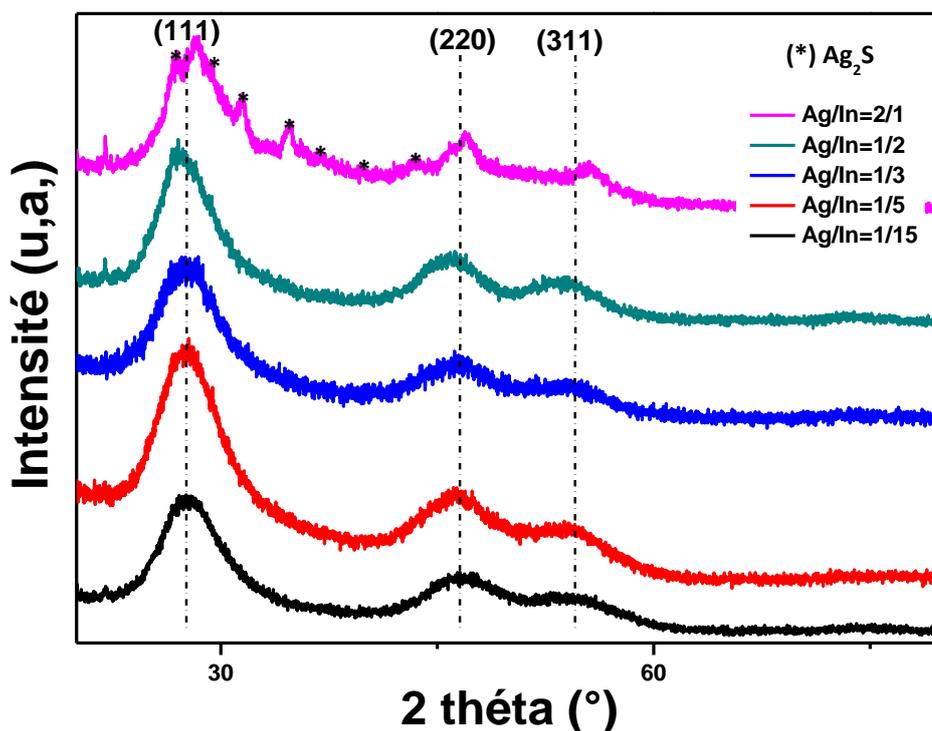
Lors de la diffusion de  $\text{Zn}^{2+}$  dans le cœur AIS, un décalage vers des angles plus élevés, presque à la même position que ceux de ZnS, est observé. Le spectre DRX des QDs AIZS correspond bien à celui de ZnS cubique blende (voir la **figure II.17** pour les données expérimentales et calculées en utilisant une constante de réseau  $a$  de 0,5399 nm).



**Figure II.17.** Spectres DRX mesuré (ligne rouge) et calculé (ligne noire) des QDs AIZS. La ligne bleue correspond à la différence entre les spectres DRX mesuré et calculé.

Ces résultats indiquent une diminution des paramètres du réseau due au plus petit rayon ionique de  $\text{Zn}^{2+}$  (0,06 nm) par rapport à celui d' $\text{Ag}^+$  (0,1 nm) et  $\text{In}^{3+}$  (0,062 nm) et donc la formation d'un alliage contenant Ag, In, Zn et S simultanément au dépôt d'une coquille de ZnS à la surface du noyau AIZS [7]. La taille moyenne des QDs a été estimée à  $3 \pm 1$  nm à l'aide de l'équation de Scherrer, valeur en accord avec les résultats MET.

La **Figure II.18** montre les spectres DRX des QDs AIZS préparés avec les rapports Ag/In de 2/1, 1/2, 1/3, 1/5 et 1/15. Les diffractogrammes montrent qu'aucune impureté n'est détectable, à l'exception des QDs AIZS préparés avec le rapport molaire Ag/In égal à 2/1, qui contient de petites quantités de  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

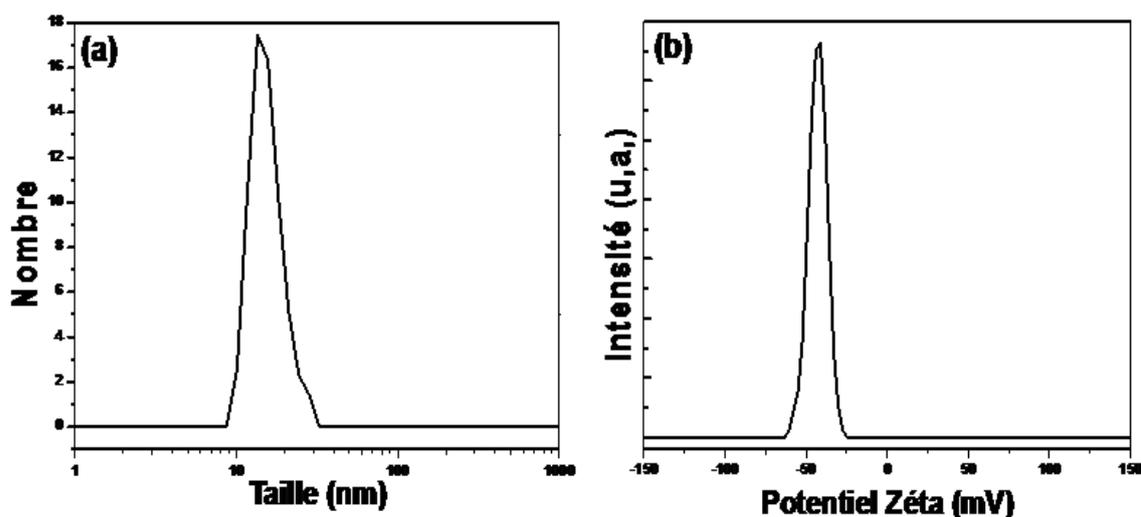


**Figure II.18.** Diffractogrammes des QDs AIZS préparés avec des rapports Ag/In de 2/1, 1/2, 1/3, 1/5 et 1/15.

#### II.3.1.5 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La petite taille des QDs AIZS dispersés dans l'eau a été confirmée par la diffusion dynamique de la lumière (DLS). Par exemple, la **figure II.19a** montre les données DLS pour les QDs AIZS préparées avec le rapport molaire Ag/In de 1/5. Le diamètre hydrodynamique (exprimé en nombre) est de  $13,5 \pm 2$  nm, avec un indice de polydispersité (IPD) d'environ 0,2. Le rayon hydrodynamique est supérieur à celui déterminé par microscopie électronique en transmission, en raison de la couronne d'hydratation à la périphérie des QDs.

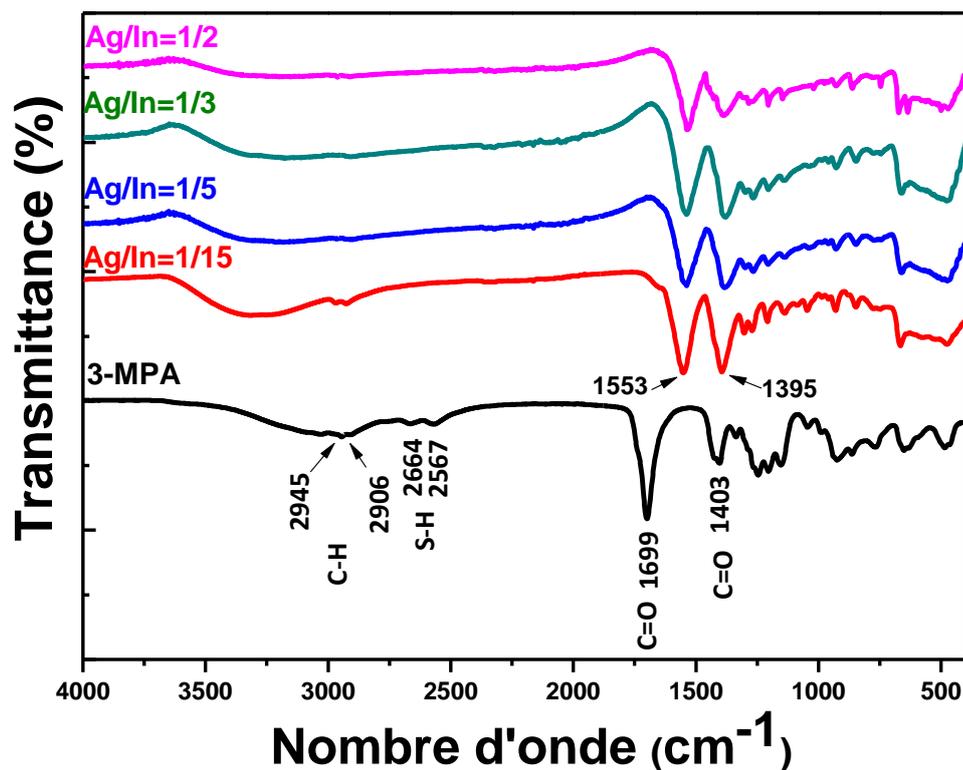
La charge de surface est presque similaire pour tous les nanocristaux préparés ( $-44 \pm 3,2$  mV) en raison de la forte densité du ligand 3-MPA chargé négativement à leur périphérie (**Figure II.19b**), ce qui indique une stabilité colloïdale élevée. Les dispersions aqueuses des QDs AIZS@MPA restent stables pendant au moins six mois à l'ambiante et ne sont pas sujettes à l'agrégation.



**Figure II.19.** (a) Diamètre hydrodynamique à 20°C des QDs AIZS @ MPA déterminé par DLS et (b) leur potentiel Zeta. Les mesures de DLS et Zeta (moyenne  $\pm$  s.d.) proviennent de N = 3 expériences.

#### II.3.1.6 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) du 3-MPA pur présente une large bande centrée à  $3037\text{ cm}^{-1}$  attribuée à l'élongation O-H, deux signaux à  $2945$  et  $2906\text{ cm}^{-1}$  attribués aux vibrations C-H, deux pics à  $2664$  et  $2567\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux étirement S-H et deux bandes à  $1699$  et  $1403\text{ cm}^{-1}$  (modes d'élongation asymétrique et symétrique de la fonction  $\text{CO}_2\text{H}$ ) (**Figure II.20**). La disparition de la liaison S-H confirme que le 3-MPA est lié aux atomes de Zn présents à la surface des QDs AIZS via la fonction thiol. Les vibrations asymétriques et symétriques du groupe carboxylate  $\text{CO}_2^-$  apparaissent respectivement à  $1553$  et  $1395\text{ cm}^{-1}$  pour les QDs AIZS. Ces résultats montrent que le ligand 3-MPA est ancré à la surface des QDs AIZS.

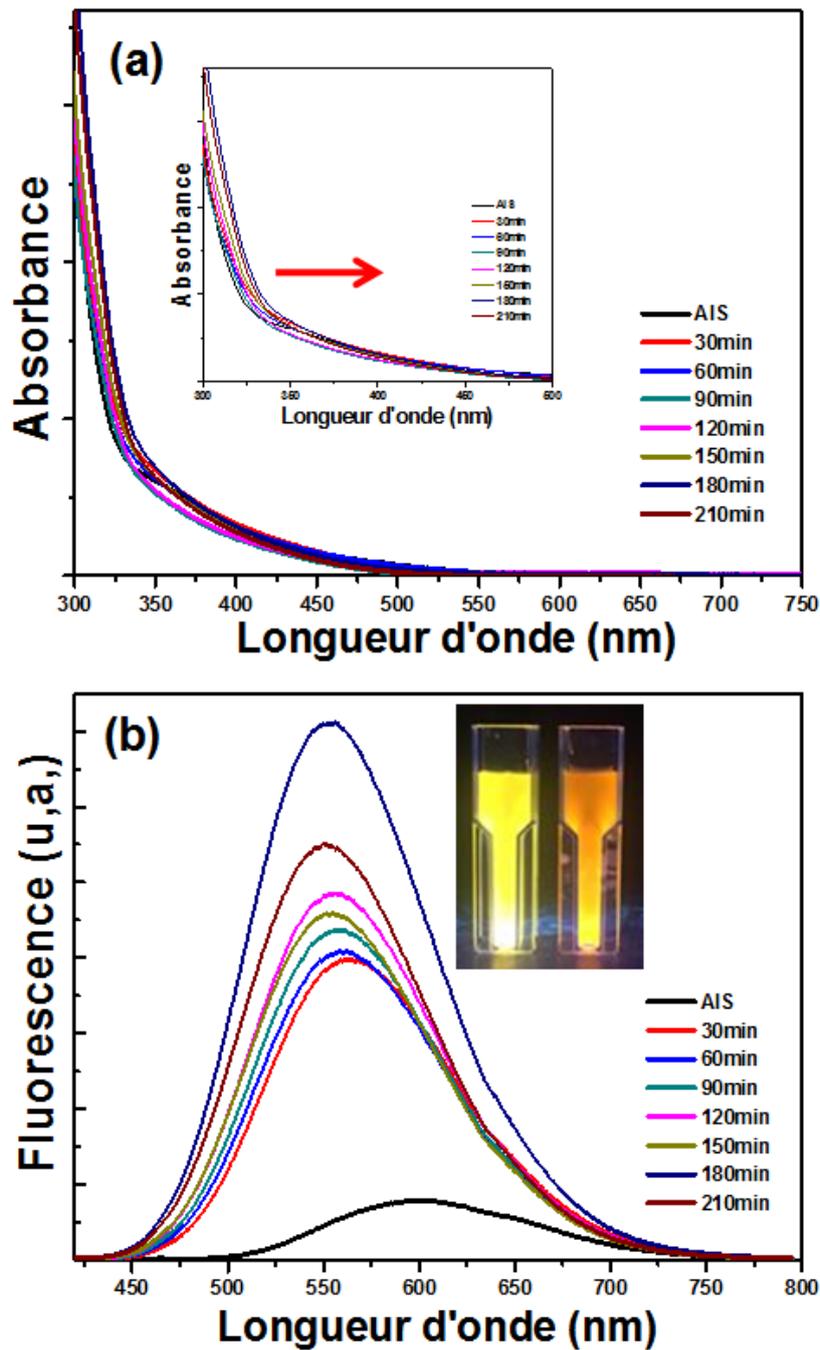


**Figure II.20.** Spectres FT-IR du 3-MPA pur et des QDs AIZS préparés avec des rapports Ag/In de 1/15, 1/5, 1/3 et 1/2.

### II.3.2 Propriétés optiques

#### II.3.2.1 Diffusion du Zn

Lors de la synthèse des QDs cœur/coquille,  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  (1 mmol) est injecté dans la solution des QDs AIS et le mélange est agité pendant environ 120 min au reflux. Lors de l'ajout de  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ , le pH diminue à 6,3 en raison de la consommation des anions hydroxydes par l'hydrolyse du précurseur de Zn. Le léger décalage vers le rouge des spectres d'absorption UV-visible suggère non seulement que les ions  $\text{Zn}^{2+}$  diffusent dans les noyaux AIS mais également qu'une coquille ZnS se forme à la périphérie des QDs AIZS, produisant des nanocristaux cœur/coquille AIZS/ZnS (**Figure II.21a**). Pour les QDs AIZS préparés avec un rapport molaire Ag/In de 1/5, un décalage vers le bleu de 600 à 533 nm est immédiatement observé après l'ajout du précurseur du zinc, indiquant le déplacement des orbitales Ag 4d en raison de la diffusion des ions  $\text{Zn}^{2+}$  dans les cœurs AIS (**Figure II.21b**).

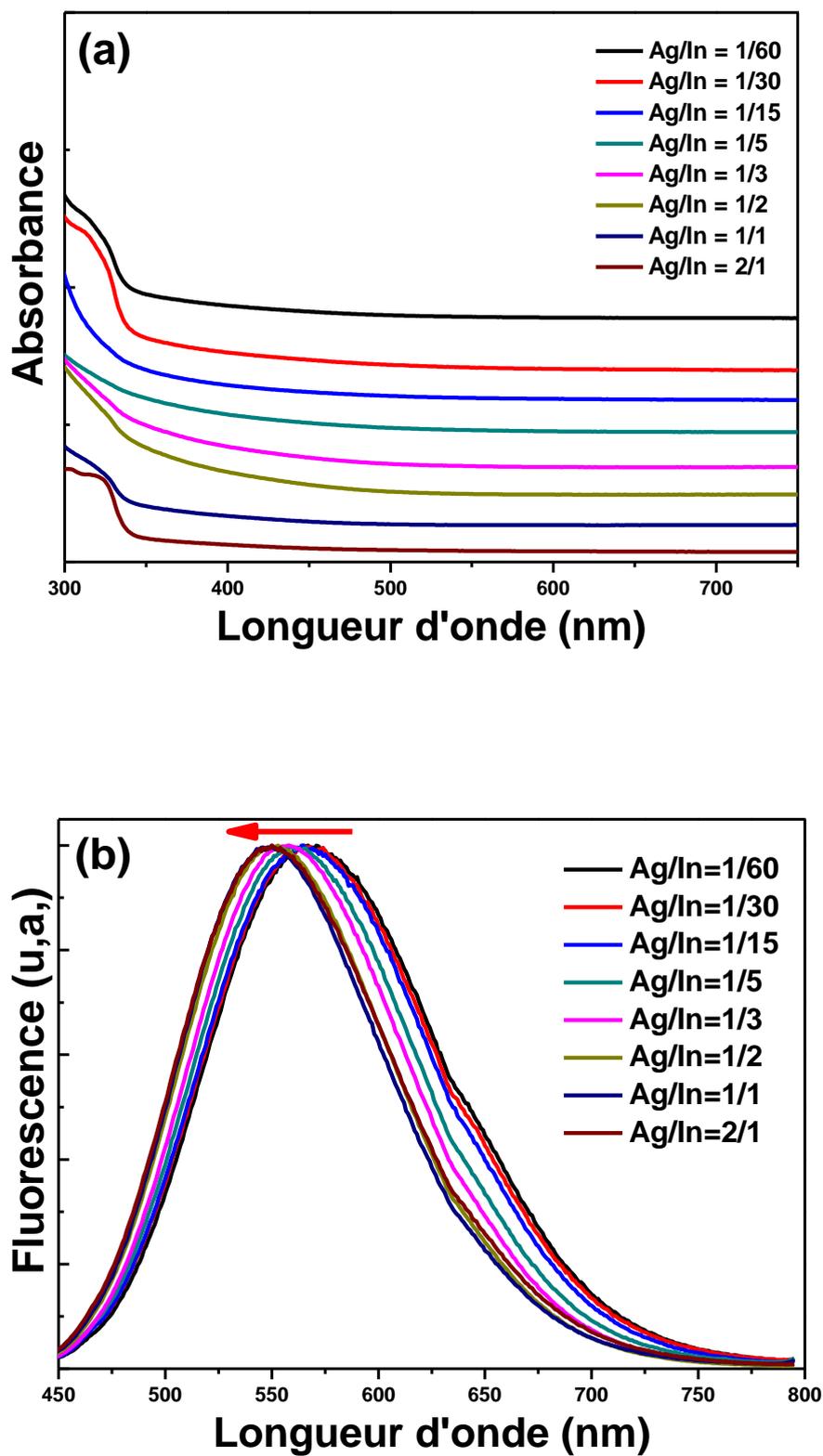


**Figure II.21.** Évolutions temporelles des spectres (a) d'absorption UV-visible et (b) d'émission de PL lors de la synthèse des QDs AIZS (rapport Ag/In de 1/5). L'encart de (a) est un agrandissement des spectres d'absorption montrant le décalage vers le rouge observé lors de la synthèse des QDs AIZS et l'encart de (b) est une photographie prise sous un éclairage UV des QDs AIS et AIZS.

### II.3.2.2 Effet du rapport molaire Ag/In

La **Figure II.22** montre les propriétés optiques des QDs AIZS lors de la variation du rapport molaire Ag/In. Comme précédemment, les spectres d'absorption UV-visible ne présentent aucun pic marqué (**Figure II.22a**) [11,12]. Le décalage vers le bleu des spectres d'émission de PL observé pour les QDs cœurs AIS avec l'augmentation du rapport molaire Ag/In impacte les spectres des QDs AIZS et le maximum de l'émission de PL baisse de 571 à 546 nm lorsque le rapport Ag/In varie de 1/60 à 2/1 (**Figure II.22b**). L'émission des pièges de surface disparaît après la formation de la coquille ZnS qui entoure le cœur AIS. La largeur à mi-hauteur des spectres d'émission de PL est d'environ 110 nm et un décalage de Stokes marqué est observé entre l'absorption UV-visible et l'émission PL.

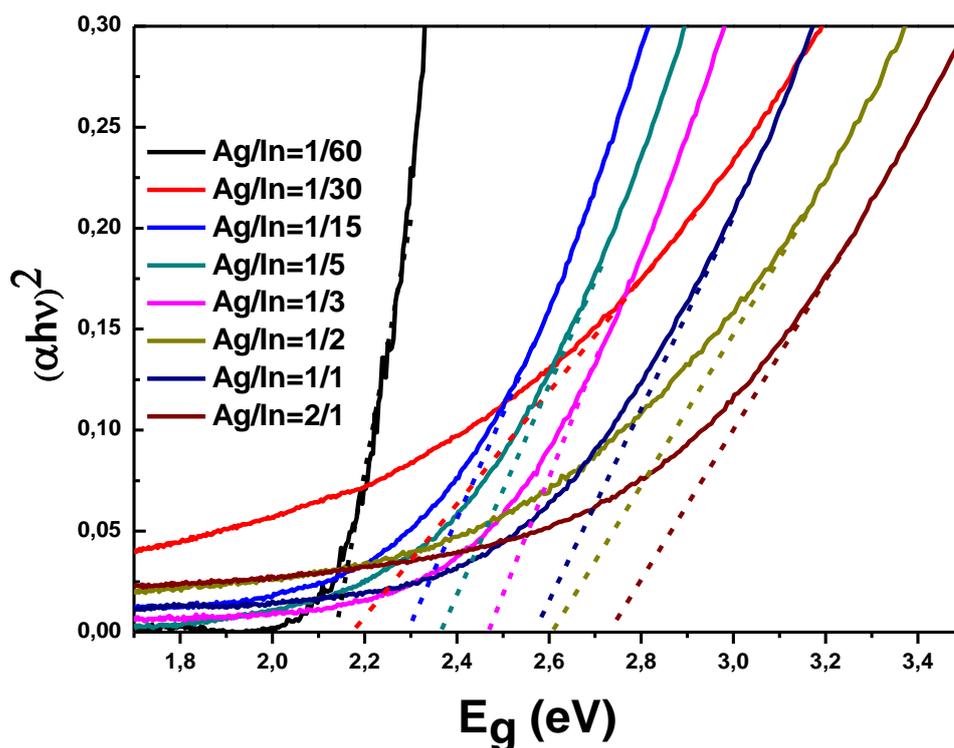
Le rendement quantique de PL des cœurs AIS est relativement faible en raison de la forte densité en défauts de surface (les valeurs les plus élevées, 9-15%, ont été mesurées pour les QDs préparés avec des rapports Ag/In de 1/15, 1/5, 1/3 et 1/2). Après alliage et couverture avec ZnS, les rendements quantiques de PL augmentent de manière significative en raison de la passivation du cœur AIZS avec la coquille ZnS à large bande interdite (les RQ de PL relatifs de 61, 65, 63 et 61% ont été mesurés pour les QDs AIZS préparés avec des rapports Ag/In de 1/15, 1/5, 1/3 et 1/2, respectivement) [17]. Les RQ de PL absolus correspondent raisonnablement aux RQ de PL relatifs (54, 57, 54 et 56% pour les QDs AIZS préparés avec des rapports Ag/In de 1/15, 1/5, 1/3 et 1/2, respectivement) considérant que les RQ de PL absolus ont été mesurés avec une source de lumière plus intense (450 W) et que des incertitudes variant entre 5 et 10% peuvent être atteintes pour la détermination des rendements quantiques de PL [18]. Les rendements quantiques de PL élevés déterminés pour les QDs AIZS résultent probablement de la haute densité du ligand 3-MPA à leur surface et de la passivation effective des états de surface par la coquille ZnS qui permettent d'éliminer les transitions non radiatives.



**Figure II.22.** Spectres (a) d'absorption UV-visible et (b) d'émission PL normalisés des QDs AIZS lors de la variation du rapport Ag/In de 1/60 à 2/1.

### II.3.2.3 Evolution de l'énergie de gap $E_g$

La bande interdite ( $E_g$ ) des QDs AIZS a été déterminée à partir des tracés de Tauc de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $hv$ , où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $h$  est la constante de Planck et  $v$  est la fréquence de la lumière (**Figure II.23**). La bande interdite varie de 2,15 à 2,73 eV avec l'augmentation du rapport Ag/In de 1/60 à 2/1, ce qui est cohérent avec les propriétés optiques précédemment décrites des cœurs AIS.

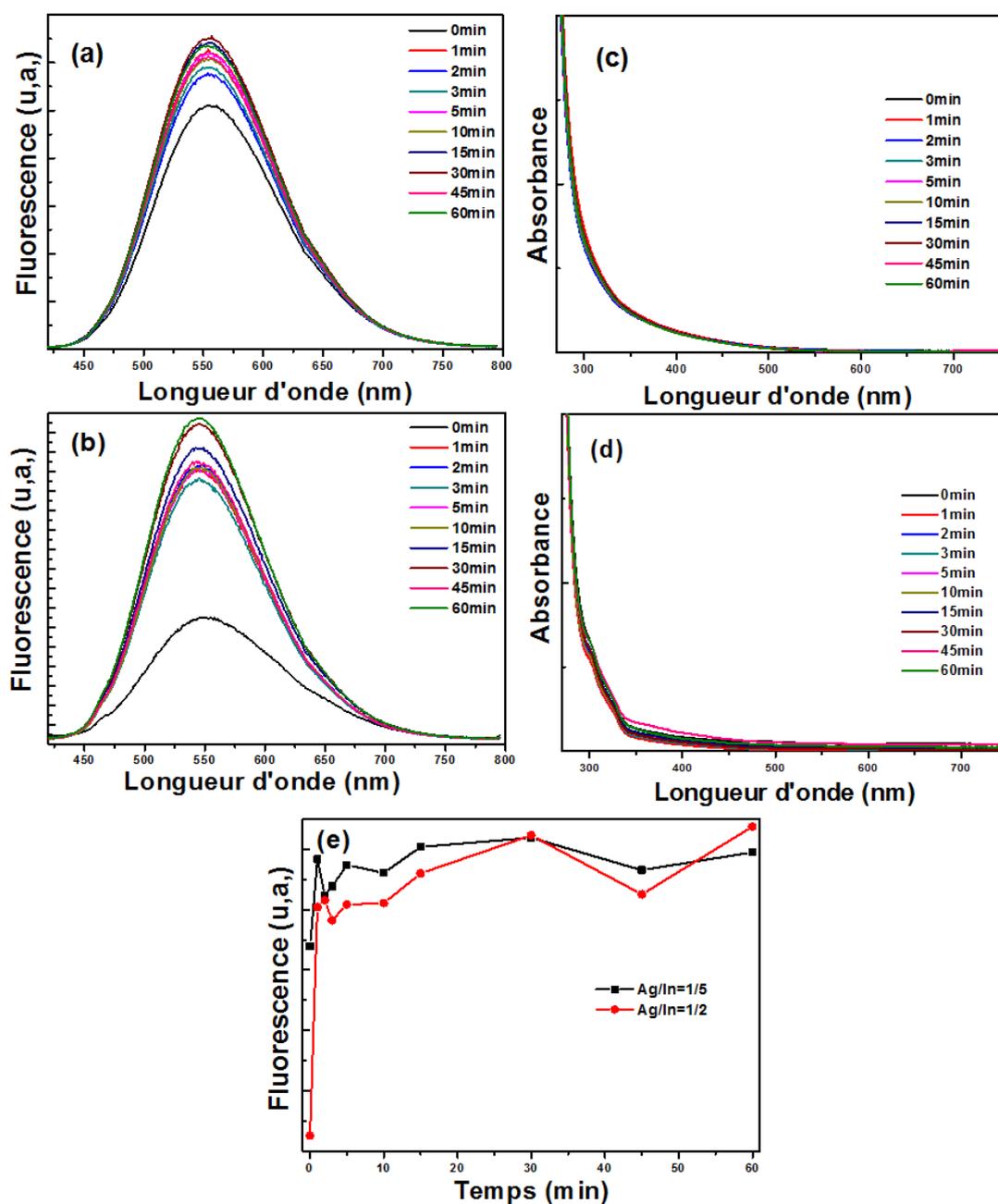


**Figure II.23.** Détermination de la bande interdite des AIZS QDs à partir de l'extrapolation de la partie linéaire du tracé de  $(\alpha hv)^2$  vs  $hv$ .

### II.3.2.4 Stabilité des QDs

La photostabilité des QDs AIZS préparés avec les rapports molaires Ag/In de 1/5 et 1/2 a également été étudiée. Dans ce but, des dispersions aqueuses de ces nanocristaux ont été irradiées avec une lampe Hg-Xe (intensité de 100 mW/cm<sup>2</sup>) et les évolutions de l'absorption UV-visible et de l'émission de PL ont été suivies durant 1h (**Figure II.24**). Pour les deux QDs, une augmentation significative de l'intensité du PL est observée au cours du temps (jusqu'à 2,5 fois pour les QDs AIZS préparés avec le rapport Ag/In=1/2, **Figure II.24a, b, e**), indiquant que les anions  $S^{2-}$  générés par la décomposition photo-induite du 3-MPA et les cations  $Zn^{2+}$  présents à la surface des QDs crée une coquille supplémentaire en ZnS qui améliore l'efficacité de la

recombinaison de la paire D-A [25]. Ceci est confirmé par le léger décalage vers le rouge de l'absorption UV-visible vers des longueurs d'onde plus élevées (Figure II.24c, d)



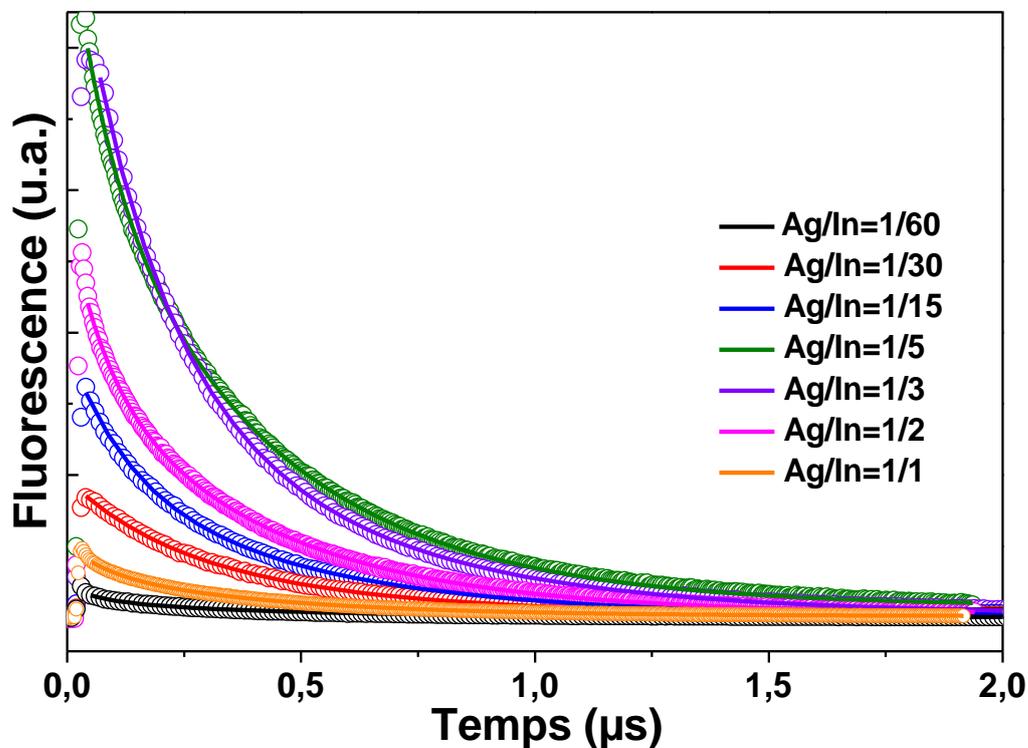
**Figure II.24.** Évolution des spectres d'absorption UV-visible et d'émission de PL des QDs AIZS préparés avec des rapports Ag/In de (a, b) 1/5 et (b, d) 1/2 sous l'irradiation continue d'une lampe Hg-Xe (intensité de 100 mW/cm<sup>2</sup>) et (e) l'évolution temporelle correspondante de l'intensité de la fluorescence.

### II.3.2.5 Durée de vie

Nous avons également étudié l'influence du rapport molaire Ag/In utilisé lors de la synthèse des QDs sur le mécanisme de l'émission de PL via des mesures de PL résolues en temps. Ces mesures ont été réalisées aux longueurs d'onde correspondant aux maxima d'émission de PL des QDs AIZS (voir **Figure II.22b**). Les résultats obtenus ont été ajustés en utilisant une fonction bi-exponentielle :

$$I(t) = A_1 \exp(-t / \tau_1) + A_2 \exp(-t / \tau_2)$$

où  $\tau_1$  et  $\tau_2$  sont les durées de vie de fluorescence, et  $A_1$  et  $A_2$  sont les poids relatifs des composantes du déclin. Les résultats sont présentés sur la **figure II.25** et dans le **tableau II.2**.



**Figure II.25.** Courbes de déclin de PL des QDs AIZS en solution aqueuse lors de la variation du rapport Ag/In. Les courbes de déclin PL ont été mesurées au maximum des signaux d'émission PL (voir **Figure 20b**).

**Tableau II.2.** Durées de vie et fitting des résultats de déclin de fluorescence des QDs AIZS préparés avec différents rapports Ag/In.

Ag/In ratio	A <sub>1</sub>	τ <sub>1</sub> (μs)	A <sub>2</sub>	τ <sub>2</sub> (μs)	τ <sub>av</sub> (μs)
1/60	0.00189	0.0736	0.00235	0.424	0.268
1/30	0.0110	0.225	0.00843	0.567	0.374
1/15	0.0167	0.122	0.0212	0.4407	0.300
1/5	0.0303	0.0856	0.0674	0.396	0.300
1/3	0.0578	0.164	0.0439	0.457	0.290
1/2	0.0211	0.0796	0.0352	0.396	0.278
1/1	0.0353	0.0812	0.0656	0.396	0.286

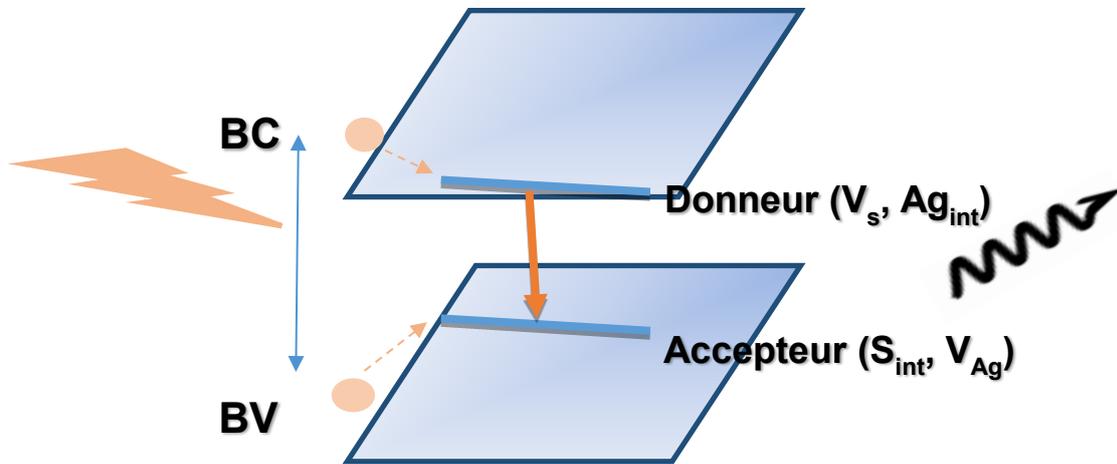
Les courbes de déclin de PL peuvent être ajustées par une fonction bi-exponentielle [11]. La composante rapide τ<sub>1</sub> correspond aux états de piège de surface (liaisons pendantes ou lacunes), et la composante lente τ<sub>2</sub> est liée à la recombinaison D-A provenant des défauts « intragap ». Le rapport A<sub>1</sub>/A<sub>2</sub> est le plus bas (environ 0,45) pour le rapport Ag/In de 1/5, indiquant que les électrons et les trous se recombinent principalement via les états D-A dans ces QDs. Ce résultat est en bon accord avec le rendement quantique de fluorescence élevé (65%) mesuré pour ces nanocristaux.

Les durées de vie moyennes de PL (τ<sub>av</sub>) ont été déterminées en utilisant la relation :

$$\tau_{av} = (A_1\tau_1 + A_2\tau_2) / (A_1 + A_2)$$

Les valeurs calculées sont d'environ 0,3μs quel que soit le rapport molaire Ag/In utilisé. Les longues durées de vie du PL proviennent des nombreux états de piège intrinsèques (V<sub>s</sub> et A<sub>gint</sub>

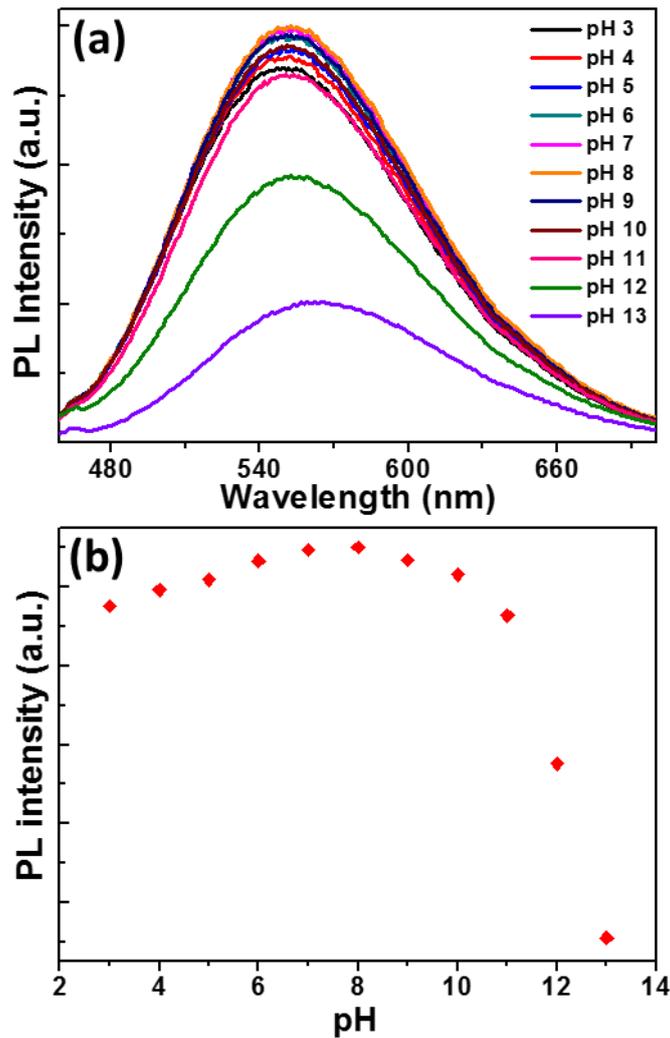
agissent en tant que donneurs, tandis que  $V_{Ag}$  et  $S_{int}$  agissent en tant qu'accepteurs (**Figure II.26**) et différencient clairement les QDs AIZS des QDs de type II-VI comme CdSe ou CdTe, qui présentent une courte durée de vie de PL de dizaines de nanosecondes provenant de l'émission de la bande interdite [11,19–22].



**Figure II.26.** Illustration schématique du mécanisme de PL des QDs AIZS.

### II.3.3 Influence du pH

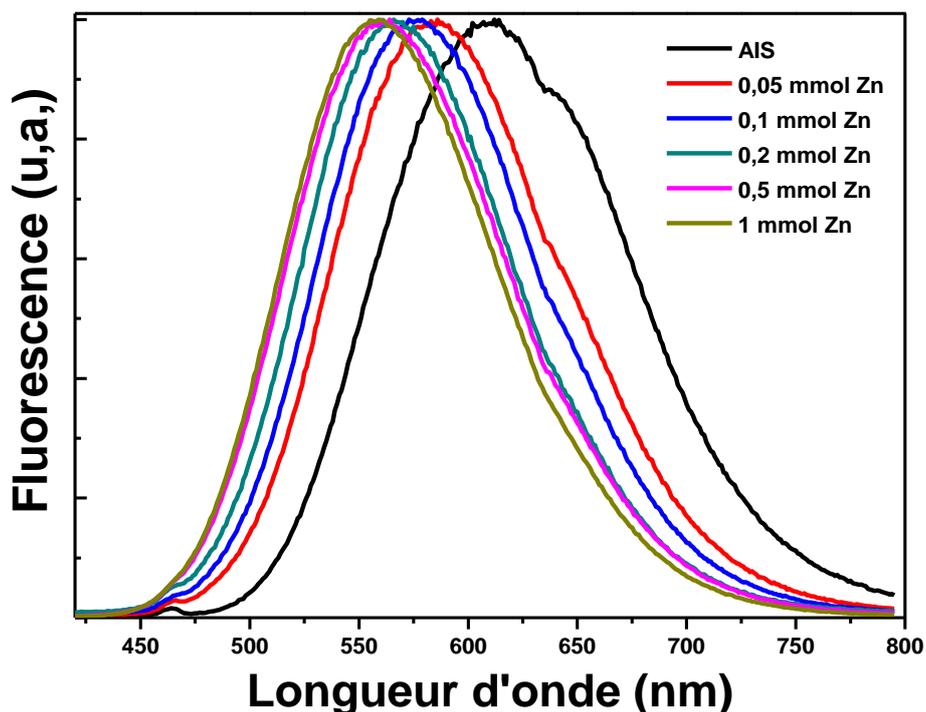
L'influence du pH sur l'émission de PL des QDs AIZS@3-MPA a également été étudiée (**Figure II.27**). Des solutions de 0,1 M de HCl ou de NaOH ont été utilisées pour ajuster le pH. Entre pH 3 et 10, l'intensité du PL reste quasiment stable, l'intensité la plus élevée étant observée à pH 8. À des valeurs de pH supérieures à 11, une diminution marquée de l'intensité du PL accompagnée d'un décalage vers le rouge (de 553 à 566 nm) est observée. Cette diminution provient probablement d'une destruction de la coquille de ZnS due à l'association des anions hydroxyde  $OH^-$  avec les cations  $Zn^{2+}$  présents à la surface des QDs pour former  $Zn(OH)_2$ . En dessous de pH 3, les QDs s'agrègent et précipitent dans la solution aqueuse du fait de la protonation du ligand 3-MPA ( $pK_a = 4,32$ )



**Figure II.27.** (a) Spectres d'émission PL et (b) évolution de l'intensité PL des QDs AIZS lors de la variation du pH de 3 à 13.

### II.3.4 Effet de la concentration en zinc

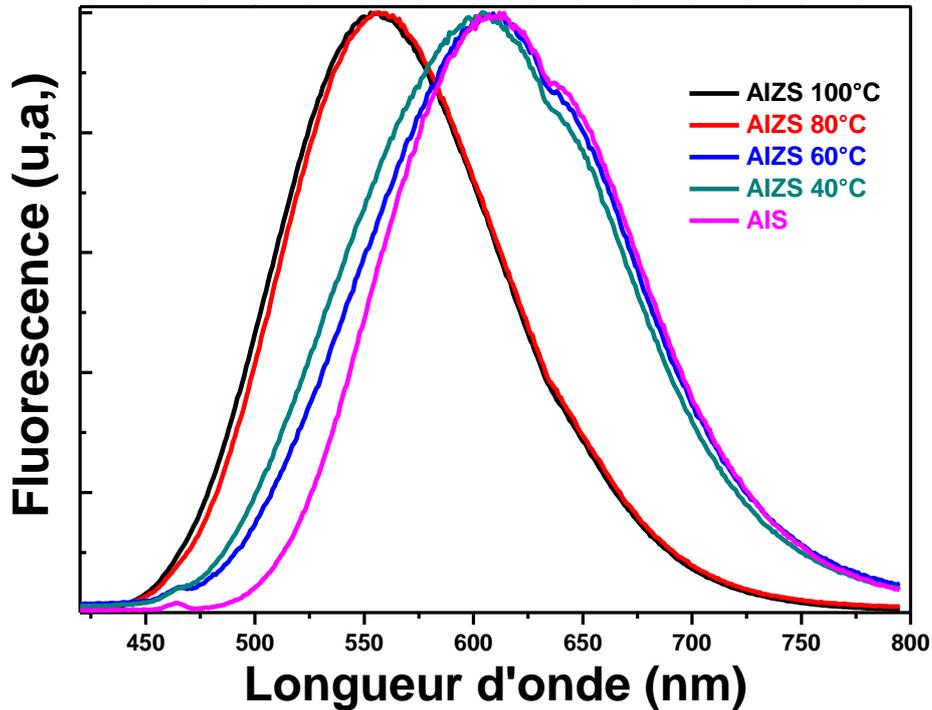
La longueur d'onde d'émission PL des QDs AIZS peut être ajustée en faisant varier la quantité de  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  injectée après la préparation du cœur AIS (**Figure II.28**). En utilisant les QDs AIS émettant à 612 nm ( $\text{Ag}/\text{In} = 1/5$ ), la longueur d'onde d'émission de PL baisse progressivement de 586 à 558 nm avec l'augmentation de la quantité de  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  ajoutée, ce qui confirme une teneur plus élevée en ZnS dans les nanocristaux  $(\text{AgInS}_2)_x(\text{ZnS})_{1-x}$ . Ces résultats indiquent que le procédé de synthèse mis au point permet de préparer des QDs AIZS émettant à la longueur d'onde souhaitée en contrôlant simplement l'énergie de la bande interdite des nanocristaux par la quantité de  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  ajoutée.



**Figure II.28.** Spectres d'émission de PL normalisés présentant l'influence de la quantité de précurseur de Zn ajoutée lors de la synthèse des QDs AIZS (rapport Ag/In de 1/15).

### II.3.5 Effet de la température

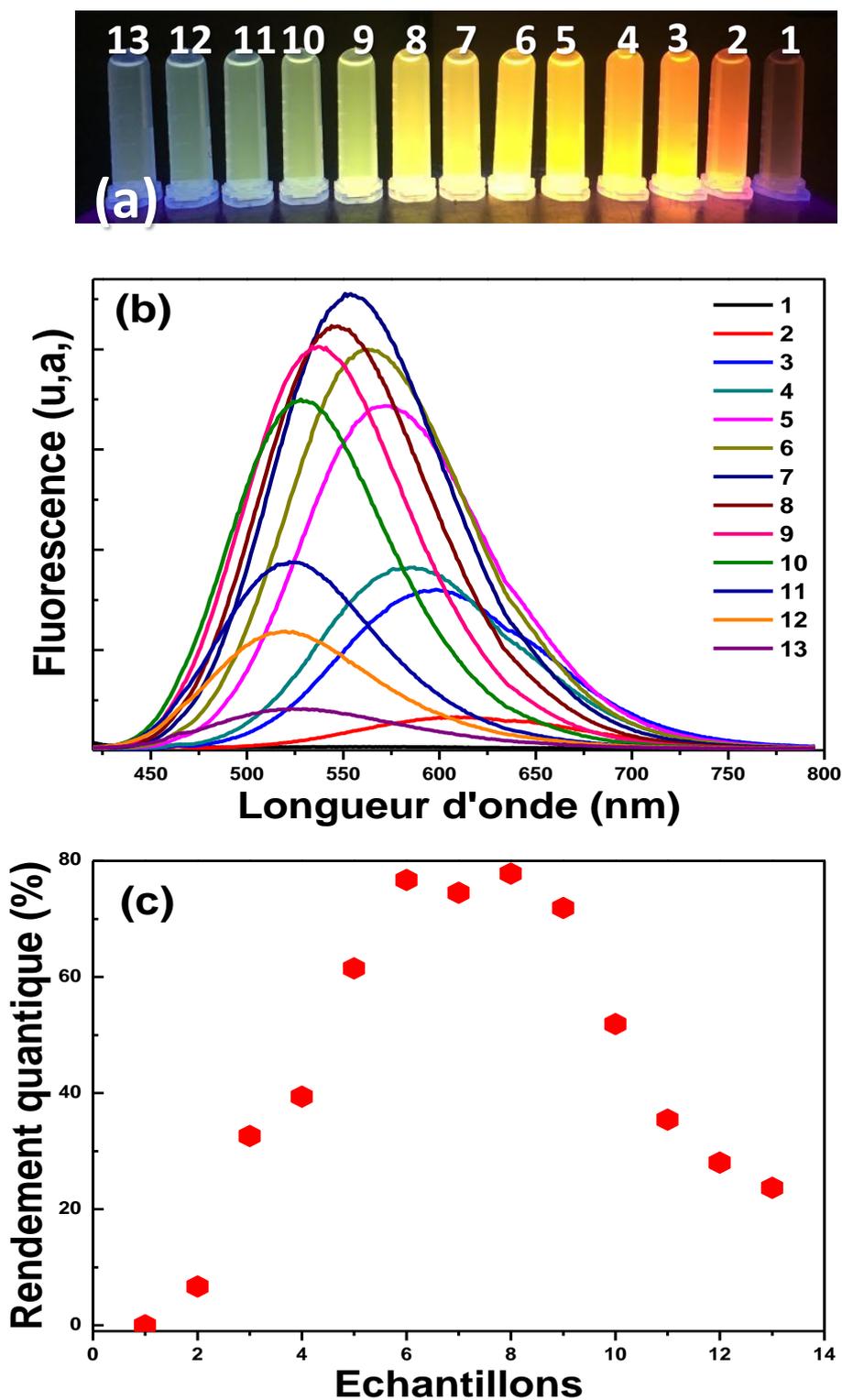
La température influence également sur la cinétique du processus d'alliage entre le cœur AIS et ZnS. En partant de QDs AIS émettant à 626 nm (Ag/In = 1/15) et en injectant 1 mmol de Zn(OAc)<sub>2</sub>, des QDs AIZS émettant à 605 nm peuvent être préparés à 40 ou 60°C, tandis que le décalage vers le bleu est significativement plus prononcé (émission à environ 555 nm) si la réaction est conduite à 80 ou 100°C (**Figure II.29**). Il convient également de noter la diminution marquée de la largeur à mi-hauteur des spectres d'émission de PL (environ 145 nm pour les réactions menées à 40 ou 60°C vs 110 nm pour les réactions effectuées à 80 ou 100°C).



**Figure II.29.** Spectres normalisés d'émission de PL montrant l'influence de la température sur la cinétique de formation des QDs AIZS préparés avec un rapport Ag/In de 1/15.

### II.3.6 Sélection de taille

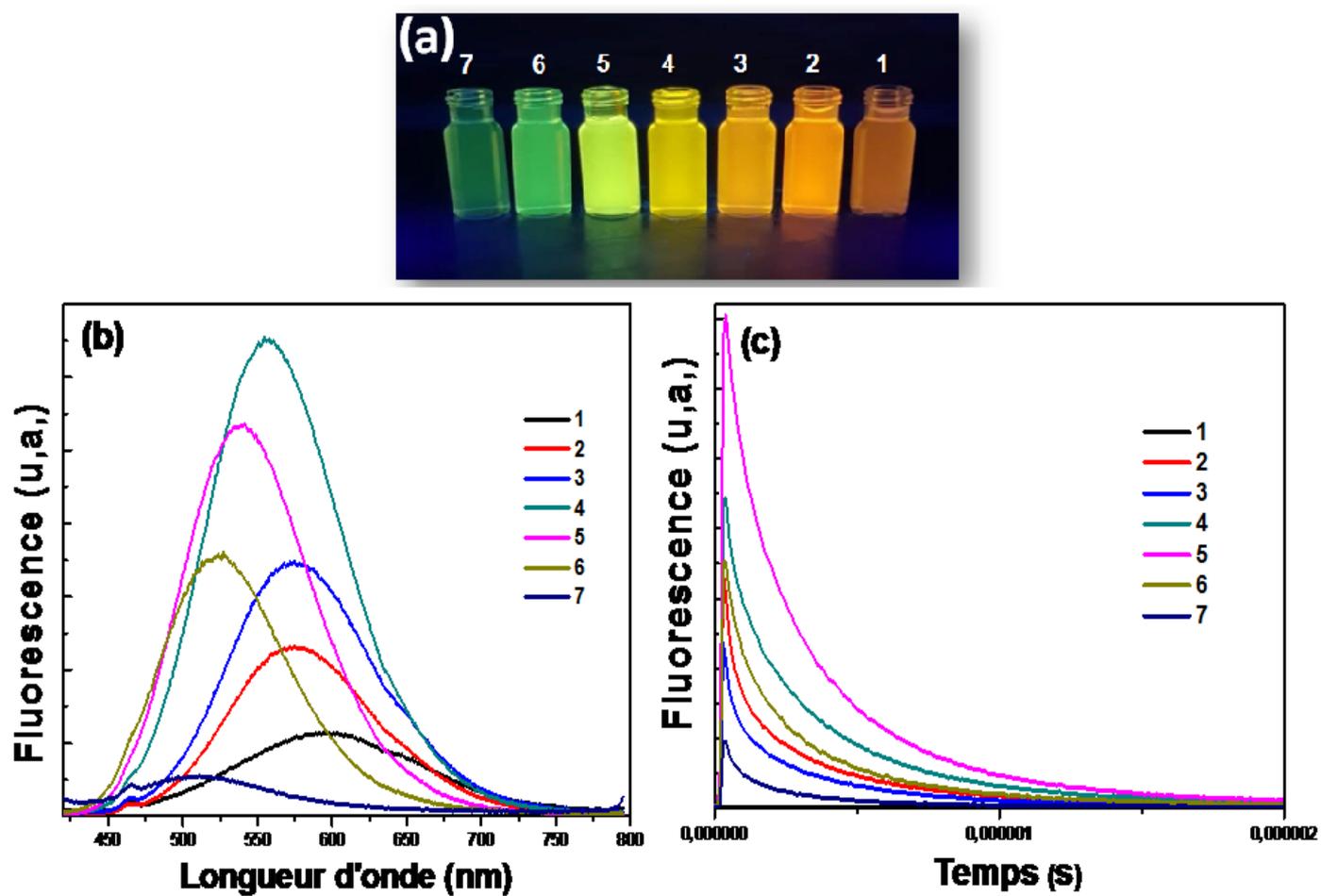
Une précipitation sélective en fonction de la taille similaire à ce qui est décrit au paragraphe **II.2.4** a été réalisée par l'addition d'un non-solvant, l'iso-propanol, à la solution brute des QDs AIZS (Ag/In = 1/5). Les résultats montrent que la solution brute des QDs peut être divisée en 13 fractions émettant de 620 à 518 nm (**Figure II.30a, b**). Un très fort rendement quantique de PL de 77,8% a été mesuré pour l'échantillon 8 présentant une émission jaune (546 nm) (**Figure II.30c**).



**Figure II.30.** (a) Photographie numérique prise sous éclairage UV de QDs AIZS sélectionnés en fonction de leur taille et de leur composition, (b) Spectres d'émission de PL et (c) Rendement quantique de PL dans l'eau des QDs AIZS après précipitation sélective en fonction de la taille et de la composition.

Une diminution significative de la largeur à mi-hauteur des spectres d'émission de PL a également été observée après la sélection (environ 120 nm pour les échantillons 1 à 3 et 103 nm pour les échantillons 6 à 9), ce qui suggère que les QDs AIZS avec les rendements quantiques PL les plus élevés sont les moins hétérogènes en taille et en composition. Comme précédemment observé pour les QDs AIS, les nanocristaux les plus grands (fractions 1 et 2) et les plus petits (fractions 11-13) présentent le rendement quantique de PL le plus faible. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus pour les QDs AIS et AIZS après une sélection de taille [23]. Les rendements quantiques de PL les plus élevés ont été mesurés pour les QDs de taille moyenne (échantillons 6–9) et sont supérieurs à celui du mélange brut obtenu après synthèse (RQ de PL de 65%) en raison de l'élimination des plus petits et des plus gros nanocristaux de ces fractions.

Les durées de vie de PL de certains des échantillons obtenus après la sélection ont également été mesurées (voir **Figure II.31a, b** pour la photographie numérique de ces échantillons exposés à un éclairage UV et leurs spectres d'émission de PL). Comme décrit précédemment, les courbes de déclin de PL peuvent être décrites par une fonction bi-exponentielle (**Figure II.31c** et **Tableau II.3**). Les valeurs de  $\tau_{av}$  ainsi que les rapports  $A_2/A_1$  sont les plus élevés pour les échantillons présentant les meilleurs rendements quantiques de PL (71, 77 et 69% pour les échantillons 4, 5 et 6, respectivement), ce qui indique que la paire D-A contribue principalement à l'émission de PL de ces QDs AIZS. Les valeurs  $\tau_{av}$  les plus faibles ont été déterminées pour les plus petits nanocristaux (échantillons 6 et 7) en raison de la contribution plus élevée des états de surface (le rapport surface/volume et donc la probabilité de recombinaison via les états de surface sont les plus grands pour ces nanocristaux). La forte contribution des états de surface pour les plus grands QDs (échantillons 1 à 3) est plus surprenante, car la probabilité d'émission via la paire D-A pour ces particules devrait être augmentée [24]. Le très faible rendement quantique de PL de l'échantillon 1 pourrait provenir du faible confinement des porteurs de charge en raison de la grande taille des QDs.

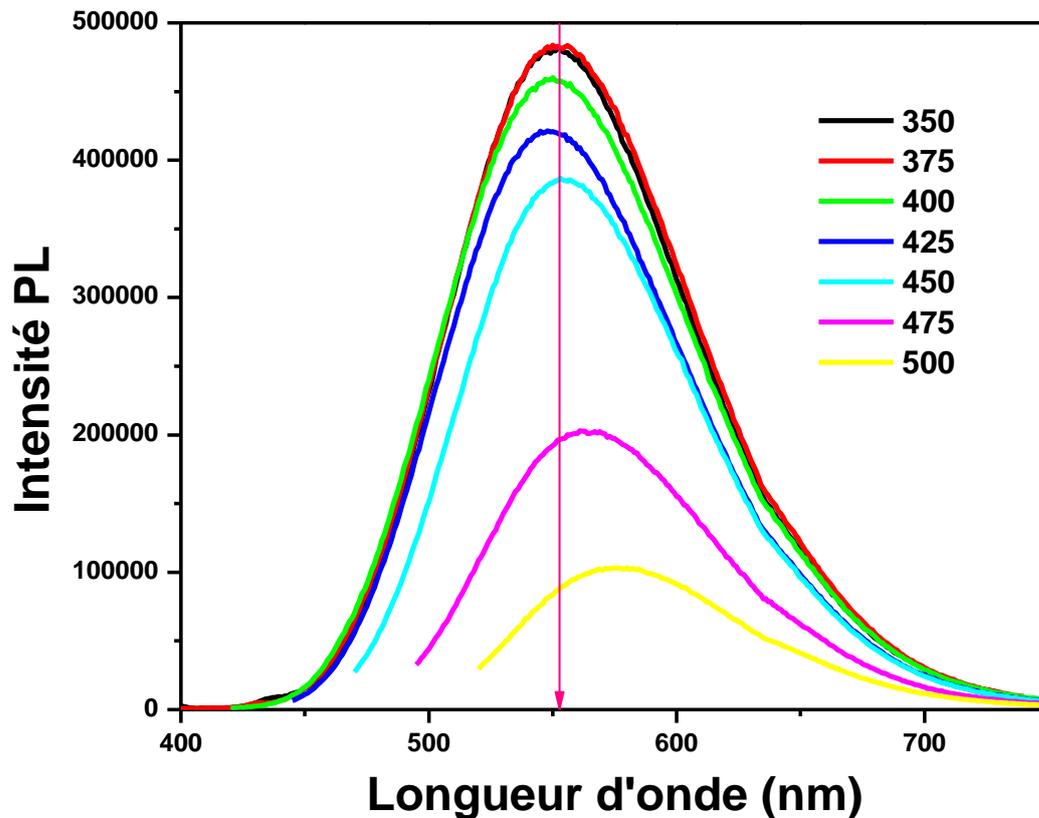


**Figure II.31.** (a) Photographie numérique prise sous un éclairage UV, (b) Spectres d'émission de PL et (c) Courbes de décroissance du PL des QDs AIZS après précipitation sélective en fonction de la taille et de la composition.

**Tableau II.3.** Durée de vie de PL et ajustements pour les échantillons 1 à 7 provenant de la sélection de taille des QDs AIZS.

Sample	$A_1$	$\tau_1$ ( $\mu\text{s}$ )	$A_2$	$\tau_2$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_{av}$ ( $\mu\text{s}$ )
1	0.0104	0.00319	0.00189	0.356	0.0574
2	0.0190	0.0417	0.00797	0.406	0.149
3	0.0122	0.0429	0.00572	0.400	0.157
4	0.0136	0.0680	0.0146	0.416	0.248
5	0.0201	0.109	0.0214	0.434	0.277
6	0.0136	0.0765	0.00962	0.403	0.212
7	0.00495	0.0550	0.00211	0.351	0.143

L'influence de la longueur d'onde d'excitation ( $\lambda_{ex}$ ) (entre 350 à 500 nm) sur l'émission des QDs AIZS a été étudiée et est présentée sur la **figure II.32**. L'intensité de photoluminescence la plus élevée est observée avec les excitations à 350 et 375 nm. On constate que l'augmentation de  $\lambda_{ex}$  se traduit par un léger déplacement du spectre d'émission de PL vers le bleu ( $\lambda_{ex} = 400$  et 425 nm) et vers le rouge ( $\lambda_{ex} = 450, 475$  et 500 nm), associé à une diminution de l'intensité d'émission de PL. Ce déplacement de la bande d'émission trouve son origine dans l'excitation sélective des nanocristaux de tailles plus élevées, et donc de bande interdite plus faible, lorsque  $\lambda_{ex}$  augmente. Ce phénomène est lié à la polydispersité en tailles et en compositions des QDs AIZS.



**Figure II.32.** Spectres d'émission PL à différentes longueurs d'onde d'excitation des QDs AIZS avec le rapport Ag/In = 1/5.

## Conclusion

Ce chapitre présente une description complète des propriétés structurales et optiques des nanocristaux ternaires  $\text{AgInS}_2$  et quaternaire  $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$  préparés en phase aqueuse en utilisant le ligand 3-MPA et  $\text{Na}_2\text{S}$  comme source de sulfure. L'effet du rapport molaire Ag/In sur les propriétés optiques a également été étudié.

En variant le rapport molaire Ag/In de 1/60 à 2/1, une évolution atypique du maximum d'émission de PL des noyaux AIS a été observée. Le décalage vers les faibles longueurs d'ondes observé avec l'augmentation du rapport Ag/In est lié aux précurseurs d'Ag et d'In formés dans la solution de 3-MPA de concentration 0.2 M. Les rendements quantiques de fluorescence des cœurs AIS sont modestes (moins de 10%), mais augmentent fortement (jusqu'à 65%) suite à la diffusion du zinc dans les QDs AIS et à la passivation par la coquille ZnS.

L'émission de PL des QD AIZS peut être modulée d'environ 540 à 610 nm en faisant varier le rapport Ag/In, la quantité de précurseur de  $Zn^{2+}$  ou la température de réaction.

Les QDs AIZS présentent une très bonne stabilité colloïdale, une grande photostabilité et des temps de déclin de PL longs d'environ 0,3  $\mu$ s, suggérant que ces nanocristaux ont un potentiel élevé pour des applications biologiques.

Des sélections en taille et en composition des QDs AIS et AIZS ont également été effectuées en utilisant une technique de précipitation et ont permis d'obtenir jusqu'à 13 fractions de QDs émettant du rouge au vert. Les QDs émettant vers 550 nm possèdent un rendement quantique de PL jusqu'à 77,8%, ce qui est la valeur la plus élevée rapportée pour des QDs AIZS préparés en solution aqueuse.

## Références

- [1] J. Zhang, J. Li, J. Zhang, R. Xie, W. Yang, “Aqueous Synthesis of ZnSe Nanocrystals by Using Glutathione as Ligand: The pH-Mediated Coordination of  $Zn^{2+}$  with Glutathione”, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 11087-11091.
- [2] H. Zhang, D. Wang, H. H. Mohwald, “Ligand-selective Aqueous Synthesis of One Dimensional CdTe Nanostructures”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 748-751.
- [3] D.R. Baker, P.V. Kamat, “Tuning the Emission of CdSe Quantum Dots by Controlled Trap Enhancement”, *Langmuir*, **2010**, 26, 11272–11276.
- [4] J. Song, T. Jiang, T. Guo, L. Liu, H. Wang, T. Xia, W. Zhang, X. Ye, M. Yang, L. Zhu, R. Xia, X. Xu, “Facile Synthesis of Water-Soluble Zn-Doped  $AgIn_5S_8/ZnS$  Core/Shell Fluorescent Nanocrystals and Their Biological Application”, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 1627-1633.
- [5] L. Tsuji, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, “Photocatalytic  $H_2$  Evolution Reaction from Aqueous Solutions over Band Structure-Controlled  $(AgIn)_xZn_{2(1-x)}S_2$  Solid Solution Photocatalysts with Visible-Light Response and Their Surface Nanostructures”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 13406-13413.
- [6] M.D. Regulacio, K.Y. Win, S.L. Lo, S.-Y. Zhang, X. Zhang, S. Wang, M.-Y. Han, Y. Zheng, “Aqueous Synthesis of Highly Luminescent  $AgInS_2-ZnS$  Quantum Dots and their Biological Applications”, *Nanoscale*, **2013**, 5, 2322-2327.
- [7] W. Yang, W. Guo, T. Zhang, W. Yang, L. Su, L. Fang, H. Wang, X. Gong, J. Chang, “Synthesis of Aqueous  $AgInS/ZnS@PEI$  as Self-Indicating Nonviral Vector for Plasmid DNA Self-Tracking Delivery”, *J. Mater. Chem. B*, **2015**, 3, 8518-8527.
- [8] X. Kang, L. Huang, Y. Yang, D. Pan, “Scaling up the Aqueous Synthesis of Visible Light Emitting Multinary  $AgInS_2/ZnS$  Core/Shell Quantum Dots”, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 7933-7940.
- [9] N. Kojima, Y. Sugiura, H. Tanaka, “Polynuclear and Mononuclear Complex Formation between Indium (III) and Sulfhydryl-Containing Bidentate Ligands”, *Chem. Pharm. Bull.*, **1978**, 26, 579-584.

- [10] J.J. Tombeux, J. Schaubroeck, C.T. Huys, H.F. de Brabander, A.M. Goeminne, “A Potentiometric Study of the AgI Complexes of Some Sulphur Containing Amino Acids” *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1984**, 517, 235-240.
- [11] P. Galiyeva, H. Alem, H. Rinnert, L. Balan, S. Blanchard, G. Medjahdi, B. Uralbekov, R. Schneider, “Highly Fluorescent, Color Tunable and Magnetic Quaternary Ag-In-Mn-Zn-S Quantum Dots”, *Inorg. Chem. Front.*, **2019**, 6, 1422–1431.
- [12] T. Takahashi, A. Kudo, S. Kuwabata, A. Ishikawa, H. Ishihara, Y. Tsuboi, T. Torimoto, “Plasmon-Enhanced Photoluminescence and Photocatalytic Activities of Visible-Light-Responsive ZnS-AgInS<sub>2</sub> Solid Solution Nanoparticles”, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 2511–2520.
- [13] S. Zhuo, M. Shao, S.T. Lee, “Upconversion and Downconversion Fluorescent Graphene Quantum Dots: Ultrasonic Preparation and Photocatalysis”, *ACS Nano*, **2012**, 6, 1059-1064.
- [14] Z.Y. Liu, A.W. Tang, M. Wang, C.H. Yang, F. Teng, “Heating-up Synthesis of Cadmium-Free and Color-Tunable Quaternary and Five-Component Cu-In-Zn-S-based Semiconductor Nanocrystals”, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 10114-10120.
- [15] B. Zeng, F. Chen, Z. Liu, Z. Guan, X. Li, F. Teng, A. Tang, “Seeded-Mediated Growth of Ternary Ag-In-S and Quaternary Ag-In-Zn-S Nanocrystals from Binary Ag<sub>2</sub>S Seeds and the Composition-Tunable Optical Properties”, *J. Mater. Chem. C*, **2019**, 7, 1307-1315.
- [16] A. Raevskaya, O. Rozovik, A. Novikova, O. Selyshchev, O. Stroyuk, V. Dzhagan, I. Goryacheva, N. Gaponik, D.R.T. Zahn, A. Eychmüller, “Luminescence and Photoelectrochemical Properties of Size-Selected Aqueous Copper-Doped Ag–In–S Quantum Dots”, *RSC Adv.*, **2018**, 8, 7550-7557.
- [17] L. Li, A. Pandey, D.J. Werder, B.P. Khanal, J.M. Pietryga, V.I. Klimov, “Efficient Synthesis of Highly Luminescent Copper Indium Sulfide-Based Core/Shell Nanocrystals with Surprisingly Long-Lived Emission” *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 1176-1179.
- [18] C. Würth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, U. Resch-Genger, “Relative and Absolute Determination of Fluorescence Quantum Yields of Transparent Samples”, *Nat. Protoc.*, **2013**, 8, 1535-1550.

- [19] O. Stroyuk, A. Raevskaya, F. Spranger, O. Selyshchev, V. Dzhagan, S. Schulze, D.R.T. Zahn, A. Eychmüller, “Origin and Dynamics of Highly-Efficient Broadband Photoluminescence of Aqueous Glutathione-Capped Size-Selected Ag-In-S Quantum Dots”, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, 13648-13658.
- [20] J. Song, C. Ma, W. Zhang, S. Yang, S. Wang, L. Lv, L. Zhu, R. Xia, X. Xu, “Tumor Cell-Targeted Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub> and Ag–Zn–In–S Quantum Dots for Color Adjustable Luminophores”, *J. Mater. Chem. B*, **2016**, 4, 7909-7918.
- [21] M. Dai, S. Ogawa, T. Kameyama, K.-I. Okazaki, A. Kudo, S. Kuwabata, Y. Tsuboi, T. Torimoto, “Tunable Photoluminescence from the Visible to Near-Infrared Wavelength Region of Non-Stoichiometric AgInS<sub>2</sub> Nanoparticles”, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 12851-12858.
- [22] B. Mao, C.-H. Chuang, C. Mc Cleese, J. Zhu, C. Burda, “Near-Infrared Emitting AgInS<sub>2</sub>/ZnS Nanocrystals” *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 13883-13889.
- [23] A. Raevskaya, V. Lesnyak, D. Haubold, V. Dzhagan, O. Stroyuk, N. Gaponik, D.R.T. Zahn, A. Eychmüller, “A Fine Size Selection of Brightly Luminescent Water-Soluble Ag–In–S and Ag–In–S/ZnS Quantum Dots”, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121, 9032-9042.
- [24] T. Akdas, J. Walker, D. Segets, M. Distaso, B. Winter, B. Birajdar, E. Spiecker, W. Peukert, “Investigation of the Size-Property Relationship in CuInS<sub>2</sub> Quantum Dots”, *Nanoscale*, **2015**, 7, 18105-18118.
- [25] A. Yakoubi, M. Mrad, T. Ben Chaabane, H. Rinnert, L. Balan, G. Medjahdi, R. Schneider, «Aqueous synthesis of highly fluorescent and color-tunable Ag<sup>+</sup>-doped Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S quantum dots », *J. Alloys. Compounds.*, **2018**, 764, 591-598.



**Chapitre III : Etude des propriétés  
structurales, optiques et magnétiques  
des Quantum Dots Quaternaires  
AIZS dopés en nickel Ni<sup>2+</sup> ou en  
cobalt Co<sup>2+</sup>**

### III. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons nos résultats sur les QDs quaternaires  $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}@3\text{-MPA}$  dopés par les métaux de transition  $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Co}^{2+}$ . Ce chapitre est divisé en deux grandes parties : dans la première, nous étudierons l'influence de la concentration du dopant sur les propriétés structurales et photo-physiques ainsi que magnétiques des QDs cœur/coquille  $\text{Ni}^{2+}:\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ . La seconde partie sera consacrée aux QDs  $\text{Co}^{2+}:\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ .

Comme mentionné dans le chapitre 1 de ce mémoire, le dopage de QDs AIS a déjà fait l'objet de quelques études parmi lesquelles nous pouvons citer le dopage par des ions  $\text{Zn}^{2+}$  pour la préparation de QDs AIZS, le dopage par  $\text{Mn}^{2+}$  [1-4] ou  $\text{Cu}^{2+}$  [5,6] pour modifier les propriétés optiques ou par  $\text{Gd}^{3+}$  [7] afin de conférer des propriétés magnétiques aux nanocristaux.

#### III.1 Synthèse des QDs quaternaires AIZS dopés

##### III.1.1 Réactifs utilisés

Pour la synthèse des QDs cœur/coquille AIZS dopés, le nitrate de cobalt hexahydraté  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et le nitrate de nickel hexahydraté  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ont été utilisés.

##### III.1.2 Protocole de synthèse

La synthèse des QDs AIZS dopés en  $\text{Co}^{2+}$  ou en  $\text{Ni}^{2+}$  a été réalisée en utilisant le rapport molaire  $\text{Ag/In} = 1/5$ .

0,083 mmol de  $\text{AgNO}_3$ , 0,417 mmol de  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 0,2 M de 3-MPA et 25 mL d'eau ultrapure sont mélangés dans un ballon tricol et le pH est ajusté à 8,5 avec une solution aqueuse de  $\text{NaOH}$  (2M). La solution est dégazée pendant 30 min sous argon, puis  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0,35 mmol) dans 2 mL d'eau est injecté rapidement et le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 15 minutes à température ambiante. La solution est alors chauffée à  $100^\circ\text{C}$  pendant 90 min.

Après la synthèse du cœur et sans couper le chauffage, le dopage a été fait en injectant lentement les précurseurs dans l'ordre des étapes suivantes séparées chacune de 30 min.

- 1<sup>ère</sup>coquille : solution de zinc (0.5 mmol de  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans 2 mL d'eau).
- 2<sup>ème</sup>coquille : solution de zinc avec du cobalt ou du nickel (0.25 mmol de  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 2 mL d'eau).
- 3<sup>ème</sup>coquille : solution de zinc (0.25 mmol de  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans 2 mL d'eau).

Au cours de la croissance des QDs AIZS dopés, des prélèvements ont été réalisés toutes les 30 minutes pour analyses UV-vis et de PL afin de suivre l'évolution la croissance et du dopage.

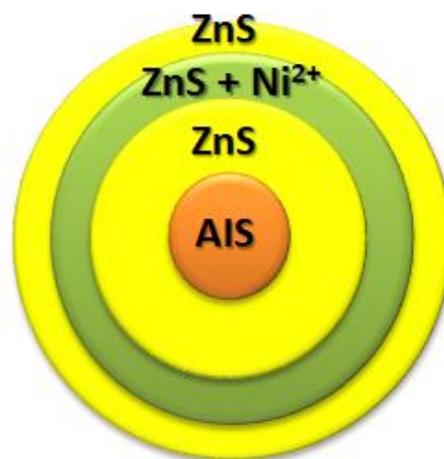
### III.2 Etude des QDs quaternaires $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}@3\text{-MPA}$ dopés en $\text{Ni}^{2+}$

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence du taux de dopage en cation  $\text{Ni}^{2+}$  (2.5, 5, 10 et 15 % molaire par rapport aux cations Ag et In). Les QDs hôtes AIS ont été préparés avec un rapport molaire Ag/In de 1/5.

#### III.2.1 Propriétés optiques

##### III.2.1.1 Effet de la concentration en nickel

Lors d'une étude préliminaire non décrite ici, nous avons tenté d'introduire le dopant dans le cœur AIS lors de sa synthèse. Les résultats obtenus montrent qu'une extinction complète de la fluorescence est observée dès l'introduction du dopant et que ce dernier altérerait la recombinaison D-A dans les QDs AIS. Nous avons donc cherché à éloigner le dopant du cœur AIS et de l'introduire lors de l'installation de la coquille ZnS. Pour cela, une première coquille ZnS a été déposée sur le cœur AIS. Puis, les ions  $\text{Ni}^{2+}$  ont été ajoutés au précurseur de  $\text{Zn}^{2+}$  lors de l'installation de la deuxième coquille. Enfin, une troisième coquille de ZnS a été déposée.

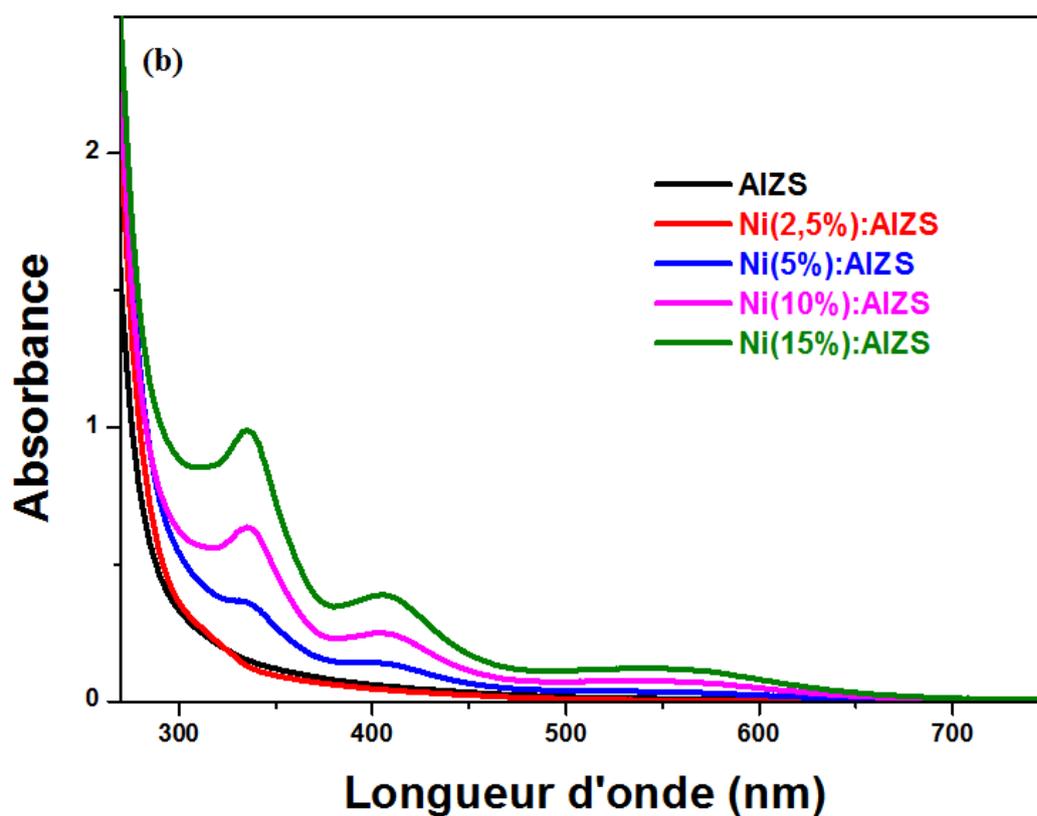
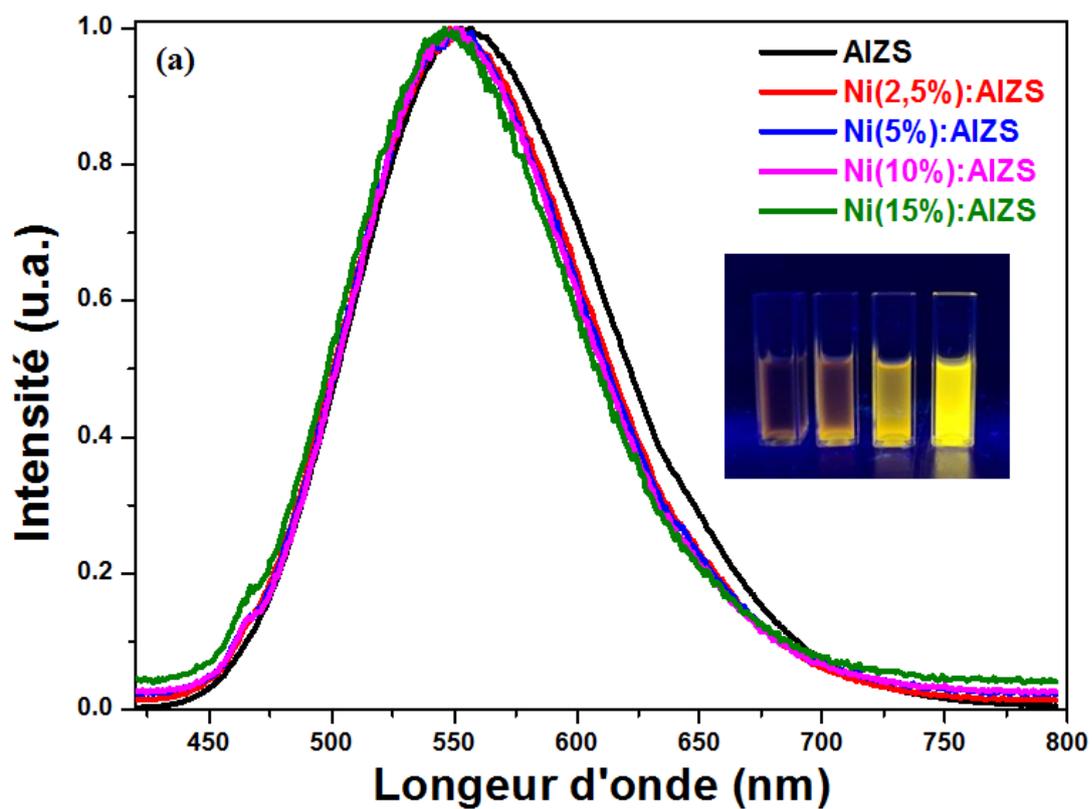


**Figure III.1.** Schéma du cœur ternaire AIS entourés par les coquilles ZnS/ZnS+Ni/ZnS.

La **Figure III.2** décrit les spectres d'émission et d'absorption des QDs Ni:AIZS lorsque la concentration en  $\text{Ni}^{2+}$  augmente de 2,5 à 15%. Le taux de dopage n'a que peu d'influence sur le maximum d'émission des spectres de photoluminescence obtenus. Un léger décalage vers le bleu (de 555 à 550 nm) est observé par rapport aux QDs AIZS dès l'introduction du dopant

(**Figure III.2a**), ce qui montre que le dopant dans la seconde coquille influence peu la recombinaison D-A. L'efficacité de cette recombinaison est par contre fortement altérée et le rendement quantique chute de 15.6% pour 2.5% de dopage à 0.4% pour 15% de dopage (voir **Tableau III.1**). Cette diminution de l'intensité de fluorescence est vraisemblablement liée à l'introduction de sites non radiatifs par le dopage.

Les spectres d'absorption (**Figure III.2b**) sont atypiques pour des QDs dopés et trois signaux à 353, 404, et 544 nm avec des intensités proportionnelles au taux de dopage peuvent être observées. Ces bandes sont liées à trois transitions électroniques. Le premier pic à 353 nm peut être attribuée à la transition de haute énergie  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$  (P) tandis que la bande à 544 nm est liée à la transition interdite  $^3A_{2g} \rightarrow ^1T_{2g}$ . La bande à 404 nm est liée à la séparation  $^3T_{1g}$  (P). Ces résultats montrent que le nickel (+2) n'est pas dans un environnement tétraédrique comme attendu en raison de la structure zinc blende des QDs mais dans un environnement octaédrique [8].



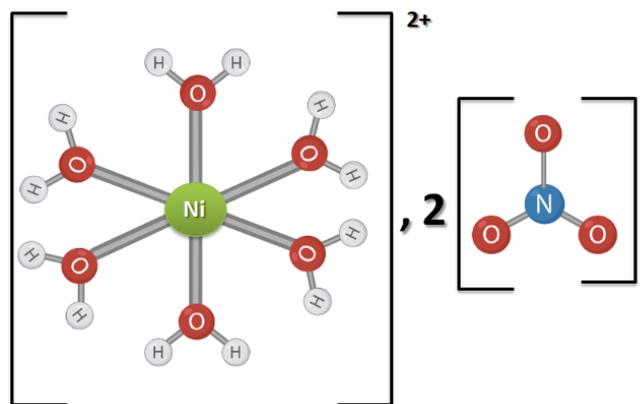
**Figure III.2.** Spectres (a) d'émission de PL normalisés et (b) d'absorption UV-visible des QDs AIZS non dopés et dopés en Ni (2.5 ; 5 ; 10 ; 15%).

**Tableau III.1.** Rendements quantiques de fluorescence des QDs Ni: AIZS.

Pourcentage de dopage (en Ni) (%)	Rendement quantique (en %) (%)
2.5	15.
5	2.
10	1.17
15	0.4

### III.2.1.2 Formation de complexes Ni-3-MPA

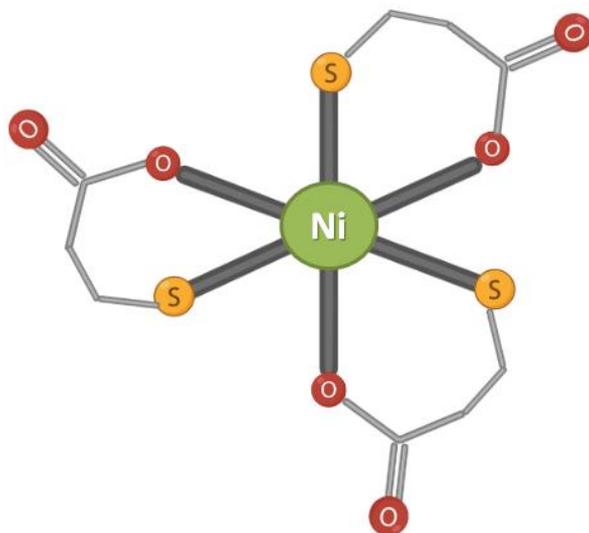
Nous avons souhaité identifier l'origine de ces complexes en réalisant une étude par spectroscopie d'absorption UV-visible aux différentes étapes de la synthèse. Après solubilisation du nitrate de nickel dans l'eau, on observe la formation du complexe Ni(+2) hexahydraté. Deux bandes d'absorption peuvent être observées vers 300 et 400 nm qui sont attribuées respectivement à la transition d-d de Ni<sup>2+</sup> (ion hexa-aqua nickel) et n-p du contre-ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> [9] (**Figure III.3** et **Figure III.5**).



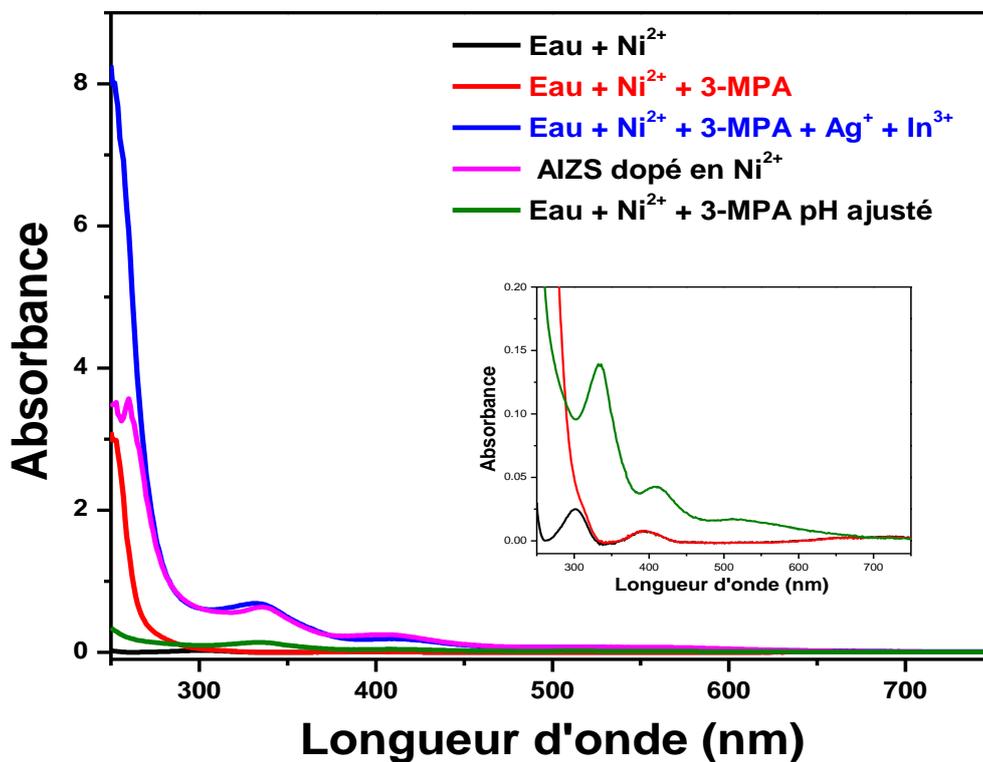
**Figure III.3.** Structure du complexe  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}, 2\text{NO}_3^-$ .

Dès que le pH est ajusté à 8.5 en présence de 3-MPA, on observe l'apparition des trois pics à 353, 404 et 544 nm qui ont été observés les QDs AIZS dopés en Ni. Ce résultat montre clairement qu'un complexe octaédrique est formé entre Ni(+2) et le 3-MPA (**Figure III.4** et

**Figure III.5)** et que ce complexe semble être incorporé dans la structure des QDs sans changement de l'environnement de Ni(+2).

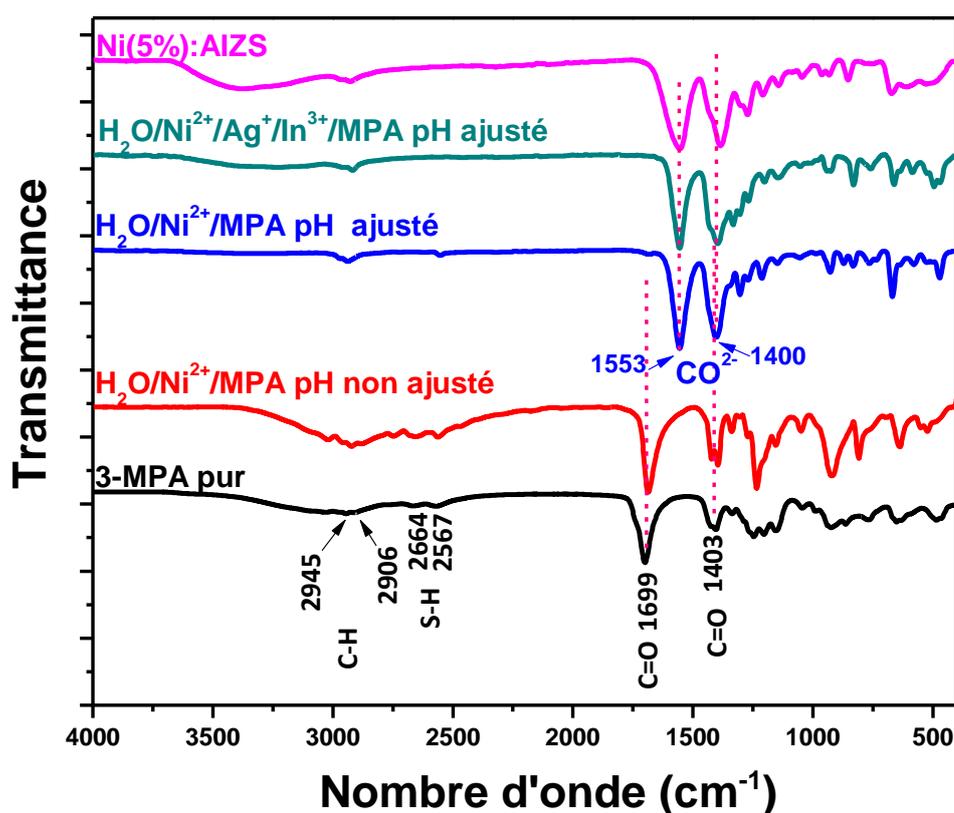


**Figure III.4.** Structures des complexes formés entre le 3-MPA et Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O à pH 8.5.



**Figure III.5.** Spectres d'absorption UV-visible de Ni(+2) dans l'eau et dans la solution de 3-MPA 0,2 M avec et sans les autres sels métalliques.

Ces résultats sont confirmés par les analyses de spectroscopie IR (**Figure III.6**). Les élongations de la liaison S-H à 2664 et 2567  $\text{cm}^{-1}$  disparaissent dès que le pH de la solution contenant Ni(+2) et le 3-MPA est ajusté à 8,5. Ceci montre que des liaisons Ni-S sont formées. Sur le spectre IR du complexe, on observe également l'apparition de deux signaux caractéristiques à 1553 et 1400  $\text{cm}^{-1}$  liés respectivement à l'élongation asymétrique et symétrique de carboxylates métalliques COONi.



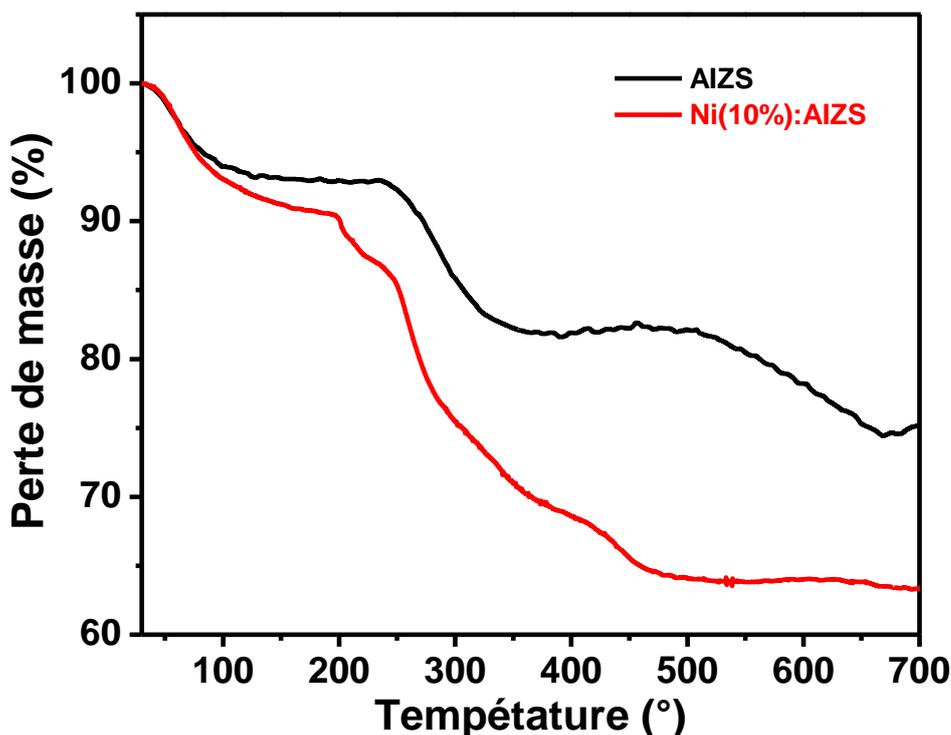
**Figure III.6.** Spectres FT-IR du 3-MPA, du complexe Ni-3-MPA avant et après ajustement de pH avec et sans les autres sels métalliques et des QDs AIZS dopés Ni.

Des analyses thermogravimétriques (ATG) des QDs AIZS ainsi que des QDs Ni(10%):AIZS sont présentées sur la **Figure III.7**. Trois pertes de masse sont observées.

- La première perte de masse (<150°C) provient de l'eau adsorbée à la surface des QDs.
- La deuxième perte de masse (entre 250 et 350°C) communes aux deux QDs est liée à la décomposition du ligand 3-MPA à la surface des QDs.

- Une troisième perte en masse observable entre 400 et 450°C pour les QDs dopés pourrait trouver son origine dans la décomposition des complexes Ni-3-MPA.

La décomposition observée entre 500 et 650°C pour les QDs non dopés n'a pu être expliquée à ce jour.

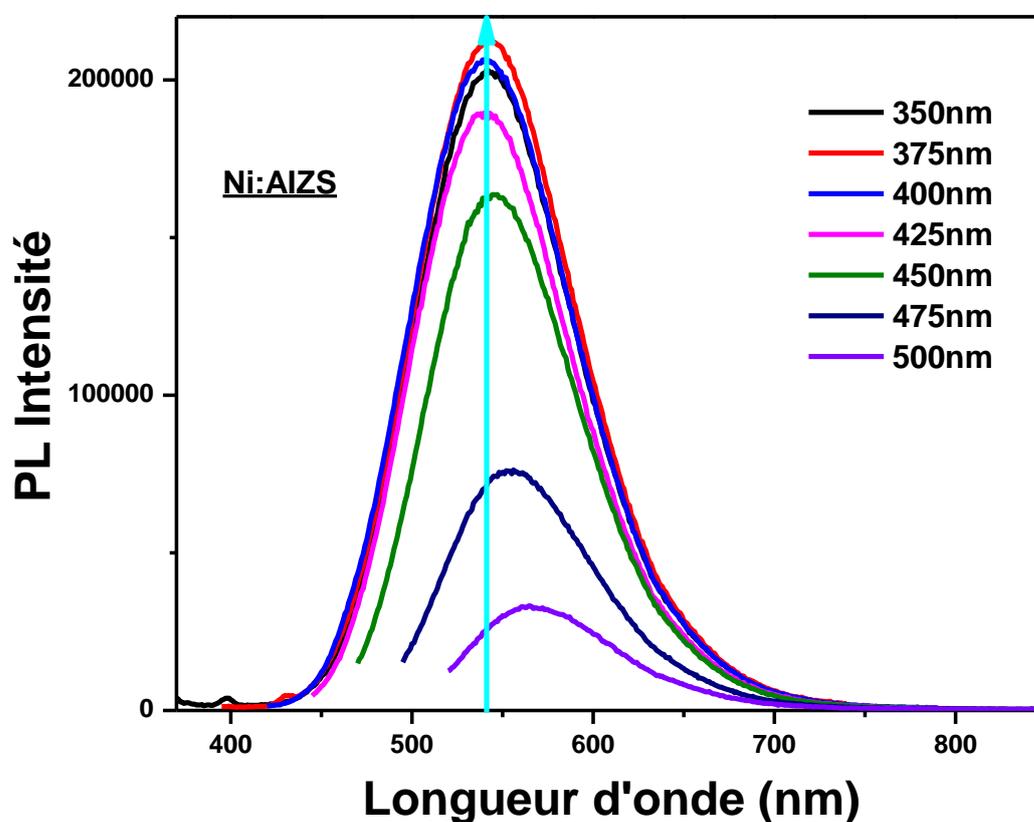


**Figure III.7.** Analyses ATG des QDs AIZS non dopés et dopés 10% en Ni.

### III.2.1.3 Photo-excitation des QDs dopés Ni (2.5%) : AIZS

Nous avons également évalué l'influence de la longueur d'onde d'excitation ( $\lambda_{ex}$ ) sur l'émission des QDs dopés. La longueur d'onde d'excitation a été variée entre 350 et 500 nm et les résultats sont décrits sur la **Figure III.8**. De 350 à 425 nm, la longueur d'onde d'émission est stable (540 nm). Au-delà de 425 nm, on observe un déplacement de l'émission vers le rouge (de 550 à 570 nm) ainsi qu'une forte baisse de l'intensité. Ce phénomène est lié à la dispersion en taille et en composition des QDs AIZS et donc à la position des niveaux accepteurs et donneurs dans ces nanocristaux. L'échantillon de QDs semble contenir plus de petites particules excitable avec une longueur d'onde de forte énergie. L'augmentation de la longueur d'onde d'excitation ne

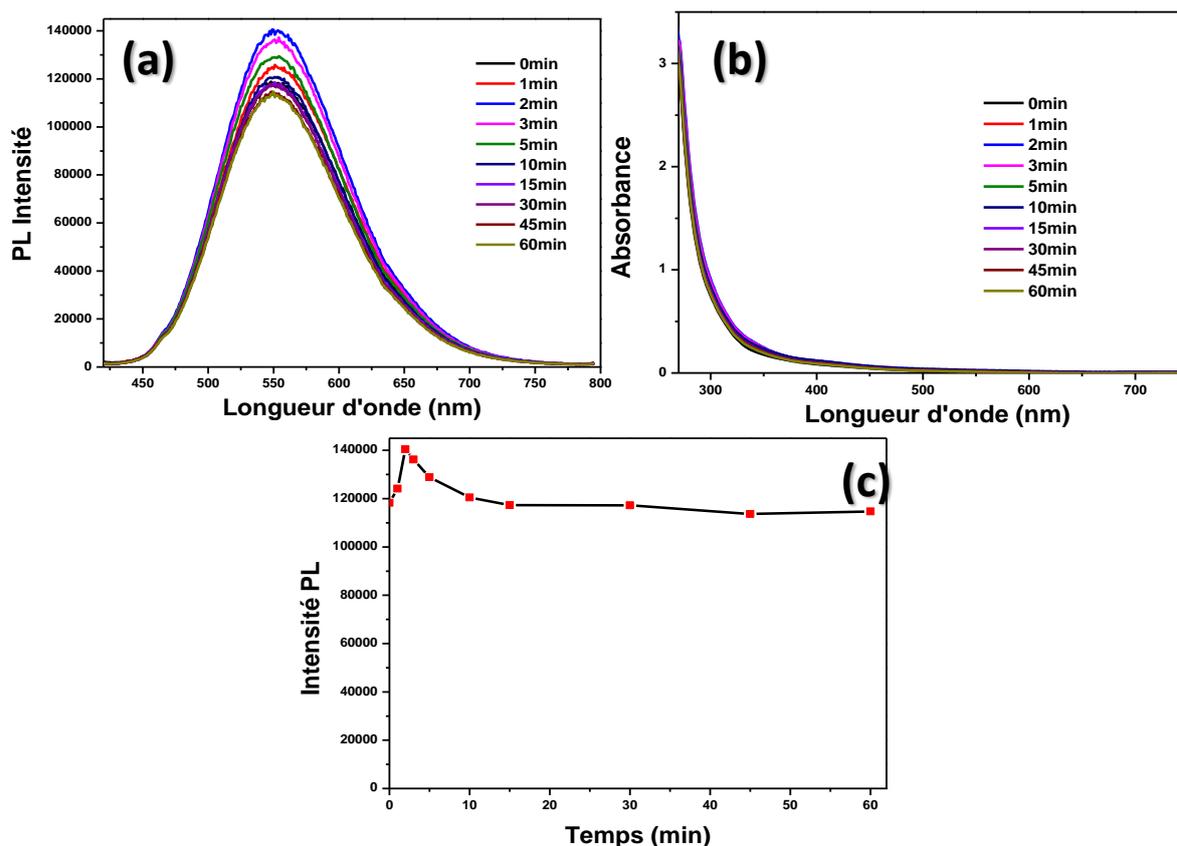
permet plus que d'exciter les particules de tailles plus importantes et donc avec des énergies de gap plus faibles, ce qui explique le décalage vers le rouge et la baisse de l'intensité [10,11].



**Figure III.8.** Influence de la longueur d'excitation sur les spectres d'émission des QDs Ni(2.5%):AIZS.

#### III.2.1.4 Photostabilité

La photostabilité des QDs en solution a été évaluée pendant 1 h sous irradiation d'une lampe Hg-Xe à la puissance de  $100 \text{ mW.cm}^{-2}$  et à température ambiante (**Figure III.9**). Une légère augmentation de l'intensité de photoluminescence a été observée durant les premières minutes d'irradiation, vraisemblablement en raison de la décomposition du ligand 3-MPA et de la réaction des ions sulfure produits avec les atomes de zinc présents à la surface des QDs (formation d'une coquille ZnS). Puis, l'intensité de fluorescence retourne à son niveau initial et reste stable durant toute la période d'irradiation. Ces résultats montrent que les QDs Ni(2,5%):AIZS sont stables même exposés à une forte illumination UV.



**Figure III.9.** Évolution des spectres (a) d'émission de PL et (b) d'absorption UV-visible des QDs Ni(2,5%):AIZS sous l'irradiation continue d'une lampe Hg-Xe (intensité de 100 mW/cm<sup>2</sup>) et (c) l'évolution temporelle de l'intensité de la fluorescence.

### III.2.1.5 Durée de vie

Nous avons également étudié l'influence du dopage en Ni sur le mécanisme d'émission de PL des AIZS via des mesures de PL résolues en temps. Ces mesures ont été réalisées aux longueurs d'onde correspondant aux maxima d'émission de PL (**Figure III.2a**). Les déclin sont le mieux décrits par une fonction bi-exponentielle :

$$I(t) = A_1 \cdot \exp(-t / \tau_1) + A_2 \cdot \exp(-t / \tau_2)$$

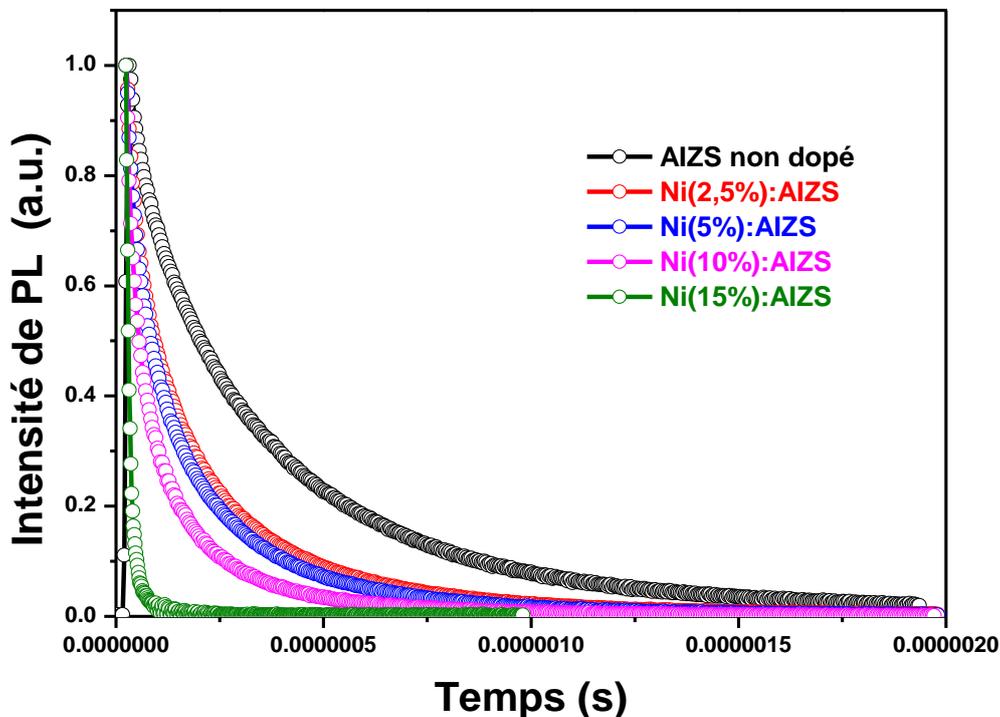
où  $\tau_1$  et  $\tau_2$  sont les durées de vie de fluorescence et  $A_1$  et  $A_2$  sont les contributions relatives des composantes du déclin. Les résultats sont présentés sur la **figure III.10** et dans le **tableau III.2**. La composante rapide  $\tau_1$  correspond aux pièges de surface (liaisons pendantes ou lacunes) et la composante lente  $\tau_2$  est liée à la recombinaison D-A provenant des défauts « intragap ». Comme

observé dans le chapitre précédent, le rapport  $A_1/A_2$  le plus faible (environ 0,45) est observé avec les QDs AIZS non dopés et ceci montre que le mécanisme dominant est la recombinaison électron-trou via les états D-A. En augmentant la concentration en dopant, le rapport  $A_1/A_2$  augmente fortement et atteint 4 avec 15% en  $Ni^{2+}$ , preuve d'une contribution plus forte des états de piège de surface.

Les durées de vie moyennes de PL ( $\tau_{av}$ ) ont été déterminées en utilisant la relation :

$$\tau_{av} = (A_1\tau_1 + A_2\tau_2) / (A_1 + A_2)$$

La durée de vie des QDs AIZS non dopés est d'environ 300 ns. Cette durée de vie longue est liée aux nombreux pièges intrinsèques ( $V_s$  et  $Ag_{int}$  agissent en tant que donneurs tandis que  $V_{Ag}$  et  $S_{int}$  sont les accepteurs). Les valeurs de  $\tau_1$  et de  $\tau_2$  ainsi que les contributions des deux composantes diminuent fortement lorsque le pourcentage de dopant augmente. La diminution de  $A_2$  est 8 fois plus forte que celle  $A_1$  avec l'augmentation du dopage en nickel. Un temps de déclin très court (20,67 ns) a été déterminé pour les QDs dopés avec 15% de Ni, ce qui montre que le dopage a une influence très prononcée sur la recombinaison électron-trou via les états D-A.



**Figure III.10.** Déclins de PL des QDs AIZS non dopés et dopés en Ni.

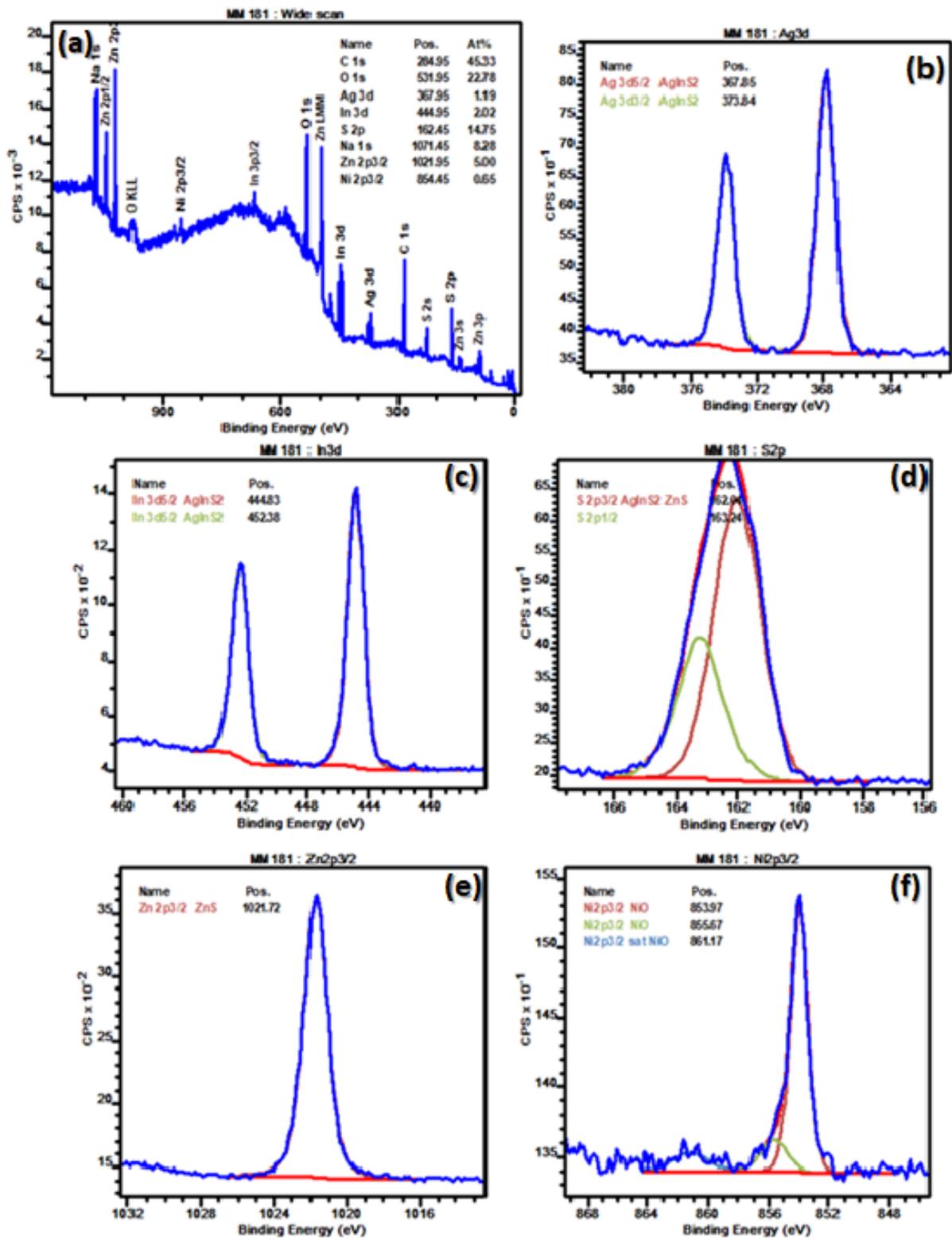
**Tableau III.2.** Durées de vie de PL des QDs AIZS non dopés et dopés en Ni.

Echantillons	A <sub>1</sub>	$\tau_1$ (ns)	A <sub>2</sub>	$\tau_2$ (ns)	A <sub>1</sub> /A <sub>2</sub>	$\tau_{\text{moyen}}$ (ns)
AIZS	0,030	85,6	0,067	395,7	0.45	300
Ni(2,5%):AIZS	0,076	63,12	0,092	286,21	0.83	185,3
Ni(5%):AIZS	0,042	82,27	0,055	292,68	0.76	201,48
Ni(10%):AIZS	0,012	74,42	0,009	263,66	1.33	156,25
Ni(15%):AIZS	0,004	12,12	0,001	53,82	4	20,67

### III.2.2 Propriétés structurales

#### III.2.2.1 Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

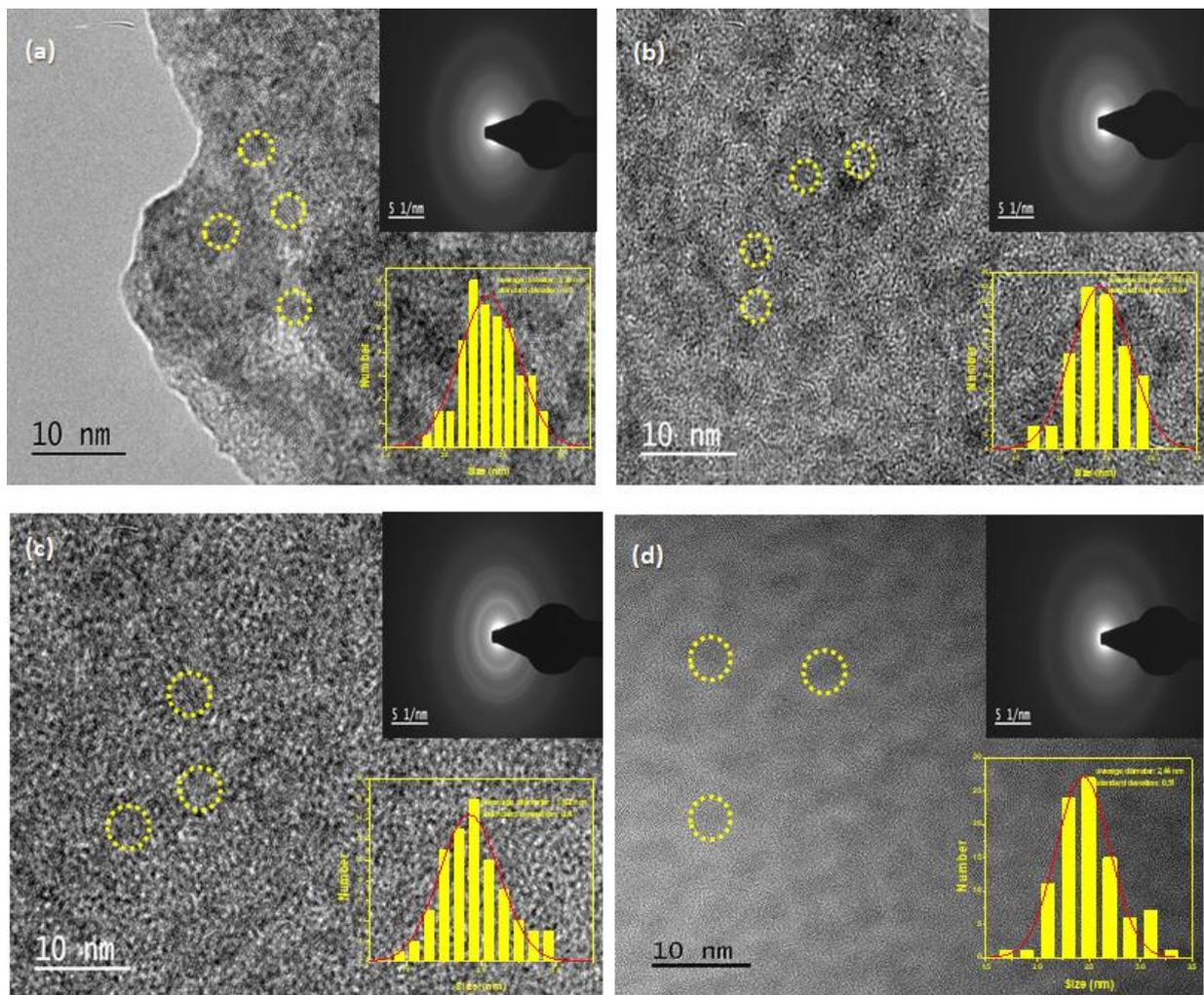
La composition ainsi le degré d'oxydation des éléments présents dans les QDs AIZS dopés en Ni (5%) ont été étudiés par XPS. La figure III.11a présente le spectre général et montre que seuls les éléments Ag, In, S, Zn, O, C, Na et Ni sont détectés, ce qui indique la pureté de ces QDs. Comme observé précédemment avec les QDs AIZS non dopés, le spectre haute résolution de Ag montre deux signaux à 367.85 et 373.84 eV correspondants respectivement à Ag 3d<sub>5/2</sub> et Ag 3d<sub>3/2</sub> avec Ag au degré +1 (Figure III.11b) [12,13]. Deux pics apparaissent à 444,83 et 452,38 eV pour In 3d<sub>5/2</sub> et In 3d<sub>3/2</sub> et correspondent à In (+3) (Figure III.11c) [12,13]. Le pic de S peut être divisé en deux signaux 2p<sub>3/2</sub> et 2p<sub>1/2</sub> à 162,04 et 163,24 eV (Figure III.11d) [12-14]. Le pic de Zn 2p<sub>3/2</sub> apparaît à 1021,72 eV (Figure III.11e) [12,13]. Enfin, deux pics pour Ni 2p<sub>3/2</sub> sont observés à 853,97 et 855,67 eV et peuvent respectivement être attribués à NiO et NiS [15-17]. Finalement, le pic à 861,17 eV est un pic satellite Ni 2p<sub>3/2</sub>, ce qui démontre également l'existence de Ni au degré +2 [16,18,19]. Toutes ces données confirment que les états de valence des éléments sont Ag<sup>+</sup>, In<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, S<sup>2-</sup> et Ni<sup>2+</sup>.



**Figure III.11.** (a) Spectre général et spectres XPS haute résolution de (b) Ag 3d, (c) In 3d<sub>5/2</sub>, (d) S 2p, (e) Zn 2p et (f) Ni 2p des QDs dopés Ni(5%) : AIZS.

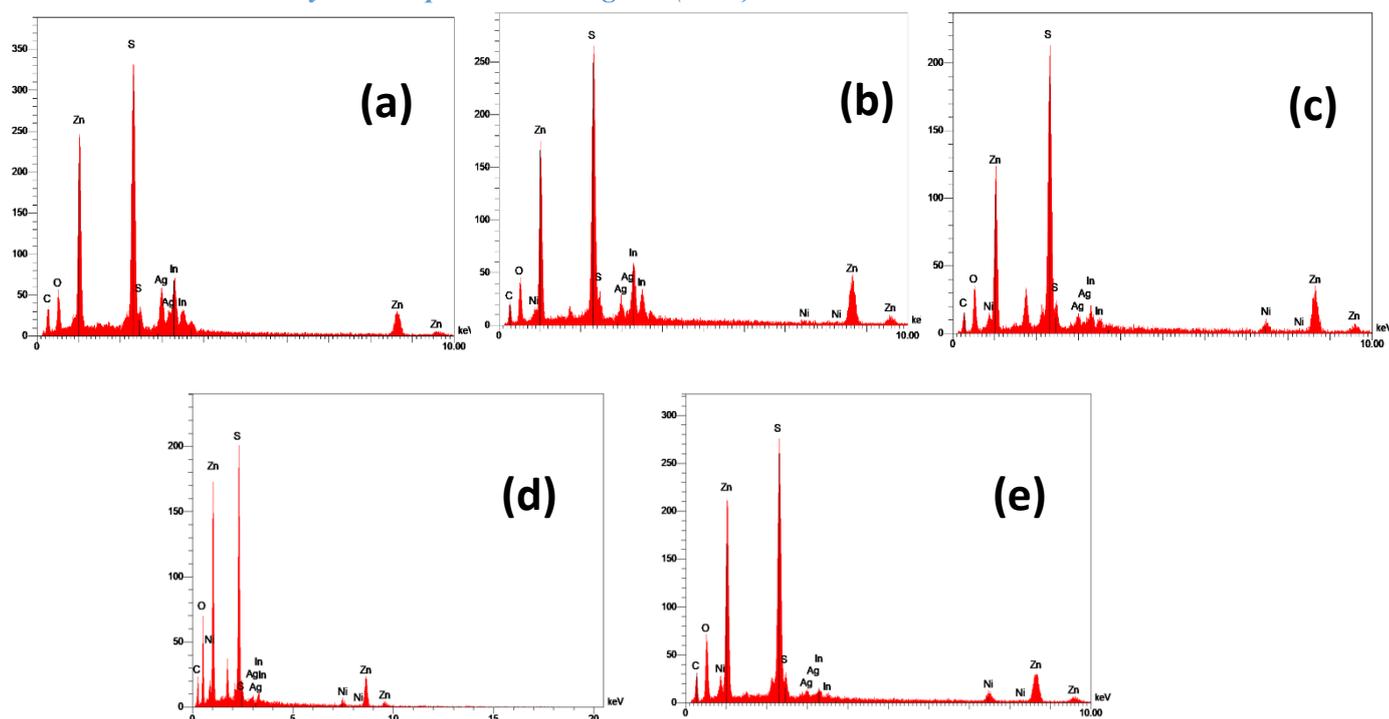
### III.2.2.2 Microscopie électronique à transmission (MET)

Des images représentatives de microscopie électronique en transmission des QDs AIZS dopés en Ni préparés avec le rapport molaire Ag/In =1/5 sont données à la **Figure III.12**. La taille moyenne des nanocristaux a été déterminée en analysant au moins 100 nanocristaux dans les images. Les QDs présentent une morphologie quasi sphérique et sont bien dispersés. Les tailles moyennes de ces nanocristaux sont  $2,4 \pm 0,5$  ;  $2,4 \pm 0,6$  ;  $2,16 \pm 0,6$  et  $2,4 \pm 0,61$  nm respectivement pour les QDs dopés 2.5, 5, 10 et 15%. Ces résultats indiquent que l'évolution de la concentration en dopant n'influence pas de manière significative la taille des nanocristaux. Les plans des réseaux cristallins sont bien définis et la distance inter-réticulaire entre deux plans adjacents du réseau est de 0,31 nm, ce qui correspond au plan (111) de ZnS dans la structure blende. Les clichés de diffraction des électrons montrent trois anneaux larges qui correspondent aux plans de diffraction de la phase cubique.



**Figure III.12.** Images MET des QDs AIZS dopés en Ni, clichés de diffraction des électrons et distributions de taille des QDs AIZS dopés Ni (a) 2.5, (b) 5, (c) 10 et (d) 15%.

### III.2.2.3 Microanalyse en dispersion d'énergie X (EDX)

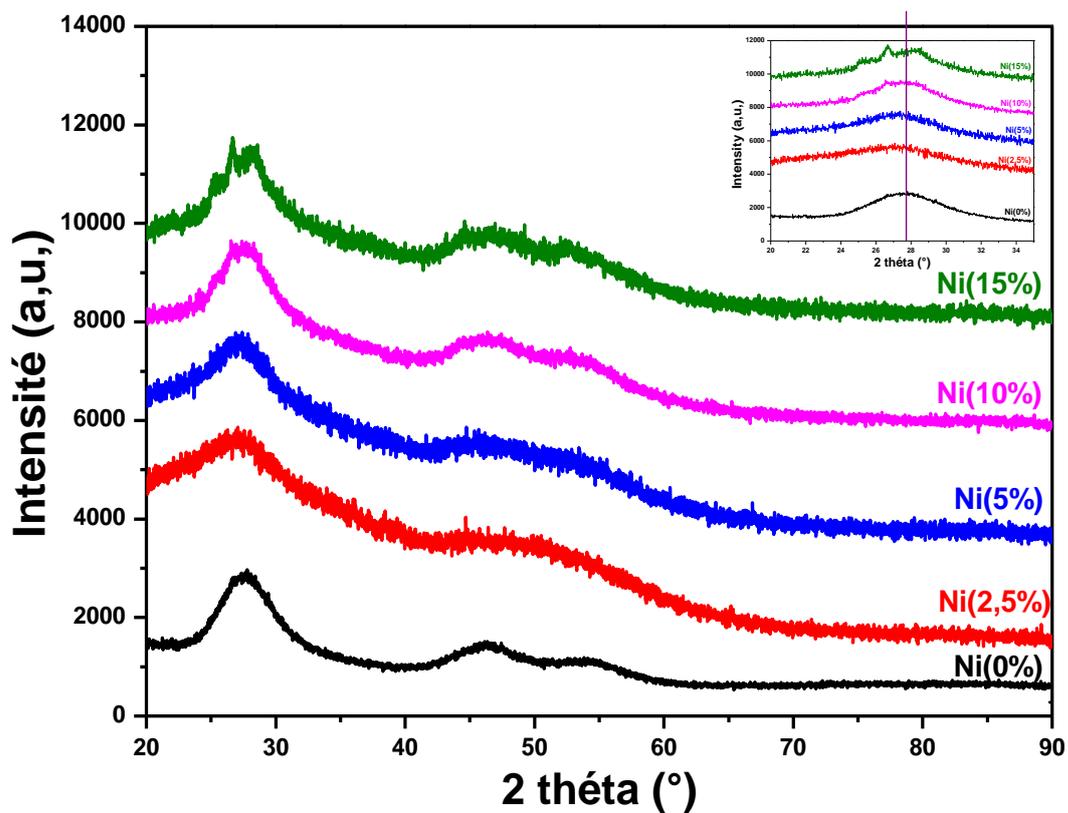


**Figure III.13.** Analyses EDX des QDs AIZS (a) non dopés et (b) 2,5, (c) 5, (d) 10 (d) et (e) 15% de dopage en Ni.

Les analyses par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) des QDs AIZS et Ni: AIZS sont présentées sur la **figure III.13** et confirment la présence des éléments Zn, Ag, In et S dans tous les QDs et du Ni pour les QDs dopés. Les taux de dopage en Ni sont respectivement de 1,36, 3,12, 3,37 et 3,94% pour les charges initiales de 2,5, 5, 10 et 15%. Ces résultats indiquent qu'une saturation en Ni est atteinte dès 5% théorique de dopage et qu'il ne sera pas possible un dopage de plus de 4% en Ni des nanocristaux.

### III.2.2.4 Diffraction des rayons X (DRX)

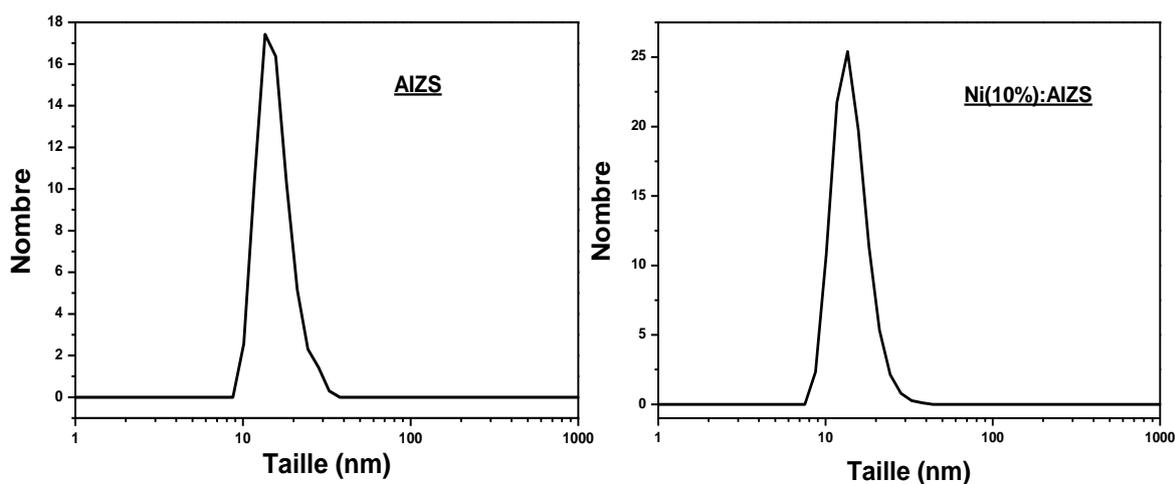
L'étude des propriétés structurales des nanoparticules AIZS dopées en  $\text{Ni}^{2+}$  a également été réalisée par diffraction des rayons X (**Figure III.14**). Trois pics à 27,7, 48 et 56,5° correspondant respectivement aux plans (111), (220) et (311) de la structure cubique peuvent être observés (JCPDS n° 03-065-9585). L'absence de pic supplémentaire indique qu'aucune autre phase n'est formée. La cristallinité plus faible des échantillons dopés par rapport aux QDs AIZS non dopés indique une augmentation du désordre liée à l'incorporation du dopant. On observe également un léger décalage vers les grands angles du signal (111) des QDs dopés.



**Figure III.14.** Diffractogrammes RX des QDs AIZS non dopés et dopés en Ni.

#### III.2.2.5 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

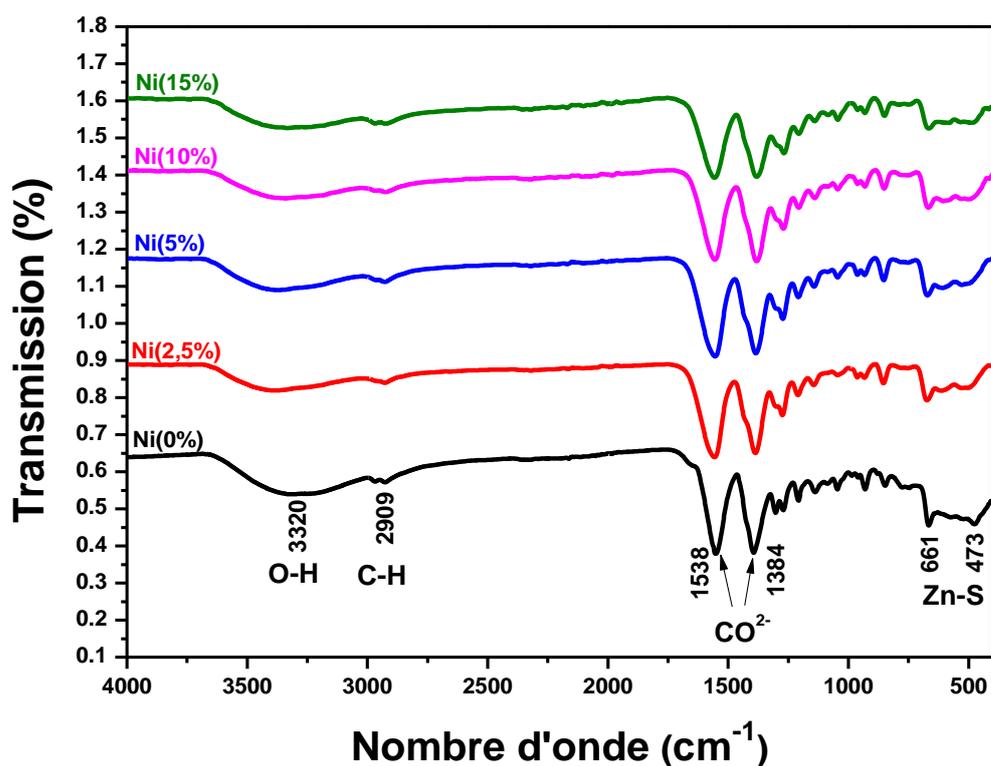
La petite taille des QDs a été confirmée par diffusion dynamique de la lumière (DLS) (**Figure III.15**). Le rayon hydrodynamique est supérieur à celui déterminé par microscopie électronique en transmission en raison de la couche d'hydratation entourant les QDs. Le rayon hydrodynamique des QDs dopés 10% Ni est similaire à celui des QDs AIZS non dopés.



**Figure III.15.** Diamètres hydrodynamiques mesurés à 20°C des QDs AIZS non dopés et dopés à 10% en Ni.

#### *III.2.2.6 Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)*

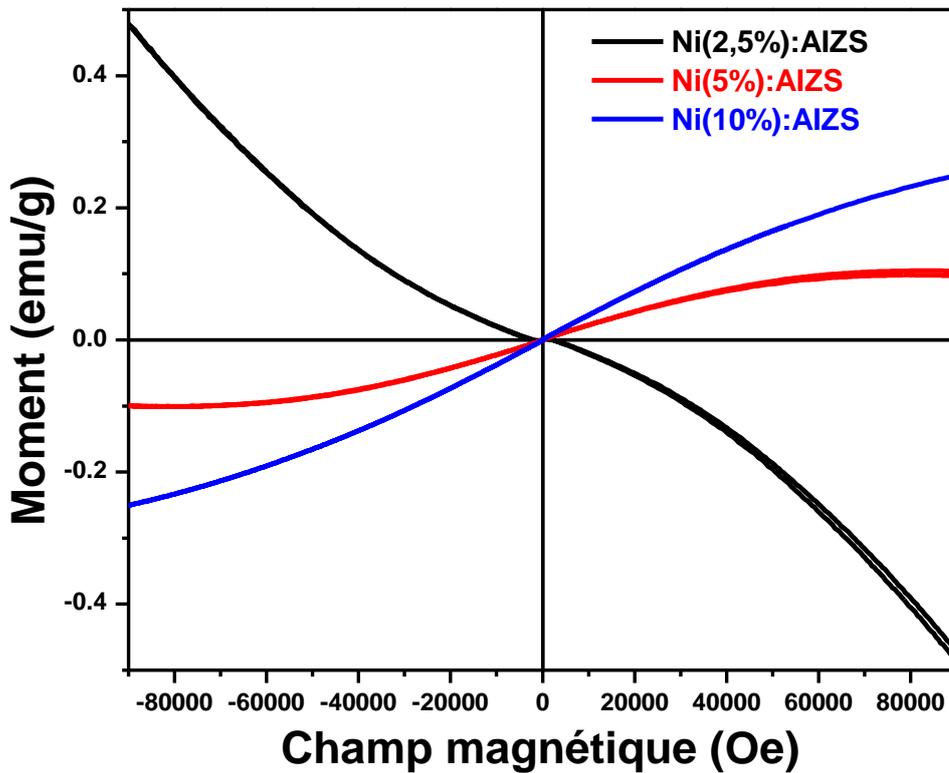
Les spectres d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) des QDs AIZS dopés et non dopés ont été étudié (**Figure III.16**). Ils présentent une large bande centrée à  $3320\text{ cm}^{-1}$  attribuée à l'élongation O-H, un signal à  $2909\text{ cm}^{-1}$  attribué aux vibrations C-H. Les vibrations asymétriques et symétriques du groupe carboxylate  $\text{CO}_2^-$  apparaissent respectivement à  $1538$  et  $1384\text{ cm}^{-1}$ . Les pics apparaissant à  $661$  et  $473\text{ cm}^{-1}$  sont associés à la vibration Zn-S et sont caractéristiques de ZnS cubique.



**Figure III.16.** Spectres FT-IR des QDs AIZS dopés en nickel et non dopés.

### III.2.3 Propriétés magnétiques

La **Figure III.17** montre les courbes de magnétisation ( $M$ ) en fonction du champ magnétique appliqué ( $H$ ) sur les nanoparticules AIZS dopées en Ni à 10K. Pour une concentration de 2.5% en Ni, les QDs Ni:AIZS ont un comportement ferromagnétique (la courbe a une pente négative, ce qui montre que le comportement diamagnétique du réseau hôte AIZS domine à faible concentration en dopant) [20]. La pente de la courbe  $M$ - $H$  devient positive à partir d'un dopage de 5% et une magnétisation maximale de 0,104 et 0,249 emu/g mesurée sous 90000 Oe, est observée respectivement pour les échantillons dopés à 5 et 10%. La magnétisation proche de 0 à champ nul, indique que la contribution du superparamagnétisme est majoritaire par rapport au ferromagnétisme. La présence d'une hystérèse (le champ coersitif ( $H_c$ ) est d'environ 37,98 et 13.7 Oe et la magnétisation rémanente ( $M_r$ ) est d'environ  $1.71 \cdot 10^{-4}$  et  $6.65 \cdot 10^{-5}$  emu.g $^{-1}$  respectivement des échantillons dopés 5% et 10% en nickel).



**Figure III.17.** Courbes M (H) des QDs AIZS dopés en Ni à 10K.

### III.3 QDs quaternaires AgInS<sub>2</sub>/ZnS@3-MPA dopés en Co<sup>2+</sup>

#### III.3.1 Propriétés optiques

##### III.3.1.1 Effet de la concentration en Cobalt

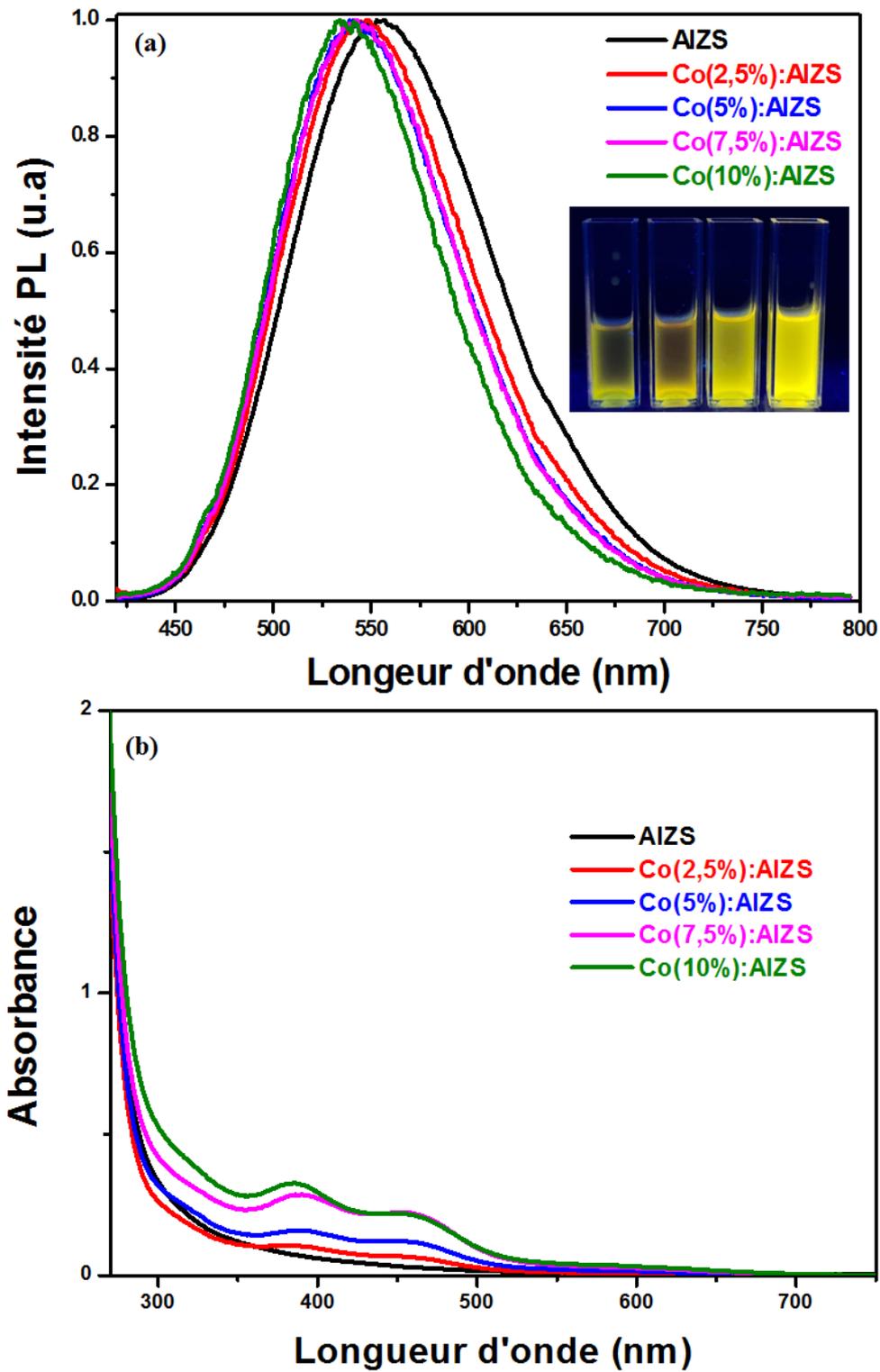
Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons étudié le dopage des QDs AIZS par Co(+2). Comme précédemment, le dopage a été réalisé par introduction des ions Co(+2) dans la deuxième coquille ZnS.

La **Figure III.18** montre les spectres d'émission (a) et d'absorption (b) des QDs Co: AIZS avec différentes concentrations en Co<sup>2+</sup>. Avec l'augmentation de la concentration en dopant de 2.5 à 10%, un léger décalage de l'émission vers le bleu (de 508 à 490 nm) est observé. Ce décalage s'accompagne d'une forte chute du rendement quantique de PL (9.36% pour un dopage de 2.5% jusqu'à 0.2% pour une concentration de 10%) (voir **Tableau III.3**). Cette baisse est liée à la formation de sites non radiatifs à la surface des QDs par le dopage [21-30].

Avec l'augmentation du dopage en ions Co(+2), deux signaux apparaissent dans les spectres d'absorption UV-visible. Le premier vers 390 nm et le second vers 460 nm et leurs intensités augmentent avec la teneur en Co. Ces signaux peuvent respectivement être attribués aux transitions  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$  et  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ , de l'ion Co(+2) [22].

**Tableau III.3.** Rendements quantiques de fluorescence des QDs AIZS dopé en Co.

Pourcentage de dopage (% de Co)	Rendement quantique (en %)
2,5	9,36
5	2,37
7,5	0,67
10	0,2

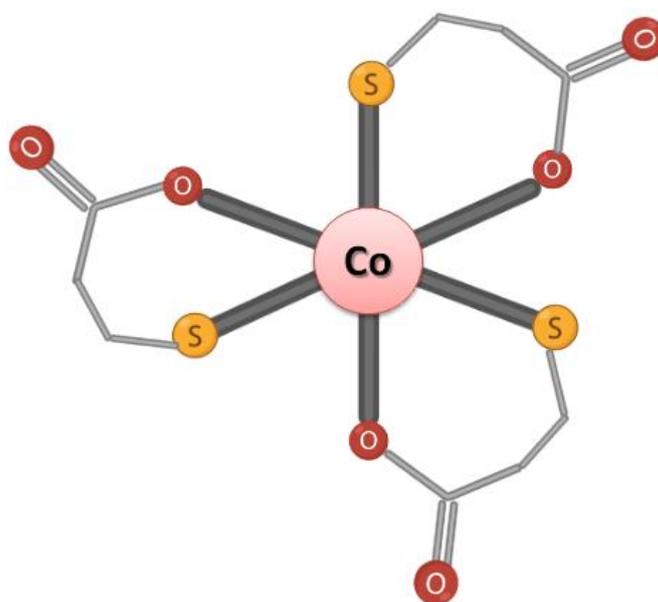


**Figure III.18.** Spectres (a) d'émission de PL normalisés et (b) d'absorption UV-visible des QDs AIZS non dopés et dopés en Co (2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10%).

### III.3.1.2 Formation du complexe

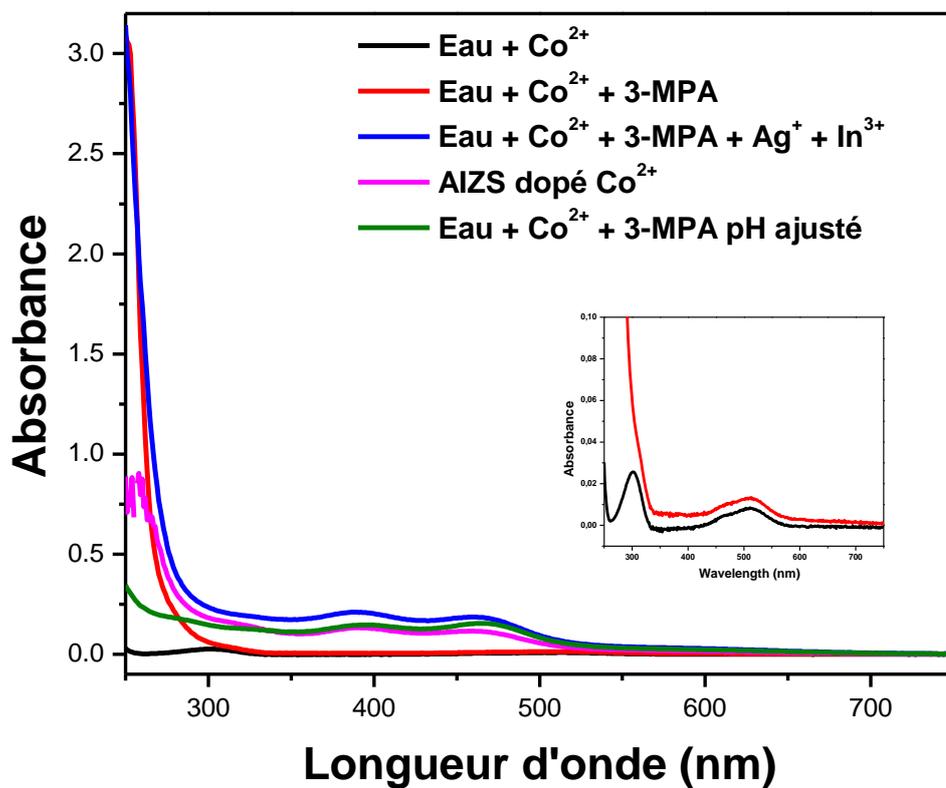
De manière similaire aux travaux réalisés avec le dopant Ni, nous avons enregistré les spectres d'absorption UV-visible aux différents stades de la préparation des QDs. La solubilisation du nitrate de cobalt dans l'eau conduit à un complexe de Co(+2) hexahydraté.

Deux bandes d'absorption peuvent être observées vers 300 et 600 nm et elles sont respectivement attribuées aux transitions  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$  et  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$  [22]. En ajustant le pH à 8.5 en présence du ligand 3-MPA, deux signaux apparaissent vers 390 et 460 nm, correspondent à  $Co^{2+}$  dans un complexe octaédrique et sont identiques à ceux observés pour les QDs AIZS dopés en Co.

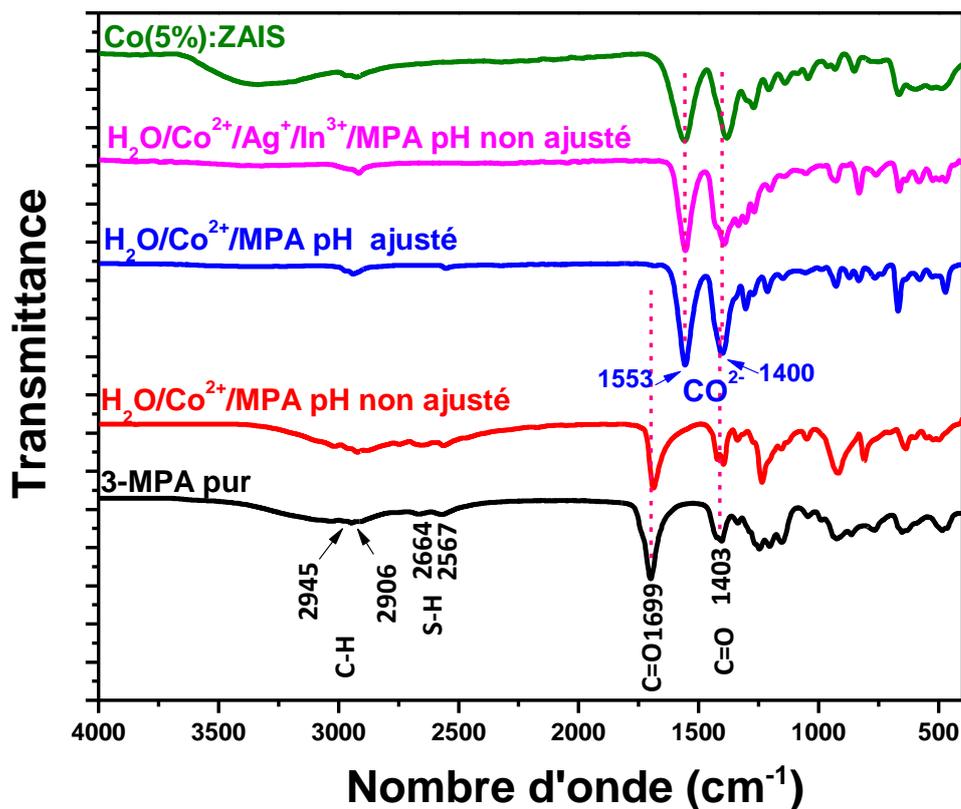


**Figure III.19.** Structures des complexes formés entre 3-MPA et  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  à pH= 8.5.

La formation du complexe de Co est confirmée par les résultats spectroscopiques FT-IR (**Figure III.21**). La liaison thiol S-H du 3-MPA disparaît après mélange avec  $Co(NO_3)_2$  et deux signaux caractéristiques liés aux elongations asymétrique et symétrique des carboxylates de cobalt COOCO peuvent être observés à  $1553$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$ , respectivement.

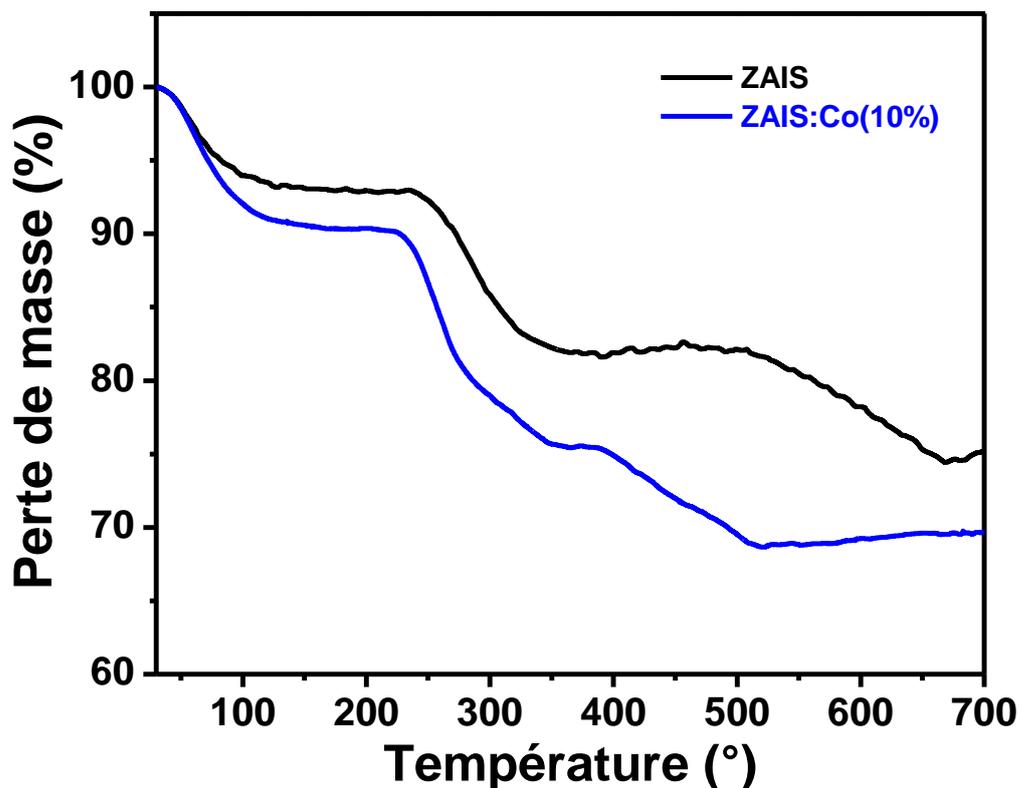


**Figure III.20.** Spectres d'absorption UV-visible du Cobalt dans l'eau et dans la solution de 3-MPA avec une concentration 0,2 M avec et sans les autres sels métalliques.



**Figure III.21.** Spectres FT-IR du nitrate de Co dans l'eau, dans la solution de 3-MPA avant et après ajustement de pH et en présence des autres sels métalliques et finalement des QDs AIZS dopés Co.

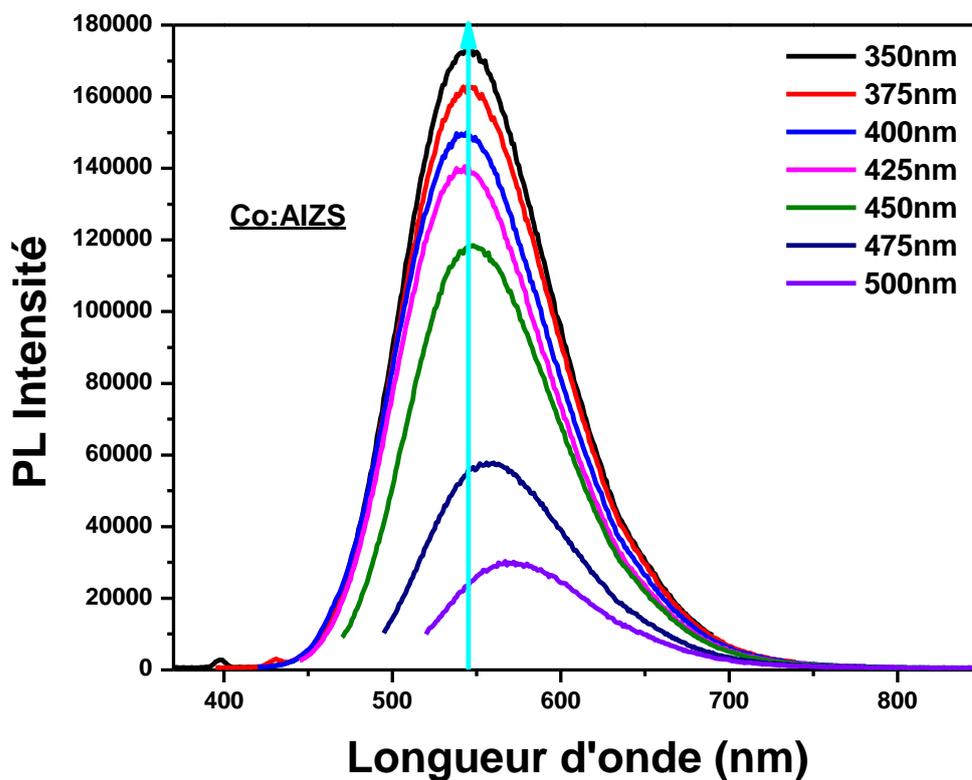
Les analyses ATG des QDs AIZS et Co(10%):AIZS sont présentées sur la **figure III.22**. Comme précédemment observé pour les AIZS dopés en Ni, trois régions de perte de masse peuvent être observées. La première perte (de 70 à 150°C) provient de la déshydratation des QDs. La deuxième perte de masse (entre 250 et 350°C) est liée à la décomposition du ligand 3-MPA neutre à la surface des QDs. Nous supposons que la troisième perte de masse (entre 400 et 500°C) observable uniquement pour les QDs Co:AIZS pourrait être liée à la décomposition des complexes de Co inclus dans les QDs.



**Figure III.22.** Courbes ATG des QDs Co(10%):AIZS et non dopés.

### III.3.1.3 Variation de la longueur d'onde d'excitation des QDs Co(2.5%):AIZS

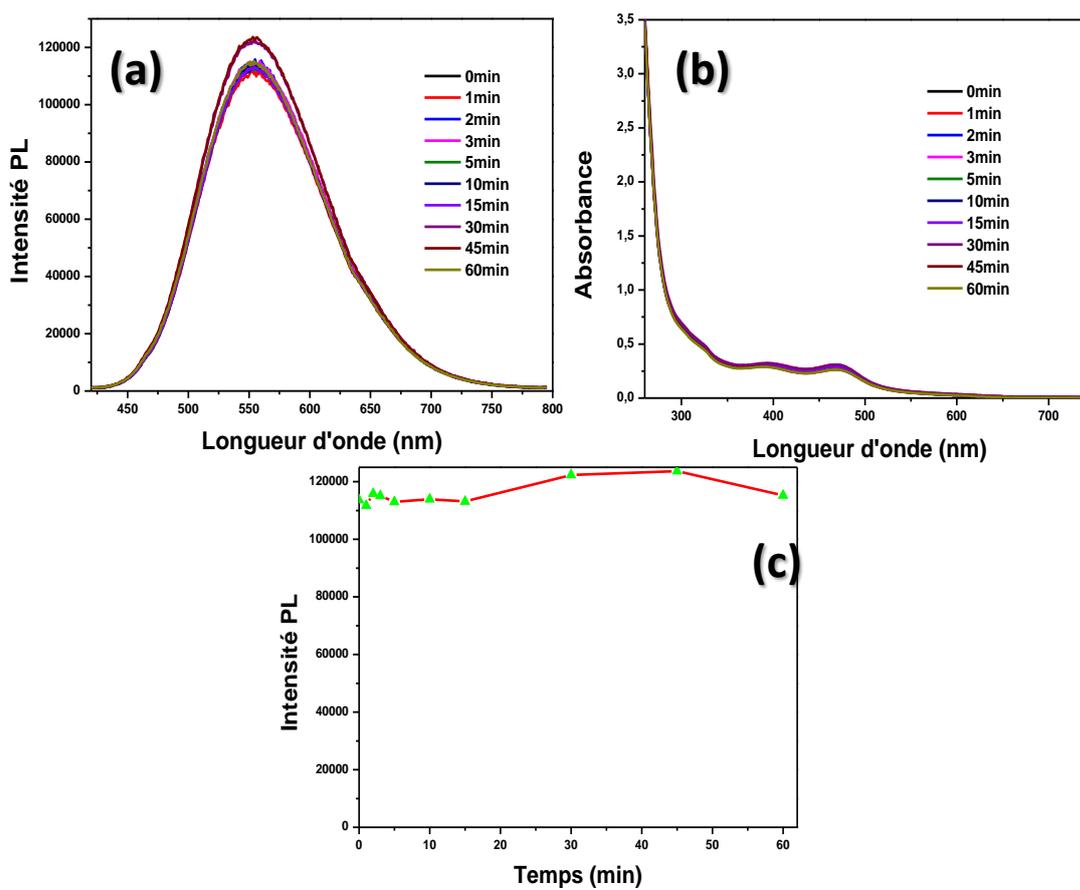
Comme décrit précédemment avec les QDs AIZS dopés avec Ni(+2), les spectres d'émission de photoluminescence des QDs AIZS dopés par Co(+2) ont été enregistrés à différentes longueurs d'onde d'excitation  $\lambda_{ex}$  entre 350 à 500 nm (**Figure III.23**). Entre 350 et 450 nm, la longueur d'onde d'émission est stable à 545 nm mais une baisse de l'intensité est observée. Une excitation à 475 ou 500 nm provoque un déplacement de l'émission jusqu'à 575 nm. Ce phénomène est lié à l'hétérogénéité en taille et en composition des QDs. Toutes les nanoparticules sont excitées avec un rayonnement de forte énergie et l'émission de fluorescence est la plus élevée. Lorsque l'énergie d'excitation diminue, seules les particules d'énergies de gap faibles sont excitées et l'émission est décalée vers le rouge.



**Figure III.23.** Spectres d'émission de PL des QDs Co(2.5%):AIZS en variant la longueur d'onde d'excitation.

#### III.3.1.4 Photostabilité

La photostabilité des QDs AIZS dopés Co en solution a été étudiée sous irradiation d'une lampe Hg-Xe à la puissance de  $100 \text{ mW.cm}^{-2}$  et à la température ambiante (**Figure III.24**). Les spectres d'absorption UV-visible et de fluorescence montrent que les QDs sont photostables sous irradiation UV de forte énergie.



**Figure III.24.** Évolution des spectres (a) d'émission de PL et (b) d'absorption UV-visible des QDs Co(2.5%):AIZS sous l'irradiation continue d'une lampe Hg-Xe (intensité de 100 mW/cm<sup>2</sup>) et (c) l'évolution temporelle correspondante de l'intensité de la fluorescence.

### III.3.1.5 Durée de vie de photoluminescence

L'influence du dopage en cobalt sur le mécanisme de l'émission de PL des QDs AIZS a été étudié via des mesures de PL résolues en temps (**Figure III.25**). Ces mesures ont été effectuées aux longueurs d'onde correspondant aux maxima d'émission de PL (**Figure III.18a**). Les résultats obtenus sont le mieux décrits par une fonction bi-exponentielle :

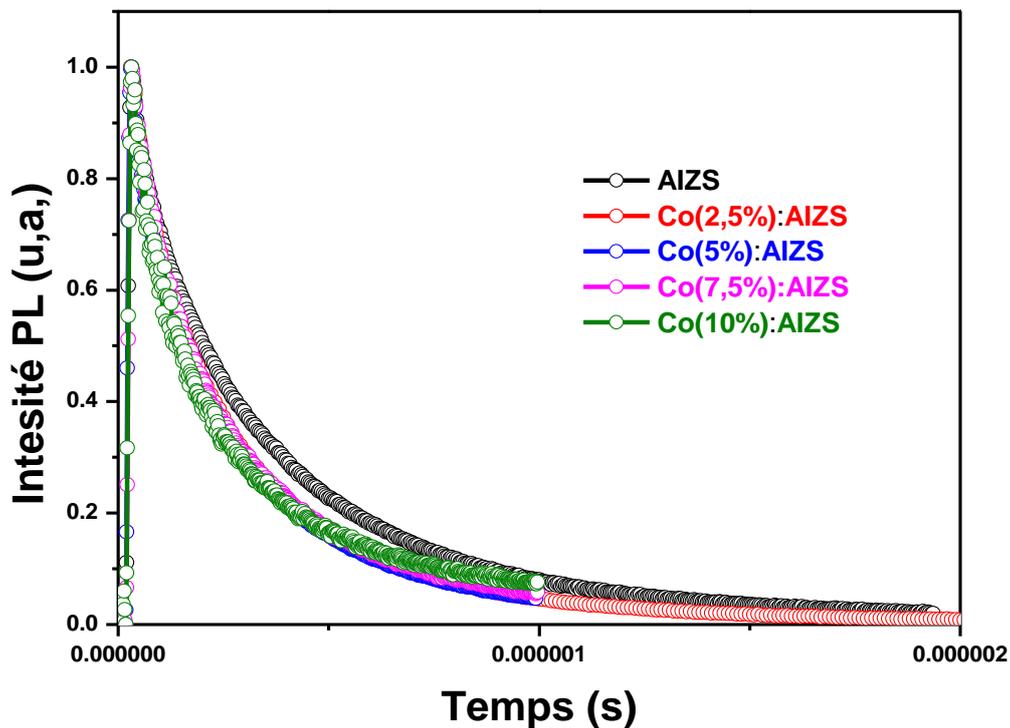
$$I(t) = A_1 \exp(-t / \tau_1) + A_2 \exp(-t / \tau_2)$$

Les durées de vie moyennes de PL ( $\tau_{av}$ ) ont été déterminées en utilisant la relation :

$$\tau_{av} = (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2) / (A_1 + A_2)$$

Nous remarquons que le rapport  $A_1/A_2$  de tous les QDs dopés est inférieur à 1, ceci indique que le mécanisme dominant est la recombinaison électron-trou via les états D-A.

La durée de vie des QDs AIZS est d'environ 300 ns. Contrairement aux résultats obtenus avec le dopant Ni, une faible diminution du temps de déclin est observée (214 ns pour les QDs dopés avec 10% de Co). Cette diminution affecte à la fois les composantes rapide et lente, ainsi que les amplitudes  $A_1$  et  $A_2$ .



**Figure III.25.** Comparaison des déclin de PL des QDs AIZS non dopés et dopés en Co.

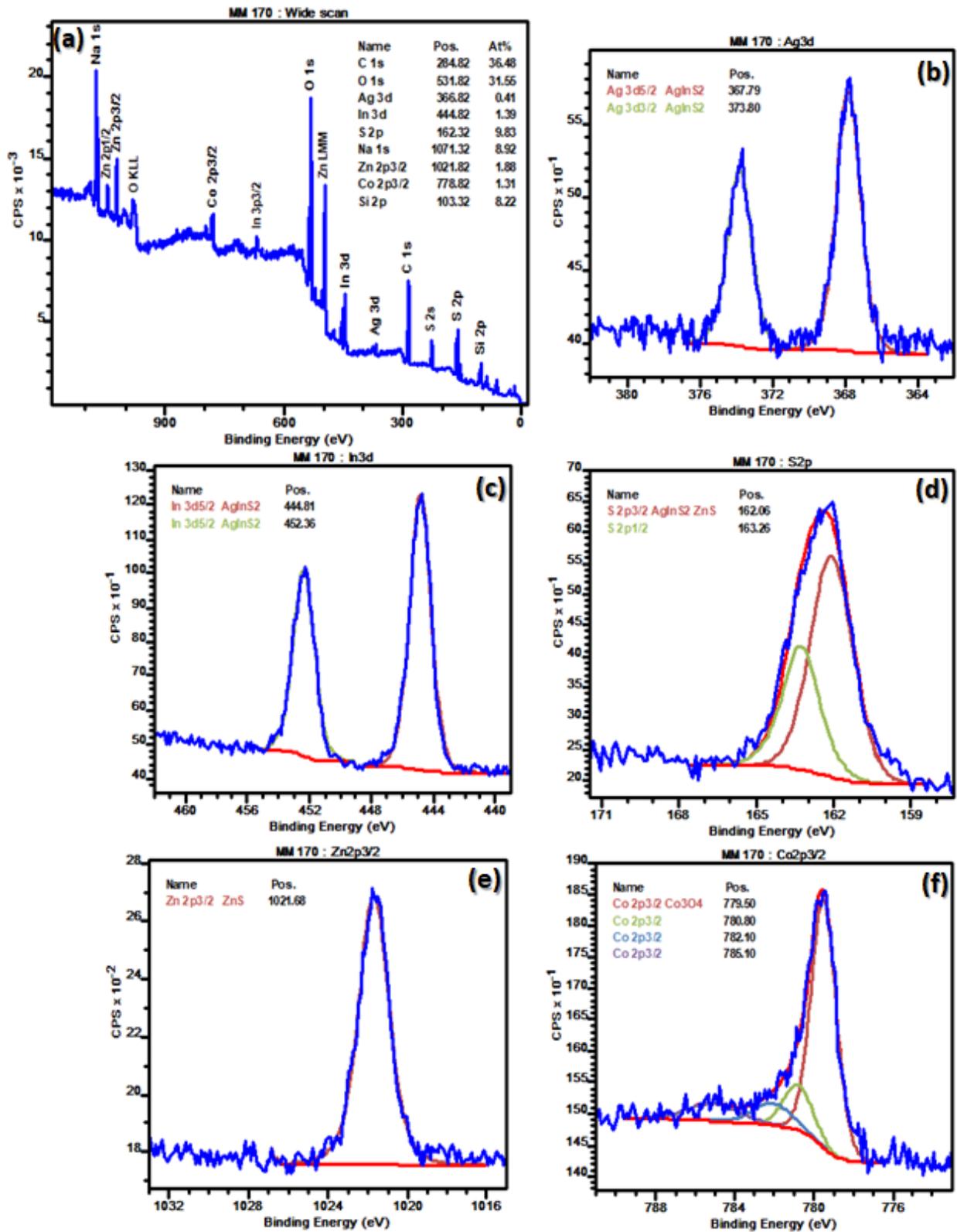
**Tableau III.4.** Durée de vie de PL des QDs AIZS non dopés et dopés en Co.

Echantillons	A <sub>1</sub>	τ <sub>1</sub> (ns)	A <sub>2</sub>	τ <sub>2</sub> (ns)	τ <sub>av</sub> (ns)
AIZS	0.030	85.60	0.067	395.70	300
Co(2,5%):AIZS	0.078	71.47	0.175	320.96	243.7
Co(5%):AIZS	0.018	64.98	0.038	323.02	237.8
Co(7,5%):AIZS	0.004	96.66	0.006	346.33	246.5
Co(10%) : AIZS	0.00145	67.48	0.00236	305.1	214.6

### III.3.2 Propriétés structurales

#### III.3.2.1 Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

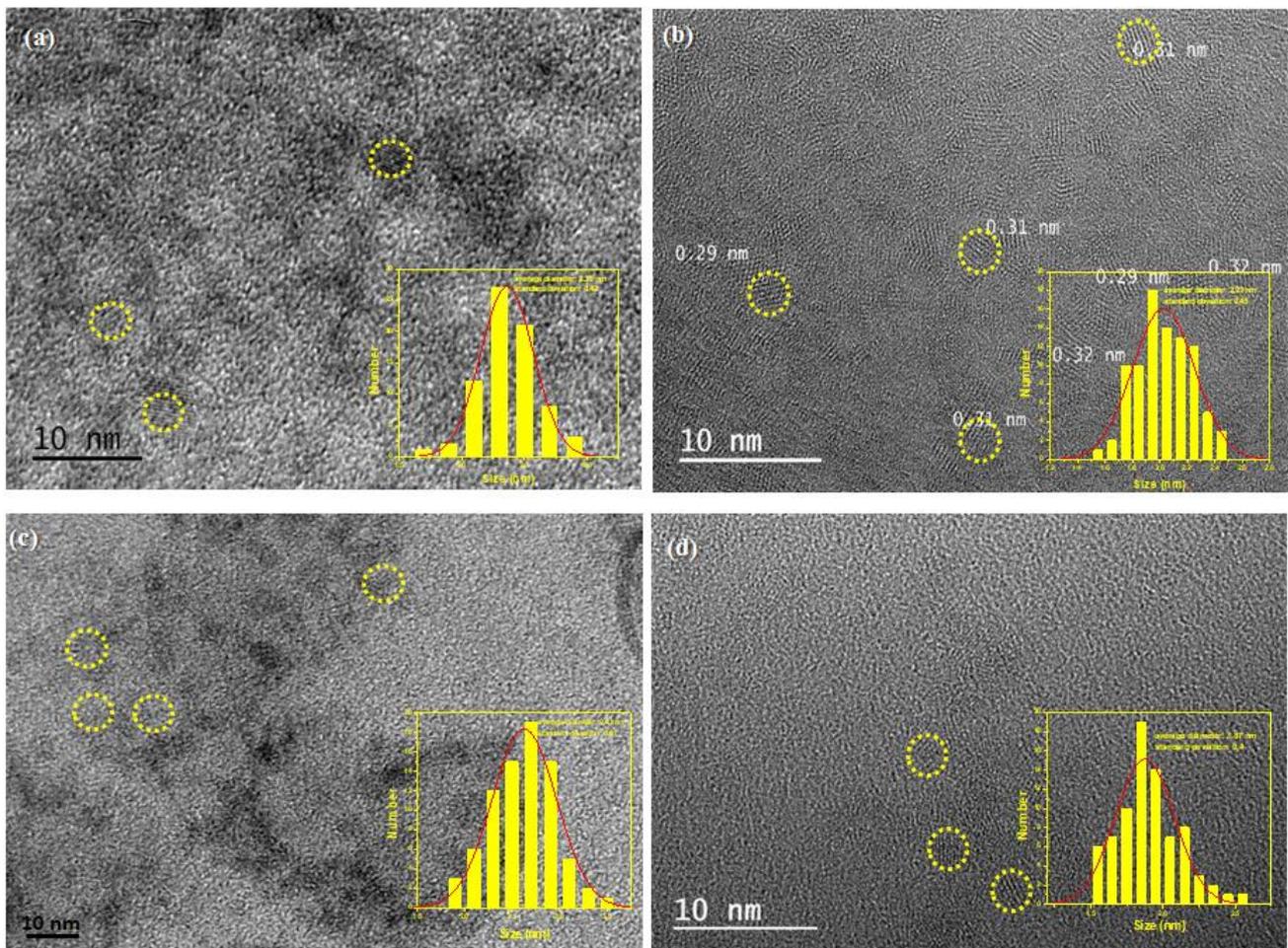
La composition ainsi que la valence des éléments présents dans les QDs AIZS dopés en Co(5%) ont été étudiés par spectroscopie photoélectronique de rayons X. Le spectre général montre la présence des éléments Ag, In, S, Zn, O, C, Na et Co (Figure III.26a). Comme pour les QDs AIZS dopés en nickel, deux signaux à 367.79 et 373.80 eV correspondants respectivement à Ag 3d<sub>5/2</sub> et Ag 3d<sub>3/2</sub> sont observables (Figure III.26b) [12,13]. Deux pics In 3d<sub>5/2</sub> et In 3d<sub>3/2</sub> apparaissent à 444,81 et 452,36 eV et correspondent à In au degré +3 (Figure III.26c) [12,13]. Le pic de S peut être divisé en deux signaux 2p<sub>3/2</sub> et 2p<sub>1/2</sub> à 162,06 et 163,26 eV et correspondent à un sulfure (Figure III.26d) [12-14]. Le signal de Zn 2p<sub>3/2</sub> est observé à 1021,68 eV (Figure III.26e) [12,13]. Enfin, trois signaux Co 2p<sub>3/2</sub> sont observés à 779.5, 780.8 et 782.1 eV. Ces pics correspondent au niveau d'énergie 2p de Co<sup>2+</sup> et peuvent être attribués à des liaisons Co-S et Co-O [23-26]. Le signal à 785,1 eV est un pic satellite 2p<sub>3/2</sub> qui confirme le degré +2 du cobalt [27]. Toutes ces données confirment que les états de valence des éléments sont Ag<sup>+</sup>, In<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, S<sup>2-</sup> et Co<sup>2+</sup>.



**Figure III.26.** (a) Spectre général et spectres XPS haute résolution de (b) Ag 3d<sub>5/2</sub>, (c) In 3d<sub>5/2</sub>, (d) S 2p, (e) Zn 2p et (f) Co 2p des QDs dopés Co(5%) : AIZS.

### III.3.2.2 Microscopie électronique à transmission (MET)

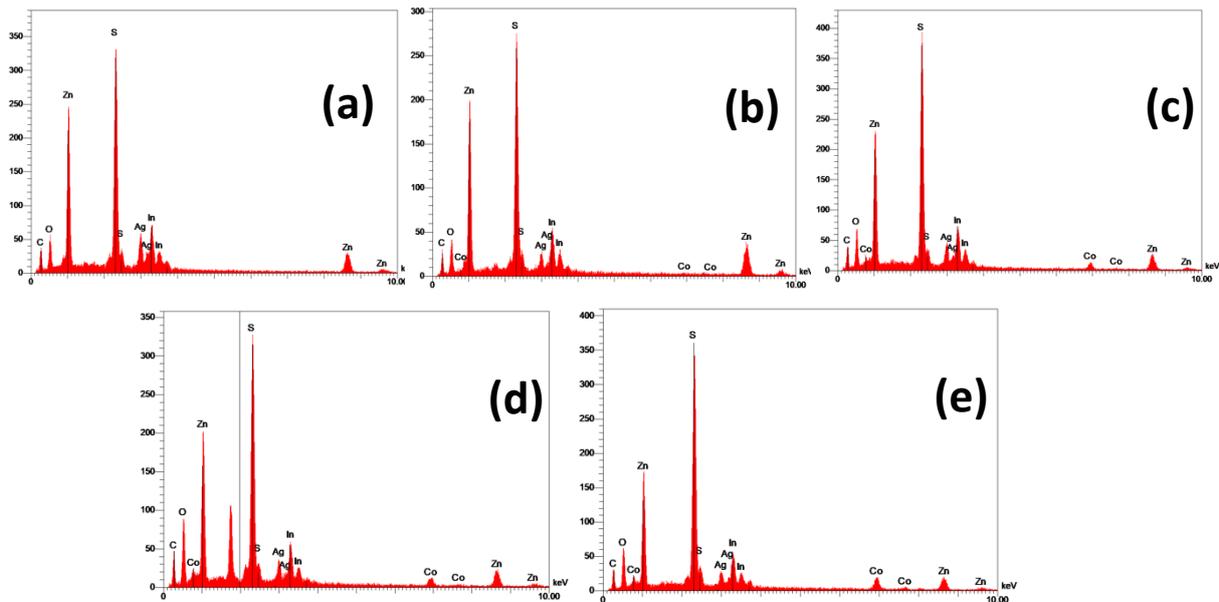
Des images MET représentatives des QDs AIZS dopés en Co préparés avec le rapport molaire Ag/In =1/5 sont données à la **Figure III.27**. Les QDs présentent une morphologie quasi sphérique et sont bien dispersés. Les tailles moyennes de ces nanocristaux sont de  $2,4 \pm 0,4$  ;  $2,0 \pm 0,4$  ;  $2,6 \pm 0,6$  et  $1,9 \pm 0,4$  nm respectivement pour les QDs dopés 2.5, 5, 7.5 et 10%. En Co, ce qui indique que la concentration en dopant influence peu la taille des nanocristaux. Les plans du réseau cristallin sont bien définis et la distance inter-réticulaire entre les plans adjacents du réseau est d'environ 0,31 nm, valeur correspondant au plan cristallin (111) de ZnS blende.



**Figure III.27.** Images MET des QDs AIZS dopés en Co et les distributions de taille des particules.

### III.3.2.3 Microanalyse en dispersion d'énergie X (EDX)

Les analyses EDX des QDs AIZS et Co: AIZS sont présentées sur la **Figure III.28** et montrent la présence des éléments Zn, Ag, In et S et de Co pour les QDs dopés. Comme précédemment observé pour le dopage avec Ni, le dopage est plus faible que celui attendu mais il n'y a pas de saturation.



**Figure III.28.** Analyses EDX des QDs AIZS non dopés et dopés en Co.

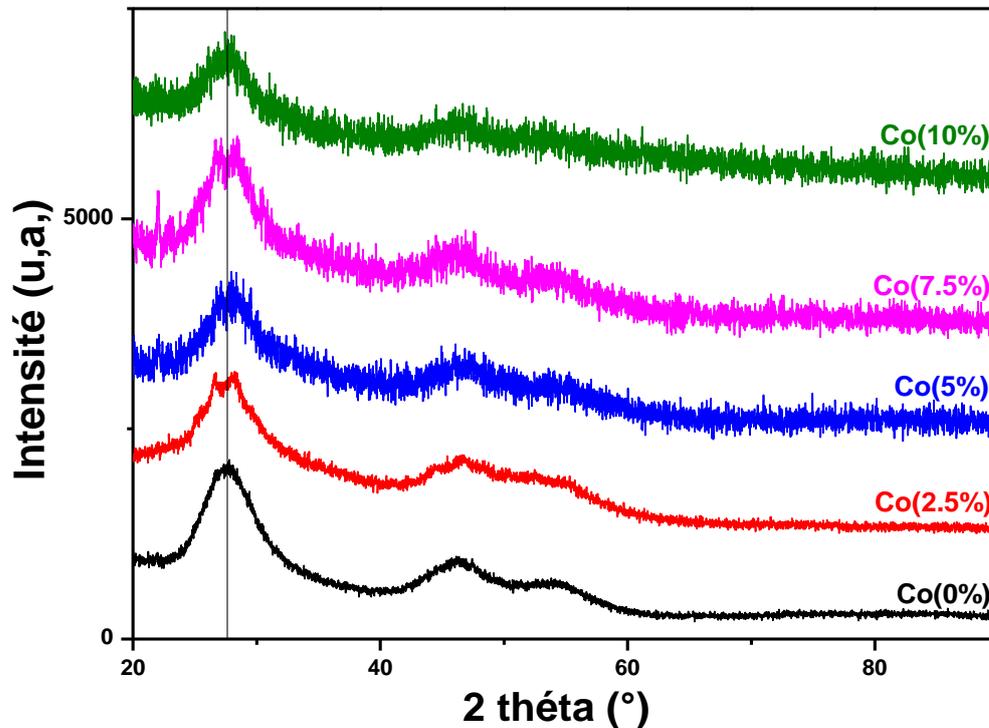
**Tableau III.5.** Compositions théoriques et réelles de la concentration du dopant des QDs dopés en Co déterminées par l'analyse EDX.

	(%) Atomique en Co
AIZS	—
Co (2,5%) : AIZS	0,99
Co (5%) : AIZS	3,24
Co (7,5%) : AIZS	3,96
Co (10%) : AIZS	7,31

#### III.3.2.4 Diffraction des rayons X (DRX)

Les propriétés structurales des nanoparticules de AIZS dopées en Co(+2) ont également été étudiées par diffraction des rayons X. La **figure III.29** montre trois pics principaux à 27,7, 48 et 56,5° correspondant respectivement aux plans (111), (220) et (311). Aucune autre phase n'a été détectée, ce qui montre que le dopant n'affecte pas la structure cristalline. Les spectres DRX des QDs de AIZS dopées en Co correspondent à ZnS cubique standard (JCPDS n° 03-065-

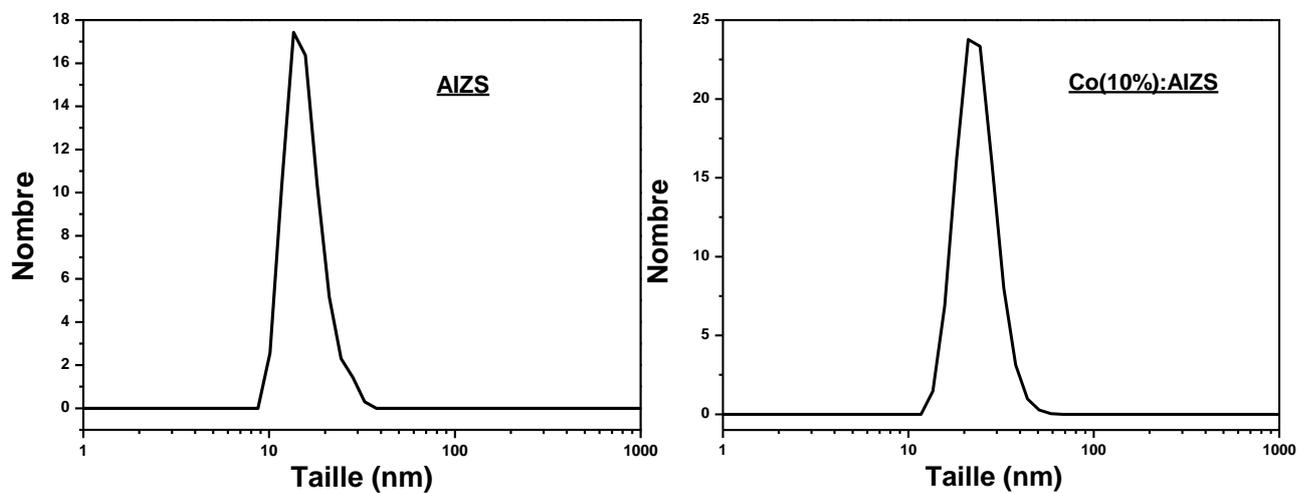
9585). L'élargissement des pics de diffraction confirme la nature nanocristalline de l'échantillon. La cristallinité plus faible des échantillons dopés par rapport aux QDs AIZS indique une augmentation du désordre dû à l'incorporation du dopant.



**Figure III.29.** Diffractogrammes des QDs AIZS non dopés et dopés en Co.

#### III.3.2.5 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

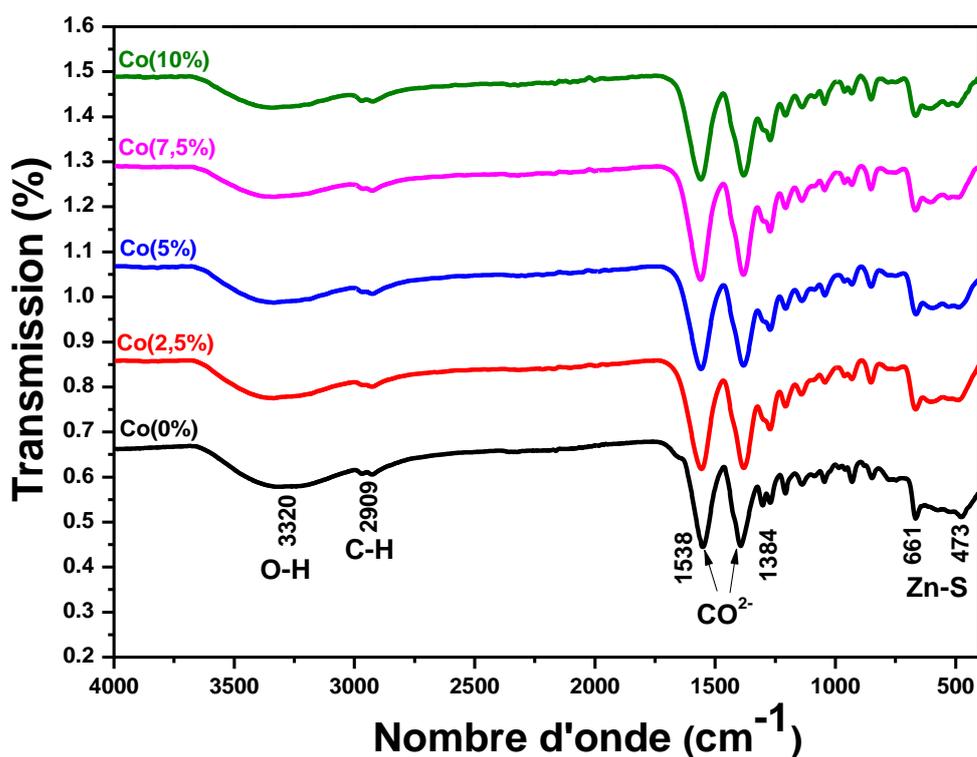
La petite taille des QDs a été confirmée par diffusion dynamique de la lumière (DLS). Le rayon hydrodynamique des QDs AIZS est d'environ 12 nm, valeur supérieure à celui déterminé par MET, en raison de la couche d'hydratation qui entoure les QDs (**Figure III.30**). Dans le cas des QDs Co: AIZS, le diamètre hydrodynamique est d'environ 20 nm pour Co: AIZS (10%), ce qui indique une légère agglomération dans cet échantillon.



**Figure III.30.** Diamètre hydrodynamique à 20°C des QDs AIZS et Co: AIZS@MPA déterminé par DLS.

### III.3.2.6 Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR)

Les spectres FT-IR des QDs Co: AIZS sont décrits sur la **Figure III.31**. Ils présentent une large bande centrée à  $3320\text{ cm}^{-1}$  attribuée à l'élongation O-H, deux signaux vers  $2909\text{ cm}^{-1}$  attribués aux vibrations C-H. Les vibrations asymétrique et symétrique du groupe carboxylate  $\text{CO}_2^-$  apparaissent respectivement à  $1538$  et  $1384\text{ cm}^{-1}$ . Les pics apparaissant à  $661$  et  $473\text{ cm}^{-1}$  sont associés à la vibration Zn-S et sont caractéristiques de ZnS cubique.

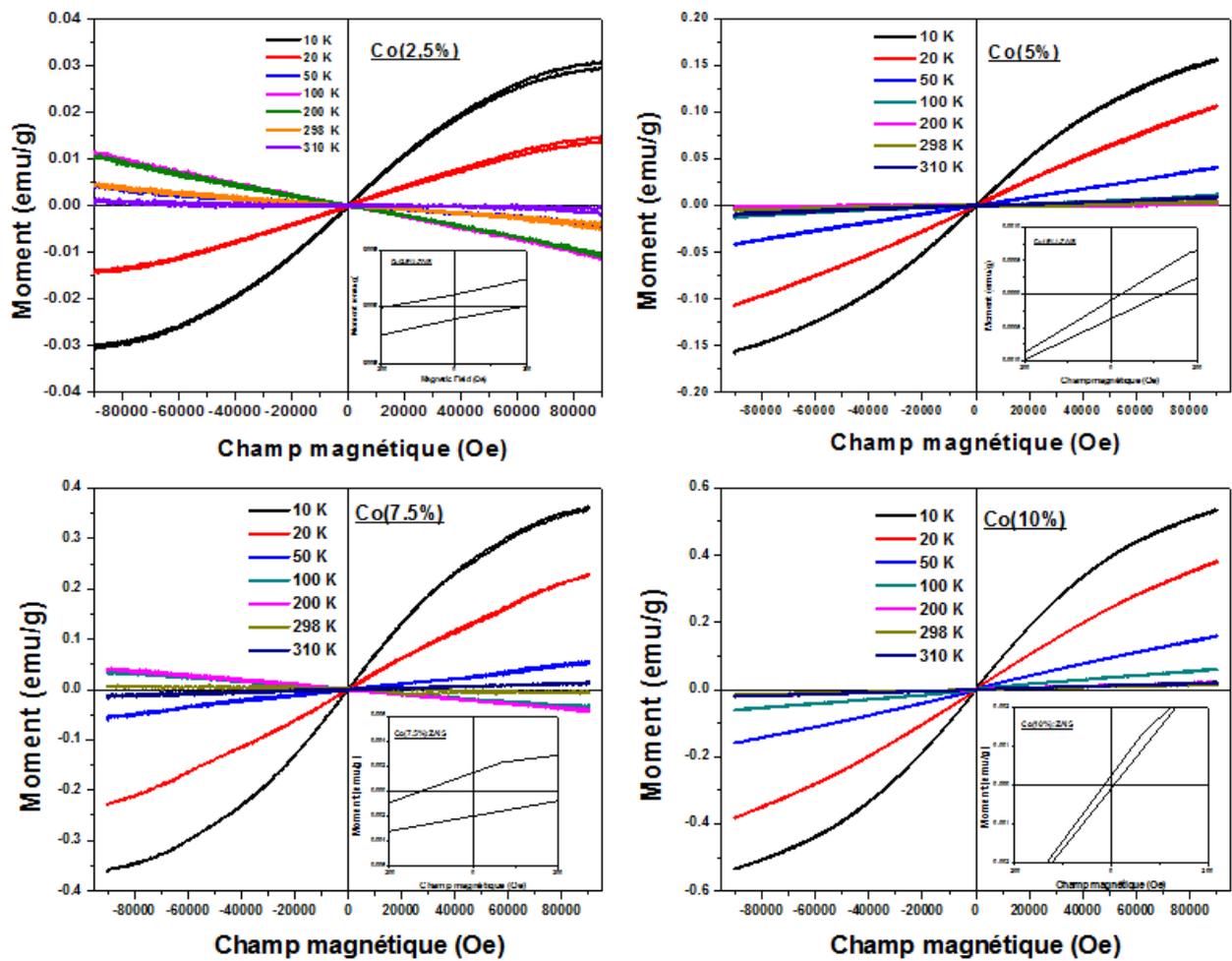


**Figure III.31.** Spectres FT-IR des QDs AIZS dopés en cobalt et non dopés.

### III.3.3 Propriétés magnétiques

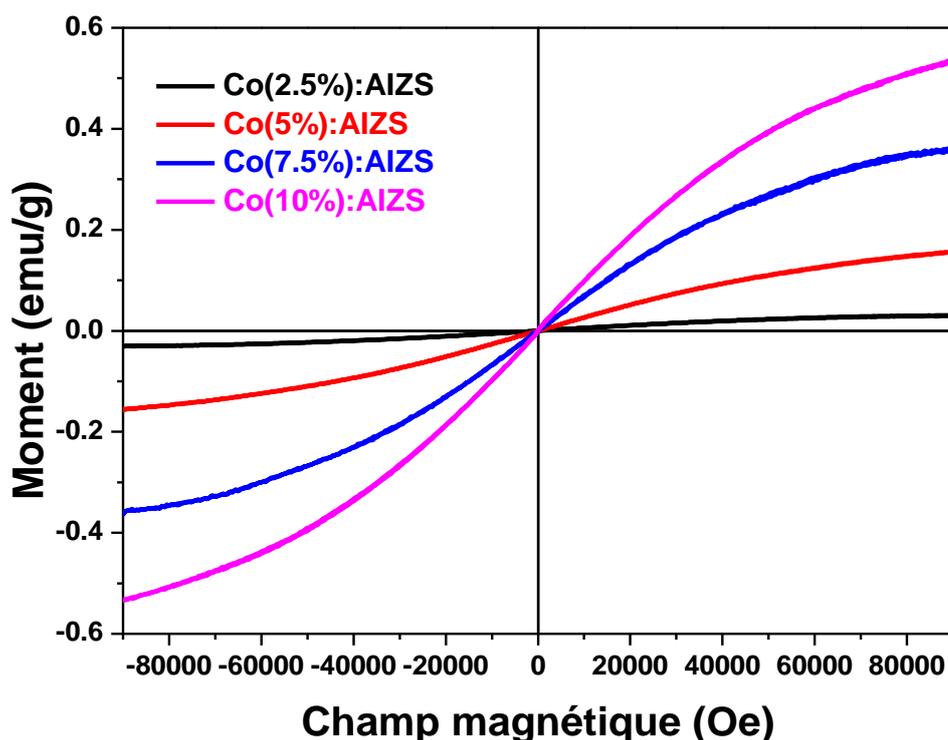
#### III.3.3.1 Magnétisme

La **Figure III.32** montre les courbes d'hystérésis magnétique (M-H) des QDs AIZS dopés en Co (2.5; 5; 7.5 et 10%) mesurées à différentes températures. Ces courbes illustrent que le meilleur comportement est obtenu à basse température (10 K). Lorsque les ions  $\text{Co}^{2+}$  sont incorporés dans les nanocristaux, la magnétisation diminue en augmentant la température quelle que soit la concentration de dopage. Il est à noter que la magnétisation maximale croît avec l'augmentation de la quantité de  $\text{Co}^{2+}$  incorporée dans les nano-objets à 10 K, la magnétisation augmente de 0,03 à 0,5 emu/g lorsque le dopage est augmenté à 7,5%. Il est à noter qu'à faible dopage (2,5%), l'hystérèse est plus marquée, indiquant une proportion plus élevée du ferromagnétisme ( $M_r=1.087 \cdot 10^{-4}$  emu/g et  $H_c=187.55$  Oe à 10K). Bien que ces valeurs puissent paraître faibles, elles sont à comparer à la faible valeur de magnétisation, ce qui impose naturellement de considérer ces valeurs malgré leurs faibles intensités (**Figure III.32**).



**Figure III.32.** Courbes  $M(H)$  des QDs AIZS dopés en Co à différentes températures.

Au fur et à mesure que le dopage augmente,  $M_r$  et  $H_c$  diminuent (jusqu'à être quasi nul). En prenant en compte l'augmentation de la magnétisation maximale, il est possible de conclure que le comportement des nanoparticules est superparamagnétique. Pour le confirmer, il sera envisagé de réaliser des mesures de ZFC-FC et de déterminer la température de blocage pour les échantillons les plus intéressants.



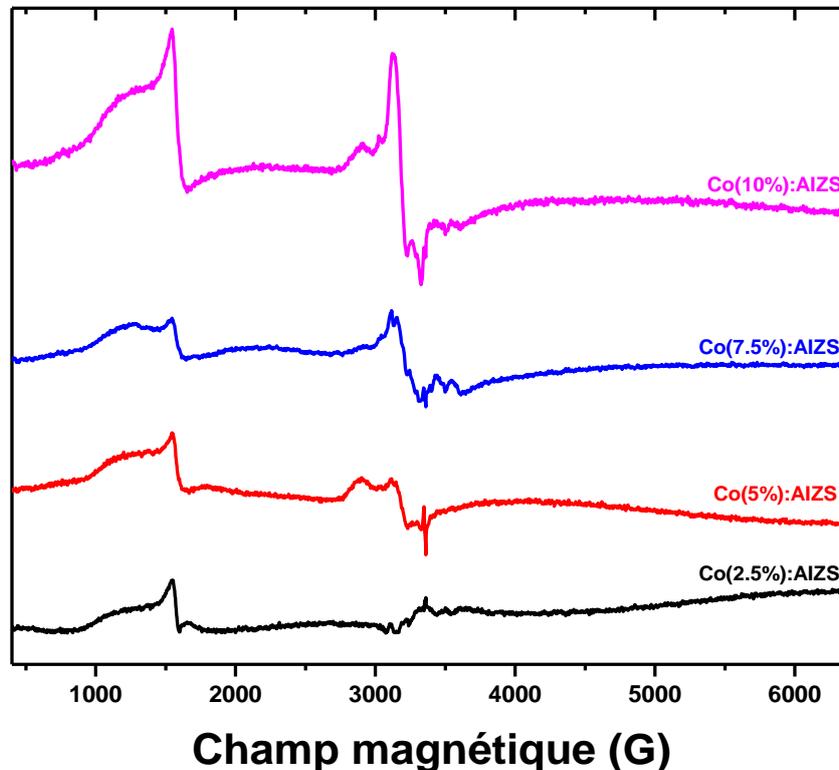
**Figure III.33.** Courbes M (H) des QDs AIZS dopés en Co à 10K.

La **Figure III.33** illustre les courbes de magnétisation (M) en fonction du champ magnétique appliqué (H) sur les nanoparticules AIZS dopés en Co à 10 K. Les courbes montrent que tous les échantillons présentent des comportements ferromagnétiques évidents et paramagnétiques [28]. Les valeurs de magnétisation retirées de ces courbes sont 0,0303 emu/g, 0,1558 emu/g, 0,3637 emu/g et 0,5342 emu/g respectivement pour les concentrations de cobalt de 2.5, 5, 7.5 et 10%. Les valeurs d'aimantation augmentent avec l'augmentation de la concentration de dopage en Co. Notons que ces valeurs restent supérieures à celles mesurées pour les échantillons dopés avec Ni(II) indiquant que les ions Co(II) complexés se trouvent dans une configuration haut-spin.

### III.3.3.2 Résonance paramagnétique électronique RPE

Les spectres de résonance paramagnétique électronique des QDs Co: AIZS à basse température (20 K) à la fréquence égale à 9.405 GHz sont présentés sur la **figure III.34**. On observe la présence de deux signaux vers 1500 et 3150 mT et un accroissement de leur intensité avec l'augmentation du dopage. Ces deux signaux sont attribués aux ions occupant des sites octaédriques [29]. Rappelons que les résultats du magnétisme (**Figure III.32**) indiquent

clairement le ferromagnétisme dans ces échantillons à température 20K, il est très probable que le large signal RPE est une résonance ferromagnétique.



**Figure III.34.** Spectres de résonance paramagnétique électronique des QDs Co: AIZS à 20 K.

## Conclusion

Ce chapitre est réservé à l'étude complète des propriétés optiques, structurales et magnétiques de QDs AIZS dopés par des ions  $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Co}^{2+}$ . L'effet de la nature et du pourcentage de dopant a été examiné. Le dopant a été introduit dans la seconde coquille ZnS entourant le cœur AIS afin d'essayer de minimiser la chute de rendement quantique de fluorescence lié au dopage. Les analyses optiques montrent que le dopant ne s'insère pas dans la maille cristalline cubique des QDs mais qu'il est introduit dans la coquille ZnS sous la forme d'un complexe octaédrique mettant en jeu le ligand 3-MPA. Les durées de vie de fluorescence diminuent en augmentant la concentration du dopant, particulièrement lors d'un dopage avec  $\text{Ni}^{2+}$ , vraisemblablement en raison de l'introduction de défauts structuraux liés au dopage. Les meilleures propriétés magnétiques ont été observées à basse température (10 K) et les valeurs d'aimantation augmentent avec l'augmentation de la concentration du dopant Ni ou Co.

## Références

- [1] P. Galiyeva, H. Alem, H. Rinnert, L. Balan, S. Blanchard, G. Medjahdi, B. Uralbekov, R. Schneider, “Highly Fluorescent, Color Tunable and Magnetic Quaternary Ag-In-Mn-Zn-S Quantum Dots”, *Inorg. Chem. Front.*, **2019**, 6, 1422–1431.
- [2] G. Manna, S. Jana, R. Bose, N. Pradhan, “Mn-Doped Multinary CIZS and AIZS Nanocrystals”, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 2528–2534.
- [3] R. Sakai, H. Onishi, S. Ido, S. Furumi, “Effective Mn-Doping in AgInS<sub>2</sub>/ZnS Core/Shell Nanocrystals for Dual Photoluminescent Peaks”, *Nanomaterials*, **2019**, 9, 263.
- [4] M.S. Zaeimian, B. Gallian, C. Harrison, Y. Wang, J. Zhao, X. Zhu, “Mn doped AZIS/ZnS nanocrystals (NCs): Effects of Ag and Mn levels on NC optical properties”, *J. Alloy Compd.*, **2018**, 765, 236-244.
- [5] K. E. Hughes, S. R. Ostheller, H. D. Nelson, D. R. Gamelin, “Copper’s Role in the Photoluminescence of Ag<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>InS<sub>2</sub> Nanocrystals, from Copper-Doped AgInS<sub>2</sub> (x = 0) to CuInS<sub>2</sub> (x = 1)”, *Nano Lett.*, **2019**, 19, 1318–1325.
- [6] A. Raevskaya, O. Rozovik, A. Novikova, O. Selyshchev, O. Stroyuk, V. Dzhagan, I. Goryacheva, N. Gaponik, D.R.T. Zahn, A. Eychmüller, “Luminescence and Photoelectrochemical Properties of Size-Selected Aqueous Copper-Doped Ag–In–S Quantum Dots”, *RSC Adv.*, **2018**, 8, 7550-7557.
- [7] Y. Yang, L. Lin, L. Jing, X. Yue, Z. Dai, « CuInS<sub>2</sub>/ZnS Quantum Dots Conjugating Gd(III) Chelates for Near Infrared Fluorescence and Magnetic Resonance Bimodal Imaging », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9, 23450–23457.
- [8] B.M. Pires, D.M. Silva, L.C. Visentin, B.L. Rodrigues, N.M.F. Carvalho, R.B. Faria, “Synthesis and Characterization of Cobalt(III), Nickel(II) and Copper(II) Mononuclear Complexes with the Ligand 1,3-bis[(2-aminoethyl)amino]-2-propanol and Their Catalase-Like Activity”, *Plos One*, **2015**, 9.
- [9] R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, H. Nishida, “Effect of pore size on the liquid-phase pore diffusion of nickel nitrate”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 3800-3805.
- [10] M.A. Osman, A.G. Abd-Elrahim, “Excitation wavelength dependent photoluminescence emission behavior, UV induced photoluminescence enhancement and optical gap tuning of Zn<sub>0.45</sub>Cd<sub>0.55</sub>S nanoparticles for optoelectronic applications”, *Opt. Mater. (Amst)*, **2018**, 77, 1-12.

- [11] T. Uematsu, S. Maenosono, Y. Yamaguchi, “Photoinduced fluorescence enhancement in mono- and multilayer films of CdSe/ZnS quantum dots: dependence on intensity and wavelength of excitation light”, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 8613–8618.
- [12] Z.Y. Liu, A.W. Tang, M. Wang, C.H. Yang, F. Teng, “Heating-up Synthesis of Cadmium-Free and Color-Tunable Quaternary and Five-Component Cu-In-Zn-S-based Semiconductor Nanocrystals”, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 10114-10120.
- [13] B. Zeng, F. Chen, Z. Liu, Z. Guan, X. Li, F. Teng, A. Tang, “Seeded-Mediated Growth of Ternary Ag-In-S and Quaternary Ag-In-Zn-S Nanocrystals from Binary Ag<sub>2</sub>S Seeds and the Composition-Tunable Optical Properties”, *J. Mater. Chem. C*, **2019**, 7, 1307-1315.
- [14] A. Raevskaya, O. Rozovik, A. Novikova, O. Selyshchev, O. Stroyuk, V. Dzhagan, I. Goryacheva, N. Gaponik, D.R.T. Zahn, A. Eychmüller, “Luminescence and Photoelectrochemical Properties of Size-Selected Aqueous Copper-Doped Ag–In–S Quantum Dots”, *RSC Adv.*, **2018**, 8, 7550-7557.
- [15] Y. Wang, J. Wu, J. Zheng, R. Jianga, R. Xu, “Ni<sup>2+</sup>-doped Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S photocatalysts from single-source precursors for efficient solar hydrogen production under visible light irradiation”, *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, 2, 581–588.
- [16] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer, Eden Prairie, **1992**.
- [17] H.W. Nesbitt, D. Legrand, G.M. Bancroft, “Interpretation of Ni2p XPS spectra of Ni conductors and Ni insulators”, *Phys. Chem. Minerals*, **2000**, 27, 357-366.
- [18] D. W. Su, J. Ran, Z. W. Zhuang, C. Chen, S. Z. Qiao, Y. D. Li, G. X. Wang, “Atomically dispersed Ni in cadmium-zinc sulfide quantum dots for high-performance visible-light photocatalytic hydrogen production”, *Sci. Adv.*, **2020**, 6.
- [19] I.N. Reddy, C.V. Reddy, A. Sreedhar, J. Shim, M. Cho, K. Yoo, D. Kim, “Structural, optical, and bifunctional applications: Supercapacitor and photoelectrochemical water splitting of Ni-doped ZnO nanostructures”, *J. Electroanal. Chem.*, **2018**, 828, 124-136
- [20] B. Poornaprakash, U. Chalapathi, S. V. Prabhakar Vattikuti, “Compositional, morphological, structural, microstructural, optical, and magnetic properties of Fe, Co, and Ni doped ZnS nanoparticles”, *Appl. Phys. A*, **2017**, 123, 275.
- [21] W. Gui, X. Chen, Q. Ma, « A novel detection method of human serum albumin based on CuInZnS quantum dots-Co<sup>2+</sup> sensing system », *Anal. Bioanal. Chem.*, **2017**, 409, 3871-3876.
- [22] E. Soleimani, “Novel Complexes of Mn(II), Co(II), and Cu(II) with Ligand Derived from Dibromobenziloxime”, *J. Chin. Chem. Soc.*, **2010**, 57, 653-658.

- [23] J. Shen, C. Wang, S. Xu, Y. Cui, “Synthesis of nontoxic Co:CuInS<sub>2</sub>@ZnS nanocrystals with both fluorescence and room temperature ferromagnetism”, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 19430–19436.
- [24] H. Zhang, Q. Chen, H. Zhang, W. Rui, Q. Ding, Y. Cao, W. Zhong, K. Shen, J. Du, D. Xiang, Q. Xu, “Interstitial H<sup>+</sup>-Mediated Ferromagnetism in Co-Doped ZnS”, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **2015**, 28, 1389–1393.
- [25] K. Fan, H. Zou, Y. Lu, H. Chen, F. Li, J. Liu, L. Sun, L. Tong, M.F. Toney, M. Sui, J. Yu, “Direct Observation of Structural Evolution of Metal Chalcogenide in Electrocatalytic Water Oxidation”, *ACS Nano*, **2018**, 12, 12369–12379.
- [26] F. Ibraheem, M. A. Mahdy, E. A. Mahmoud, J. Enrique Ortega, C. Rogero, I. A. Mahdy, A. El-Sayed, “Tuning Paramagnetic effect of Co-Doped CdS diluted magnetic semiconductor quantum dots”, *J. Alloys Compd.*, **2020**, 834, 155196.
- [27] T.J. Chuang, C.R. Bridle, D.W. Rice, “Interpretation Of The X-ray Photoemission Spectra Of Cobalt Oxides And Cobalt Oxide Surfaces”, *Surf. Sci.*, **1976**, 59, 413-429.
- [28] F. Ibraheem, M. A. Mahdy, E. A. Mahmoud, J. E. Ortega, C. Rogero, I. A. Mahdy, A. El-Sayed, « Tuning Paramagnetic effect of Co-Doped CdS diluted magnetic semiconductor quantum dots », *J. Alloys Compds*, **2020**, 834, 155196.
- [29] H. T. Langhammer, R. Böttcher, T. Müller, T. Walther, S. G. Ebbinghaus, « Defect properties of cobalt-doped hexagonal barium titanate ceramics », *J. Phys.: Condens. Matter*, **2015**, 27, 295901.
- [30] J. Singh, N. K. Verma, “Structural, optical and magnetic properties of cobalt-doped CdSe nanoparticles”, *Bull. Mater. Sci.*, **2014**, 37, 541–547.



**Chapitre IV : Activité  
photocatalytique des nanocomposites  
ZnO/AIZS**

## IV. Introduction

Les particules de ZnO ont attiré l'attention croissante de nombreux chercheurs en raison de leurs propriétés photocatalytiques. ZnO est un semiconducteur à large bande interdite (3,37 eV) et n'est donc photoactivable que sous irradiation UV. Diverses stratégies ont été employées pour améliorer l'efficacité photocatalytique du ZnO sous lumière visible, et dans cette étude, nous allons évaluer les propriétés photocatalytiques sous irradiation visible de ZnO associé aux QDs AIZS.

Ce chapitre est divisé en deux parties :

- la première est une étude bibliographique sur la photocatalyse hétérogène ainsi que les propriétés photocatalytiques de ZnO.
- puis, nous avons examiné les propriétés photocatalytiques des QDs ZnO associés avec les QDs AIZS par hétérojonction.

### IV.1 Etude bibliographique sur la photocatalyse hétérogène

Une quantité énorme de produits chimiques est utilisée dans l'industrie textile. L'élimination de ces produits non biodégradables est la base de la contamination de l'environnement par les industries textiles, ce qui entraîne des problèmes très graves liés à la santé et à la pollution de l'environnement. Par conséquent, les chercheurs se sont concentrés sur l'élimination des eaux usées des colorants, notamment azoïques, pour répondre à des réglementations environnementales. Jusqu'à présent, diverses méthodes de traitement telles que les méthodes physiques et les méthodes chimiques ont été étudiées pour éliminer les colorants azoïques [1–5]. Cependant, ces méthodes ne peuvent pas détruire complètement les contaminants et ne font que transférer que les colorants de la solution à l'adsorbant, où les colorants seront transformés en intermédiaires cancérigènes, mutagènes ou toxiques, qui provoquent une pollution secondaire. Ainsi, des procédés peu coûteux et respectueux de l'environnement pour la conversion complète des polluants doivent être développés. Récemment, les progrès de la science et de la technologie ont permis une accélération rapide du développement de la photocatalyse.

La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancée utilisant un semiconducteur et une irradiation lumineuse. L'un des semiconducteurs pouvant être utilisé comme photocatalyseur est ZnO (semi-conducteur de type n), qui a une structure de wurtzite hexagonale stable (groupe spatial  $P6_3mc$ ), une large bande interdite directe (3,37 eV) et une grande énergie de liaison de

60 meV à température ambiante. En raison de ces excellentes propriétés, les nanoparticules de ZnO sont largement utilisées pour diverses applications potentielles telles que les capteurs, les cellules solaires, les diodes électroluminescentes et la photocatalyse [6-9].

#### IV.1.1 Généralité sur la photocatalyse hétérogène

##### IV.1.1.1 Définition et principe de la photocatalyse

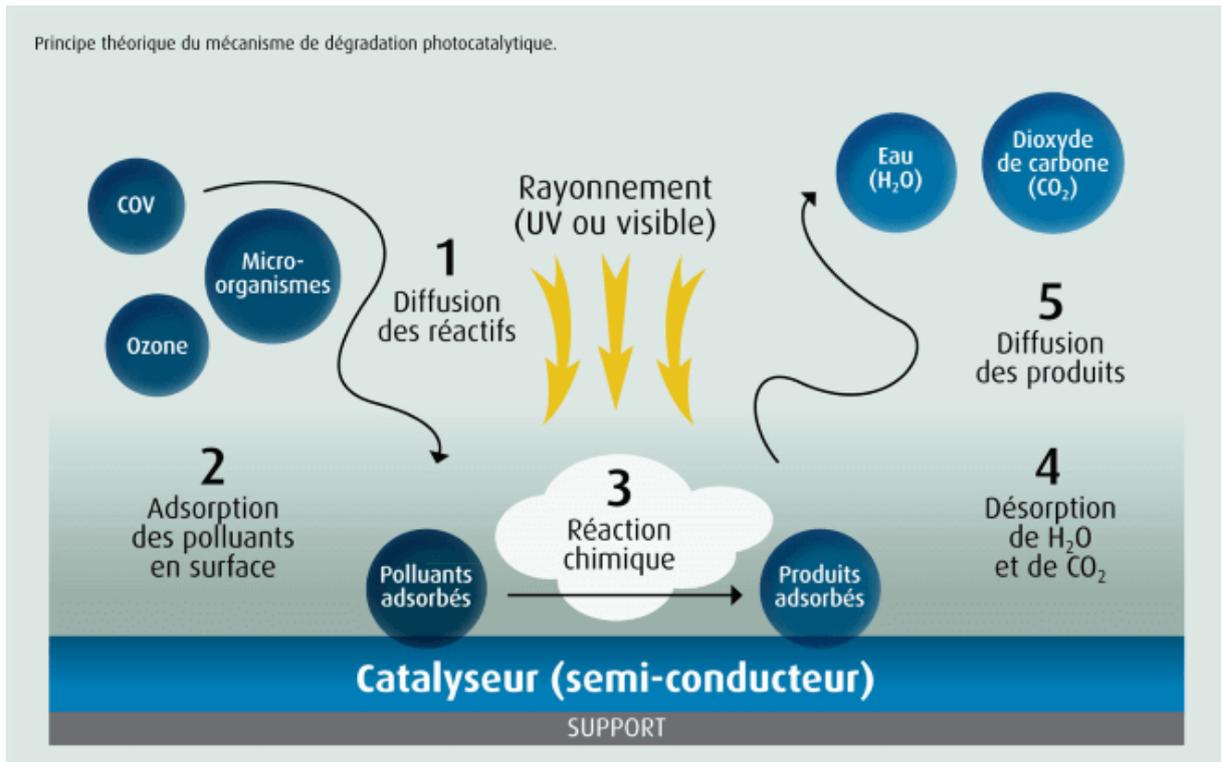
En tant que technologie prometteuse pour résoudre les problèmes environnementaux et énergétiques, la photocatalyse a attiré une grande attention dans la communauté scientifique en raison de son application potentielle dans la décontamination de l'environnement et la production d'hydrogène.

La photocatalyse hétérogène est l'un des procédés d'oxydation avancée (POAs) et constitue une technique fiable et efficace pour la dégradation et la minéralisation des colorants organiques non biodégradables en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> par les procédés classiques et cela en consommant peu d'énergie. Elle conçoit pour détruire des matières organiques par oxydation avec des radicaux tels que OH<sup>•</sup>.

La photocatalyse se déclenche par l'activation du semiconducteur qui a lieu suite à l'absorption de la lumière et la formation des paires électron-trou photogénérées (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>). Les porteurs photogénérés migrent ensuite et peuvent soit se recombiner, soit atteindre la surface où ils peuvent participer à des réactions d'oxydo-réductions de surface qui provoquent la formation des différentes espèces radicalaires capables de dégrader les molécules organiques.

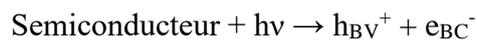
En catalyse hétérogène, il existe cinq étapes successives (voir **figure IV.1**) qui conduisent à la décomposition des molécules organiques : [10,11]

- i. Transfert du polluant de la phase liquide à la surface du photocatalyseur.
- ii. Adsorption du polluant à la surface du photocatalyseur.
- iii. Réaction dans la phase adsorbée.
- iv. Désorption des produits de réaction.
- v. Transfert des produits de la surface du photocatalyseur à la solution.

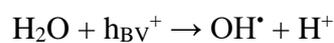


**Figure IV.1.** Schéma représentant les étapes de la dégradation photocatalytique d'un polluant. [12]

Nous citons les principales réactions qui se déroulent lors de la photocatalyse :



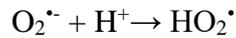
Les trous de la bande de valence réagissent avec l'eau et le colorant organique adsorbés à la surface du semi-conducteur :



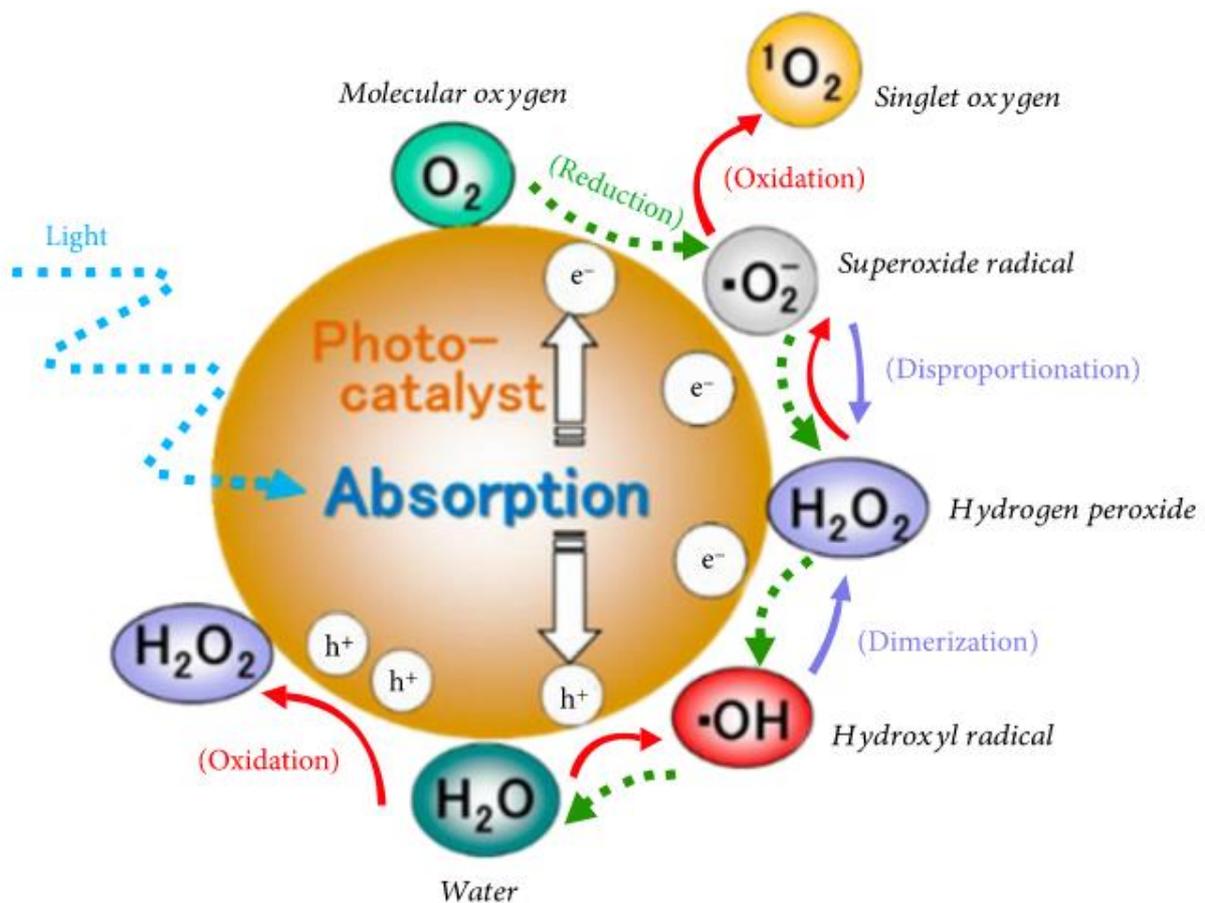
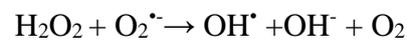
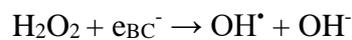
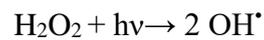
Les radicaux OH<sup>•</sup> ont un pouvoir oxydant important qui leur permet de réagir facilement avec le polluant pour permettre sa dégradation en CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O :



Les électrons de la bande de conduction réagissent avec l'oxygène adsorbé à la surface pour former l'ion superoxyde  $O_2^{\bullet -}$  :



Le peroxyde d'hydrogène permet de former le radical  $OH^{\bullet}$  par différentes réactions :



**Figure IV.2.** Illustration schématique du mécanisme de base d'un processus photocatalytique hétérogène sous lumière solaire. [13]

#### IV.1.1.2 Facteurs qui influent l'efficacité du photocatalyseur

Parmi les différents facteurs influant sur l'efficacité du photocatalyseur, nous pouvons citer :

- La concentration initiale du polluant.
- La masse du catalyseur.
- La longueur d'onde d'irradiation.
- Le flux lumineux.
- La température.
- Le pH.
- Les paramètres liés aux propriétés du catalyseur (la taille, la cristallinité, la surface spécifique).

#### IV.1.1.3 Différents photocatalyseur

Les photocatalyseurs les plus étudiés et utilisés sont  $\text{TiO}_2$  [14],  $\text{ZnO}$  [15],  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [16],  $\text{CdS}$  [17] et  $\text{ZnS}$  [18], Ces matériaux de faible coût, efficaces et respectueux de l'environnement peuvent être utilisés pour remédier aux problèmes environnementaux. Parmi ces différents semiconducteurs, l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) présente une efficacité très élevée dans la dégradation photocatalytique de certains colorants organiques.

#### IV.1.2 Activité photocatalytique de $\text{ZnO}$

##### IV.1.2.1 Dans l'UV

Les propriétés photocatalytiques de l'oxyde de zinc ont souvent été étudiées sous irradiation solaire.

De nouveaux photocatalyseurs tels que  $\text{BiOBr}/\text{ZnO}$  ont été fabriqués par hétérojonction. Ces matériaux ont notamment été étudiés par Yi et al. [19] pour la décoloration du méthylorange sous irradiation solaire. Le matériau  $\text{BiOBr}/\text{ZnO}$  (40) est le meilleur photocatalyseur et le taux de dégradation du colorant est respectivement 3,7 et 4,7 fois plus élevé que celui de  $\text{BiOBr}$  et  $\text{ZnO}$  purs. Ces études ont montré que ce matériau est stable et réutilisable, ce qui suggère qu'il pourrait constituer une stratégie prometteuse pour la conception de nouveaux photocatalyseurs composites efficaces pour l'élimination des polluants organiques des eaux usées.

Notons que la formation d'une hétérojonction entre les deux semiconducteurs  $\text{ZnO}$  et  $\text{AgInS}_2$  a été étudiée pour la première fois récemment par Martinez *et al.* [20] pour la dégradation du phénol en milieu aqueux. Il a été observé que 1% de QDs AIS est le meilleur pourcentage pour

obtenir des nanocomposites hautement photoréactif et 92% du phénol est dégradé après une heure d'exposition à la lumière UV-Vis en présence du photocatalyseur ZnO@AIS (1%).

Donat *et al.* ont étudié les propriétés photocatalytiques de ZnO associé à des QDs CuInS<sub>2</sub>/ZnS (ZCIS) par hétérojonction [21]. Par rapport aux nanoparticules de ZnO, le composite ZnO@ZCIS préparé avec un rapport ZnO/ZCIS = 40/1 montre une activité photocatalytique améliorée pour la dégradation de l'orange II sous une source de lumière solaire (plus que 95% de dégradation après 180 min d'irradiation avec une intensité de 5 mW/cm<sup>2</sup>). Cette amélioration provient de l'augmentation de la durée de vie des porteurs de charge et à l'augmentation de l'absorption de la lumière par les QDs ZCIS dans la région visible. Les nanocomposites ZCIS@ZnO sont stables pendant au moins 10 cycles de photocatalyse (89%).

#### IV.1.2.2 Dans le visible

Pour rendre les nanoparticules de ZnO plus photoactivables dans le visible, différentes techniques tels que le dopage (qui permet de réduire la bande interdite), l'association avec des photosensibilisateurs et/ou des co-catalyseurs ou différents types d'hétérojonctions ont été développées.

##### IV.1.2.2.1 Par dopage

Mirzaeifard *et al.* ont examiné les propriétés photocatalytiques de nanoparticules ZnO pur et ZnO dopés en soufre sous irradiation visible pour la dégradation de la Rhodamine B (RhB) [22]. Parmi les échantillons testés, celui dopé avec 0,5% en S peut dégrader 100% de RhB (5 ppm) à pH 5 après 90 min. Les propriétés photocatalytiques de ZnO dopé 0,5% ont été améliorées en ajoutant une petite quantité de persulfate d'ammonium (dégradation de 100% de RhB en 60 min). Le recyclage du photocatalyseur ZnO dopé en S a été évalué et l'efficacité de dégradation est peu altérée (diminution légère jusqu'à 92% après cinq cycles successifs).

##### IV.1.2.2.2 Par création d'hétérojonction

Le couplage de nanotiges de ZnO avec l'oxyde de graphène réduit rGO a été réalisé par Moussa *et al.* [23]. Ces auteurs ont étudié les propriétés photocatalytiques des nanocomposites ZnO/rGO dans le visible. Suite à ce couplage, l'absorption du matériau ZnO/rGO est décalée dans le visible, ce qui permet d'améliorer l'efficacité photocatalytique du nanocomposite sous irradiation solaire.

Wang *et al.* ont étudié les propriétés photocatalytiques des nanoparticules de ZnO associées avec Cu<sub>2</sub>O [24]. Le matériau Cu<sub>2</sub>O/ZnO est préparé par hétérojonction et ZnO recouvre la

surface de Cu<sub>2</sub>O de morphologie sphérique. L'activité photocatalytique à la lumière visible est améliorée en raison de la forte interaction entre les réseaux Cu<sub>2</sub>O et ZnO (0,78 est le rapport de Cu<sub>2</sub>O sur ZnO qui présente la meilleure dégradation du Méthylorange). L'efficacité de dégradation maximale est de 98% et les principales espèces actives groupes durant le processus de dégradation sont les trous h<sup>+</sup> et les radicaux OH<sup>-</sup>.

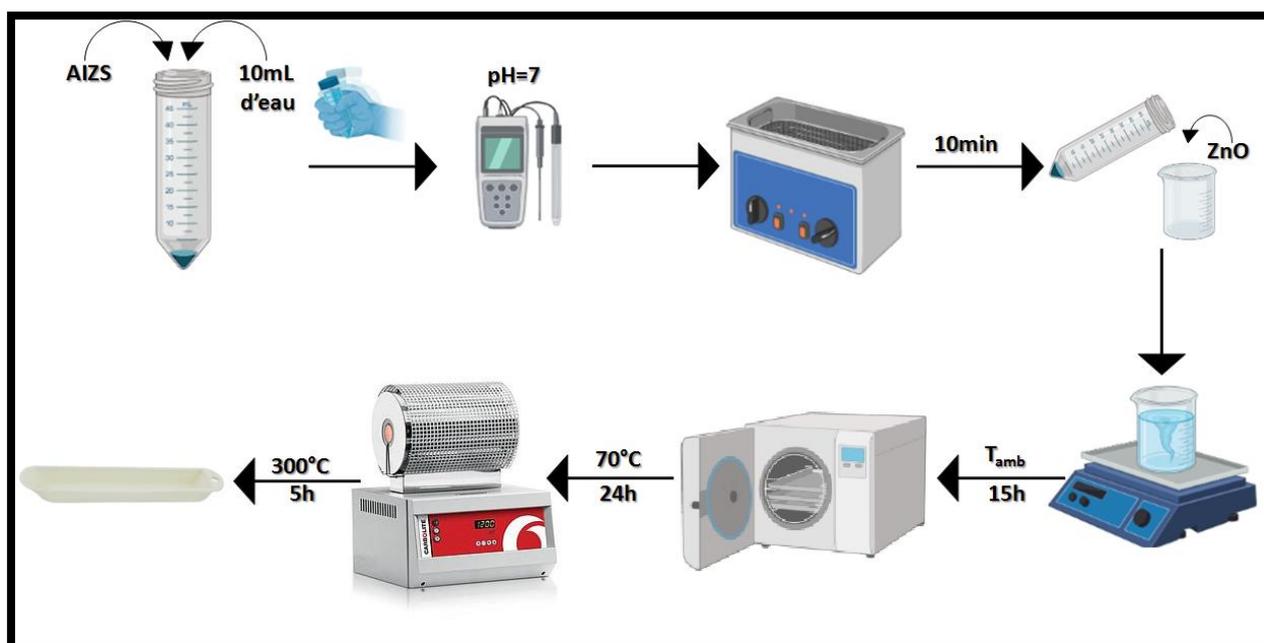
## IV.2 Etude sur les nanocomposites ZnO/AIZS

### IV.2.1 Mode opératoire de la préparation de ZnO/AIZS

Les nanotiges ZnO sont préparées par voie solvothermale basée sur l'hydrolyse de Zn(OAc)<sub>2</sub>. En bref, 511 mg de Zn(OAc)<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O sont solubilisés dans 35 ml d'éthanol. Une solution de NaOH (466 mg) dans 35 ml d'éthanol est ajoutée goutte à goutte et le mélange est agité pendant 30 minutes à température ambiante. Puis, la solution est transférée dans un autoclave en Téflon et est chauffée à 160°C pendant 24 h. Après refroidissement à température ambiante, les tiges de ZnO ont été récupérées par centrifugation, lavées deux fois avec de l'eau, deux fois avec de l'éthanol et séchées dans une étuve à 70°C.

La synthèse des QDs quaternaires AIZS est décrite dans le **chapitre II**.

La préparation du matériau ZnO/AIZS a été faite par hétérojonction de type n et p en couplant les nanotiges de ZnO et les QDs AIZS. Le protocole expérimental est présenté sur la **figure IV.3**. Pour le matériau ZnO/AIZS (1%), nous avons dissout 1 mg de QDs AIZS dans 10 mL d'eau, puis ajusté le pH à 7. La solution a été mise sous ultrasons pendant 10 min puis 99 mg de ZnO sont ajoutés. Le mélange est placé sous agitation magnétique durant 15 h à température ambiante et l'eau est évaporée pendant 24 h à 70°C. La poudre obtenue a été calciné à 300°C durant 5 h avec un gradient de 2°C/min afin de créer l'hétérojonction entre les matériaux. Des matériaux ZnO/AIZS (2%, 5% et 10%) ont également été préparés.



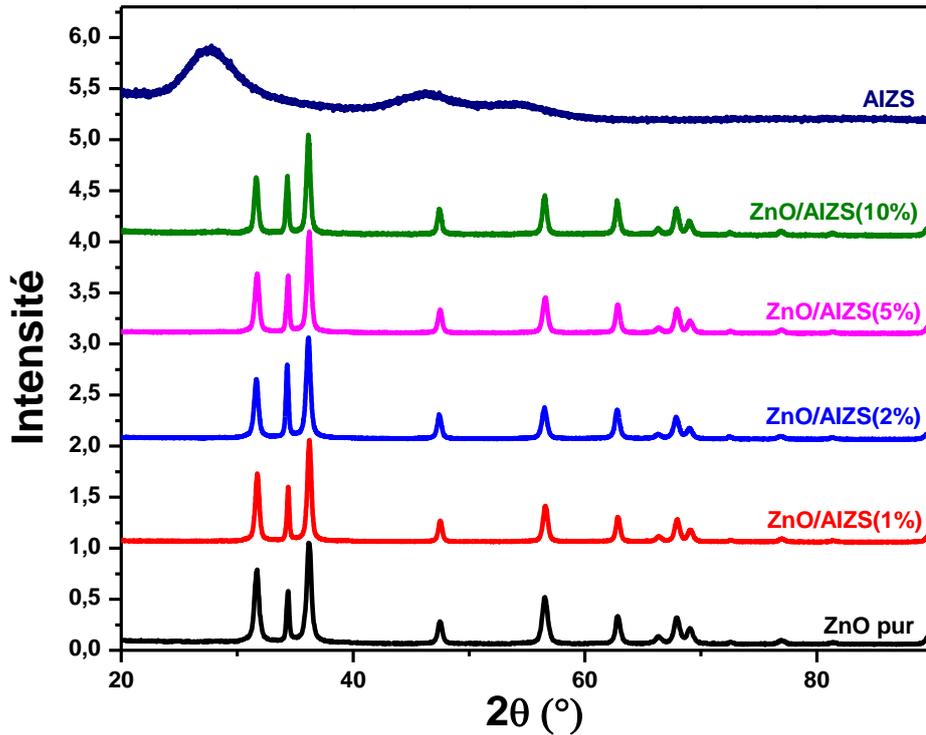
**Figure IV.3.** Schéma représentatif des étapes de la préparation des nanocomposites ZnO/AIZS.

## IV.2.2 Etude structurale des photocatalyseurs

### IV.2.2.1 Diffraction des rayons X des QDs ZnO, AIZS et des nanocomposites ZnO/AIZS (1%, 2%, 5% et 10%)

Les diffractogrammes DRX de nanotiges de ZnO, des QDs AIZS et des composites ZnO/AIZS (1, 2, 5 et 10%) sont représentés sur la **figure IV.4**. Les QDs AIZS sont de structure ZnS blende et présentent trois pics de diffraction vers  $27,7$ ,  $48$  et  $56,5^\circ$  correspondant respectivement au plan (111), (220) et (311) (JCPDS n° 03-065-9585). Ces pics n'ont pas été détectés dans les nanocomposites ZnO/AIZS, ce qui pourrait être dû à la faible teneur en QDS AIZS associés aux nanotiges de ZnO.

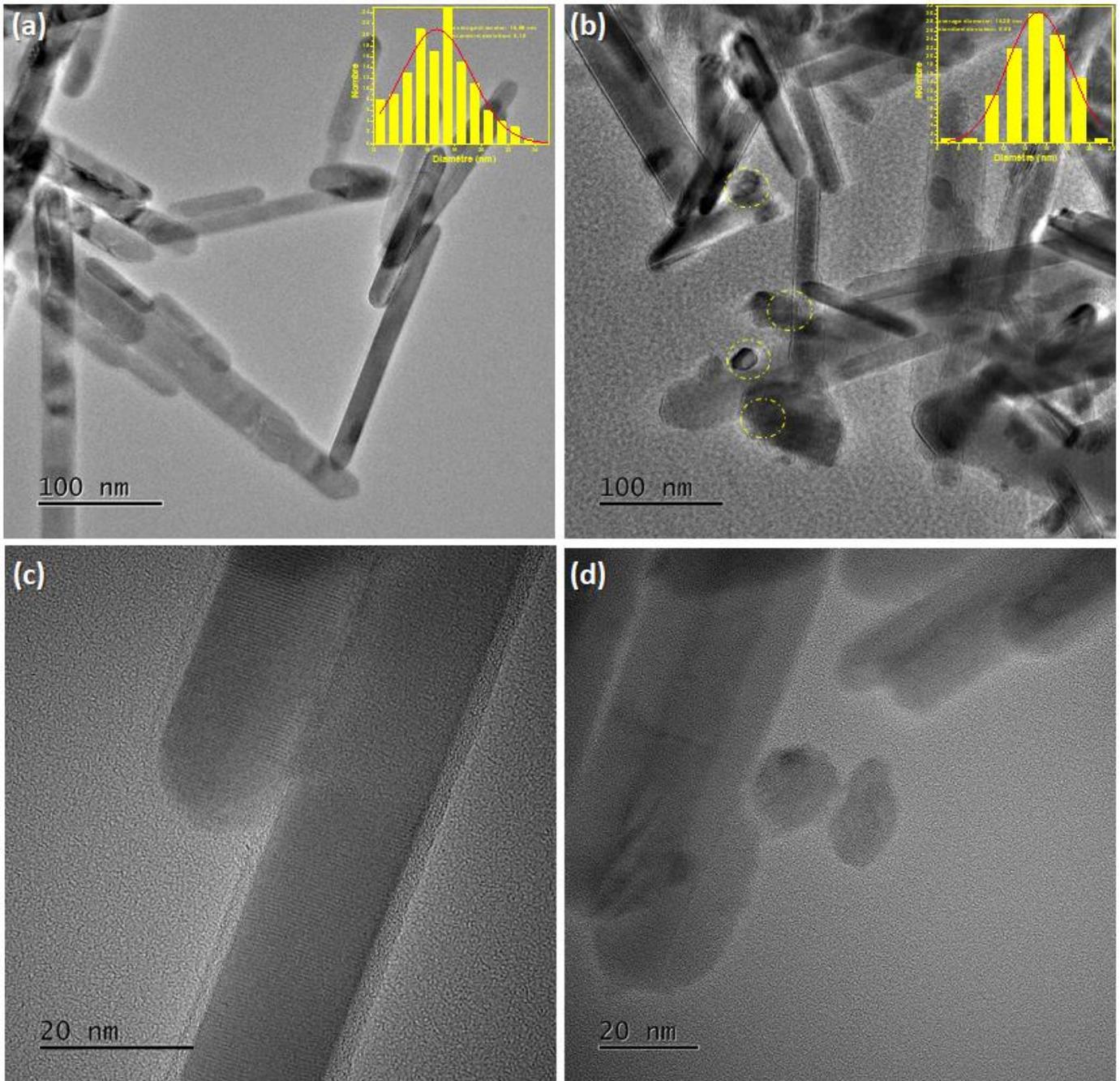
Les nanotiges de ZnO ainsi que tous les nanocomposites ZnO/AIZS présentent des pics de diffraction  $2\theta$  vers  $31,9$ ,  $34,3$ ,  $36,2$ ,  $47,6$ ,  $56,6$ ,  $62,8$ ,  $67,8$  et  $69,2^\circ$  qui ont été attribués respectivement aux plans de diffraction (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) et (201) de la structure hexagonale wurtzite de ZnO (JCPDS n° 36-1451). Aucun autre pic de diffraction n'a été détecté, ce qui prouve que les nanocomposites ZnO/AIZS ont été préparés avec succès. D'autre part, il n'y a pas de déplacement des pics de diffraction dans les matériaux ZnO/AIZS par rapport à ceux de ZnO.



**Figure IV.4.** Diffractogrammes des QDs AIZS, ZnO et des nanocomposites ZnO/AIZS (1%, 2%, 5% et 10%).

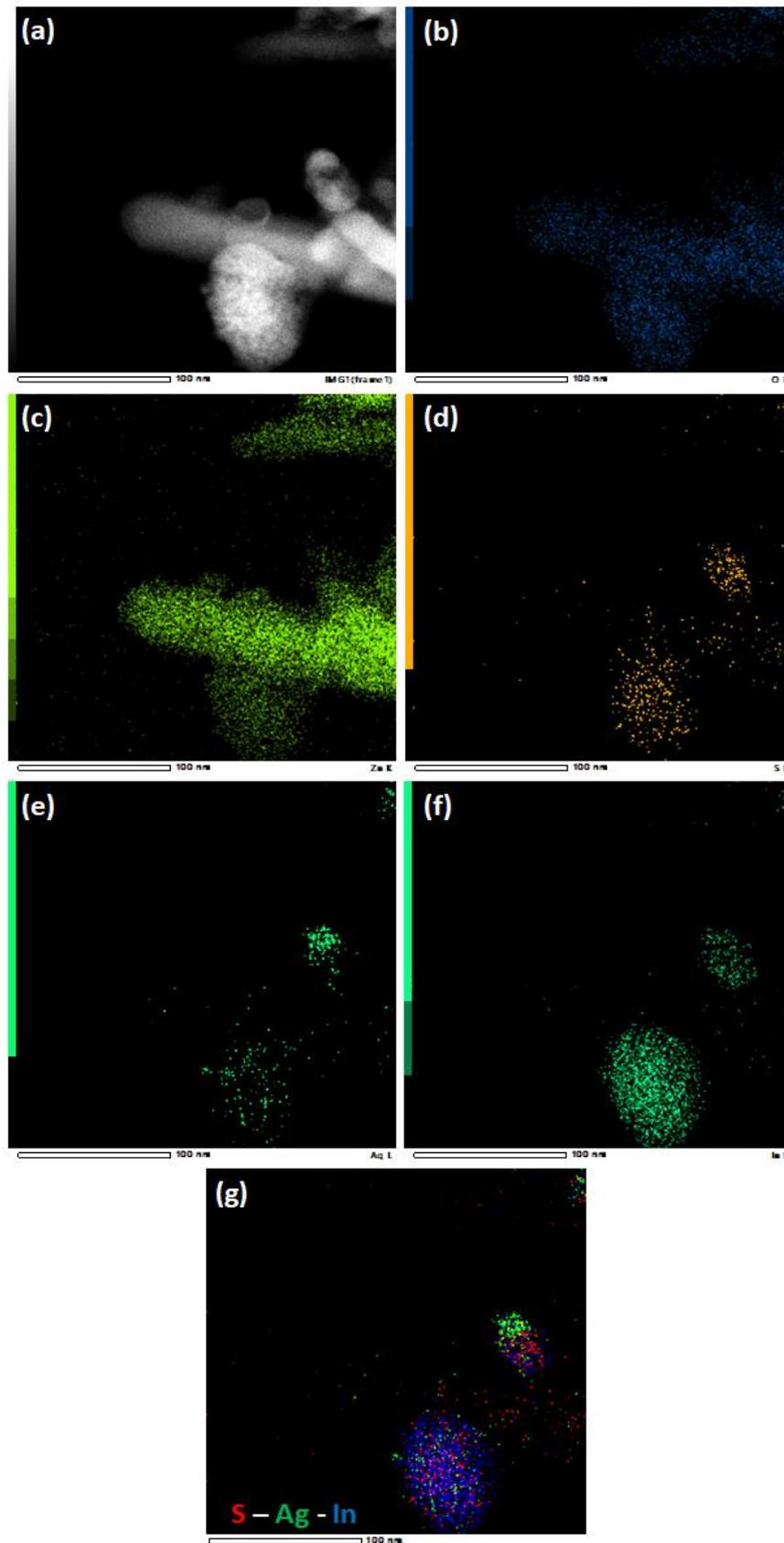
#### IV.2.2.2 Microscopie électronique en transmission des QDs ZnO et des nanocomposites ZnO/AIZS

La morphologie et la taille des échantillons de ZnO pur et des nanocomposites de ZnO/AIZS ont été étudiées par MET (**Figure IV.5**). Les images MET montrent la forme nanobâtonnet de ZnO préparés par la méthode solvothermale. Comme on peut le voir, les nanotiges de ZnO présentent une longueur moyenne d'environ 180 nm et un diamètre moyen de  $16.7 \pm 5.2$  nm. En associant les QDs AIZS aux nanotiges de ZnO par hétérojonction, on remarque que les QDs AIZS se déposent sur la surface des nanotiges. On peut cependant observer que l'association des QDs AIZS avec ZnO suivie de la calcination altère la morphologie des nanotiges ZnO et conduit à leur fragmentation (voir **figure IV.5.b**) et leur longueur varie entre 180 et 50 nm.



**Figure IV.5.** Images MET (a) des nanotiges ZnO (b) des nanocomposites de ZnO/AIZS(10%) et des images HR-MET (c) de ZnO et (d) de ZnO/AIZS(10%).

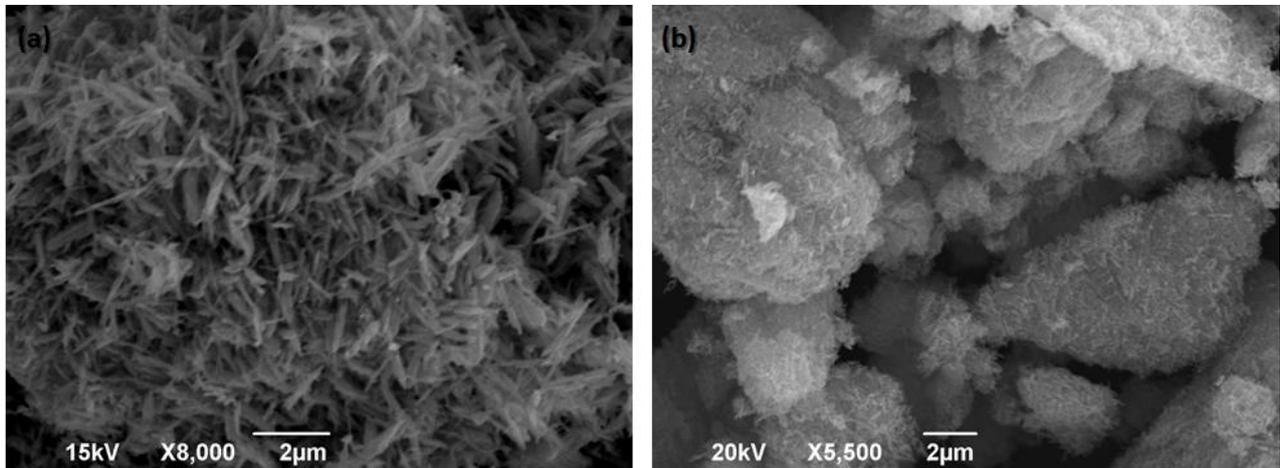
La cartographie élémentaire indique la présence des éléments Ag, In, S, O et Zn (**Figure IV.6**) et confirme la création de l'hétérojonction. Les atomes de Zn sont présents à la fois dans ZnO et AIZS et les éléments Ag, In et S sont répartis à la surface des nanotiges (**Figure IV.6.g**).



**Figure IV.6.** Cartographie élémentaire de (a) ZnO/AIZS (10%) (b) O, (c) Zn, (d) S, (e) Ag, (f) In et (g) Ag-In-S.

#### IV.2.2.3 Microscopie MEB des QDs ZnO et des nanocomposites ZnO/AIZS

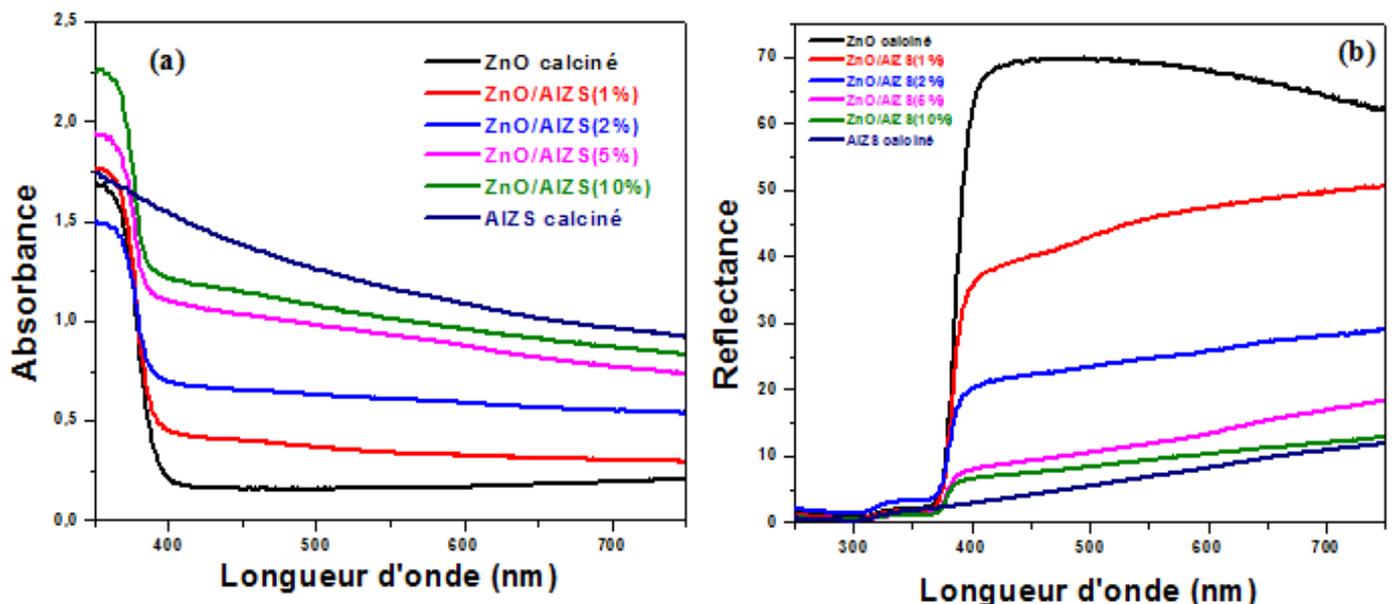
Des images MEB typiques des nanotiges ZnO pur et des nanocomposites ZnO/AIZS (10%) sont représentées sur la **figure IV.7a** et b respectivement. Les résultats confirment que l'association des QDs AIZS avec ZnO favorise la fragmentation des nanotiges de ZnO.



**Figure IV.7.** Images MEB (a) des nanotiges ZnO et (b) du matériau ZnO/AIZS (10%).

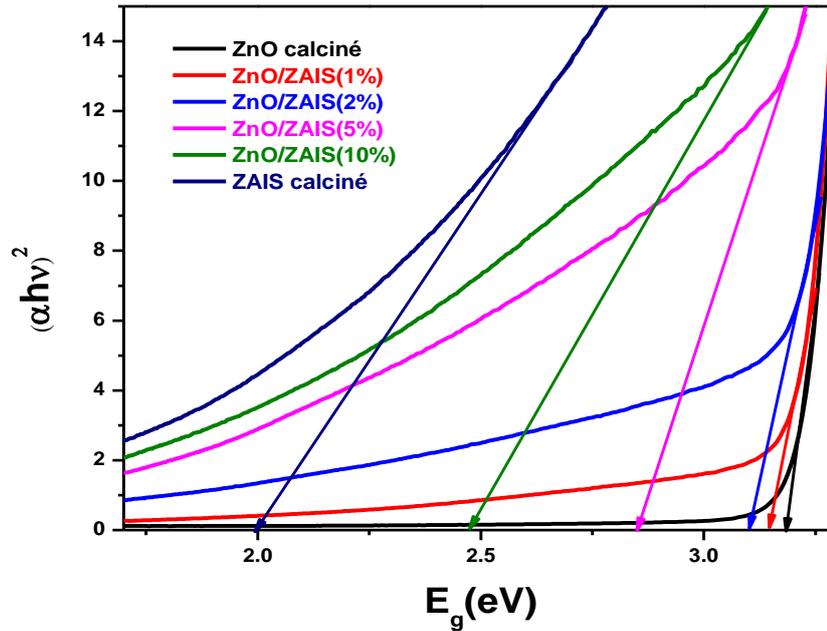
#### IV.2.3 Etude optique des photocatalyseurs

Les spectres d'absorption UV-Visible et de réflexion diffuse (**Figure IV.8 (a) et (b)**) ont été enregistrés sur les poudres ZnO calciné, AIZS calciné et pour les matériaux ZnO/AIZS (1%, 2%, 5% et 10 %). Les résultats montrent que l'association des QDs AIZS avec ZnO permet augmenter la capacité d'absorption de la lumière de ZnO dans le visible. Cette absorption augmente avec le pourcentage des QDs AIZS.



**Figure IV.8.** Spectres (a) d'absorption UV-visible et (b) de réflectance diffuse de ZnO, AIZS et des matériaux ZnO/AIZS (1%, 2%, 5% et 10%).

La bande interdite ( $E_g$ ) des nanocomposites ZnO/AIZS a été déterminée (**figure IV.9**), à partir des tracés de Tauc de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ , où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $h$  est la constante de Planck et  $\nu$  est la fréquence de la lumière. Les énergies de gap  $E_g$  obtenues sont de 3.18, 3.14, 3.1, 2.85, 2.47 et 1.99 eV respectivement pour les nanocristaux ZnO calcinés, les matériaux ZnO/AIZS (1%, 2%, 5%, 10 %) et AIZS calcinés (**Tableau IV.1**). Les valeurs  $E_g$  des nanocomposites sont inférieures à celle  $E_g$  de ZnO.



**Figure IV.9.** Détermination de la bande interdite des QDs AIZS, ZnO et des nanocomposites ZnO/AIZS (1%, 2%, 5% et 10%) à partir de l'extrapolation de la partie linéaire du tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$ .

**Tableau IV.1.** Energies de gap des QDs AIZS, ZnO et des nanocomposites ZnO/AIZS (1%, 2%, 5% et 10%).

Echantillons	E <sub>g</sub> (eV)
ZnO calciné	3,18
ZnO/AIZS(1%)	3,14
ZnO/AIZS(2%)	3,1
ZnO/AIZS(5%)	2,85
ZnO/AIZS(10%)	2,47
AIZS calciné	1.99

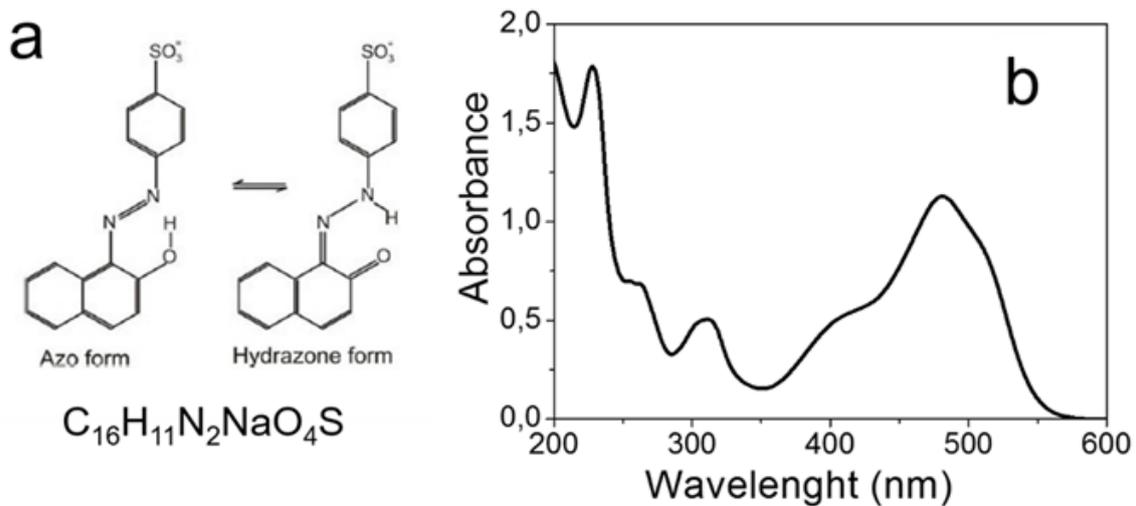
### IV.3 Activité photocatalytique des ZnO/AIZS

L'oxyde de zinc est l'un des photocatalyseurs les plus populaires et les plus prometteurs pour la photodégradation de certains colorants organiques, grâce à sa forte activité, de son faible coût et de sa faible toxicité. ZnO est un semi-conducteur possédant une large bande interdite et il est très actif uniquement sous irradiation UV. Par conséquent, de nombreux travaux efforts ont été consacrés au développement de photocatalyseurs à base du ZnO stables et sensibles à la lumière visible pour une meilleure utilisation de l'énergie solaire. Dans la suite de ce chapitre, nous intéresserons aux propriétés photocatalytiques de ZnO/AIZS dans le visible.

#### IV.3.1 Le colorant Orange II

L'orange II, nommé aussi acide orange 7 (AO7), est une molécule organique colorée de formule  $C_{16}H_{11}N_2NaSO_4$ . Ses formes azoïque (430 nm) et hydrazone (485 nm) ainsi que le spectre d'absorption UV-Visible sont présentés sur la **figure IV.10**. Ce colorant est utilisé dans l'industrie du textile.

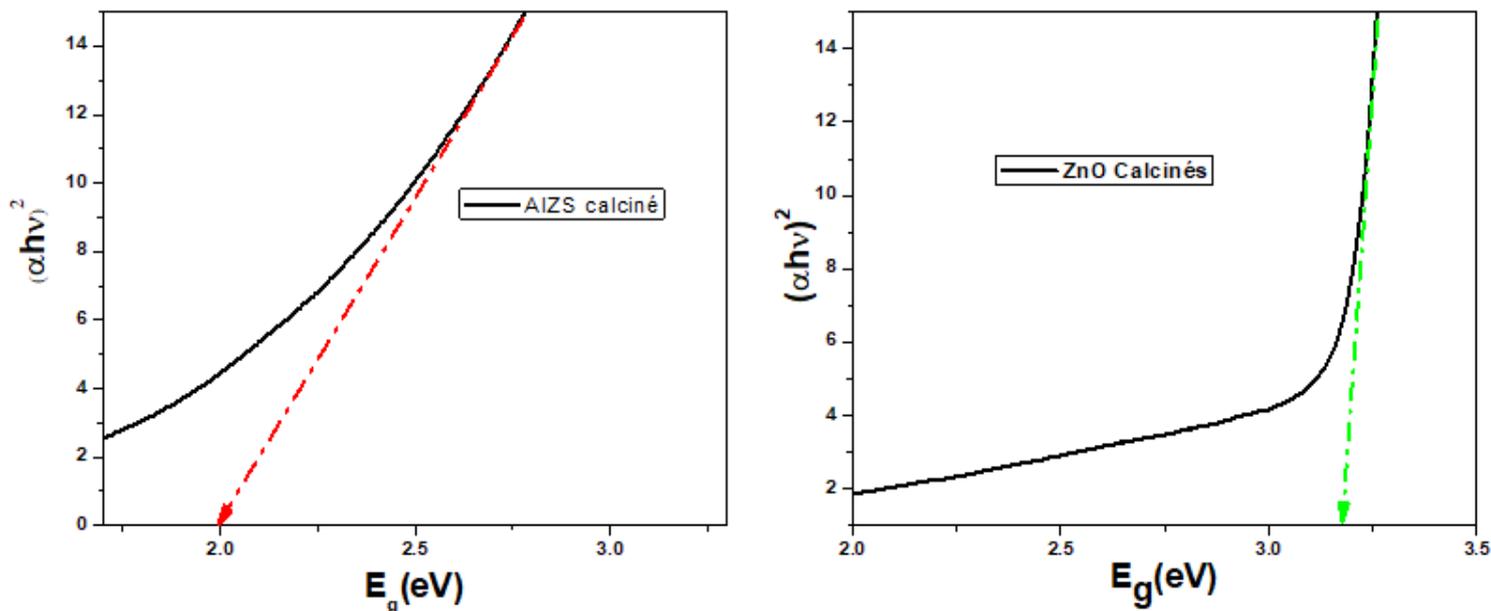
Au cours de notre étude, nous avons utilisé l'orange II afin de suivre l'évolution des propriétés photocatalytiques des nanocomposites ZnO/AIZS.



**Figure IV.10.** (a) formules développées de l'Orange II sous ses formes azoïque et hydrazone  
(b) spectre d'absorption UV-Vis de l'Orange II dans l'eau. [25]

#### IV.3.2 Diagramme énergétique

La bande interdite ( $E_g$ ) des QDs AIZS calcinés et ZnO calcinés a été déterminée à partir des tracés de  $T_{auc}$  de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  (**Figure IV.11**), où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $h$  est la constante de Planck et  $\nu$  est la fréquence de la lumière.



**Figure IV.11.** Détermination de la bande interdite des QDs AIZS calcinés et ZnO calcinés à partir de l'extrapolation de la partie linéaire du tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$ .

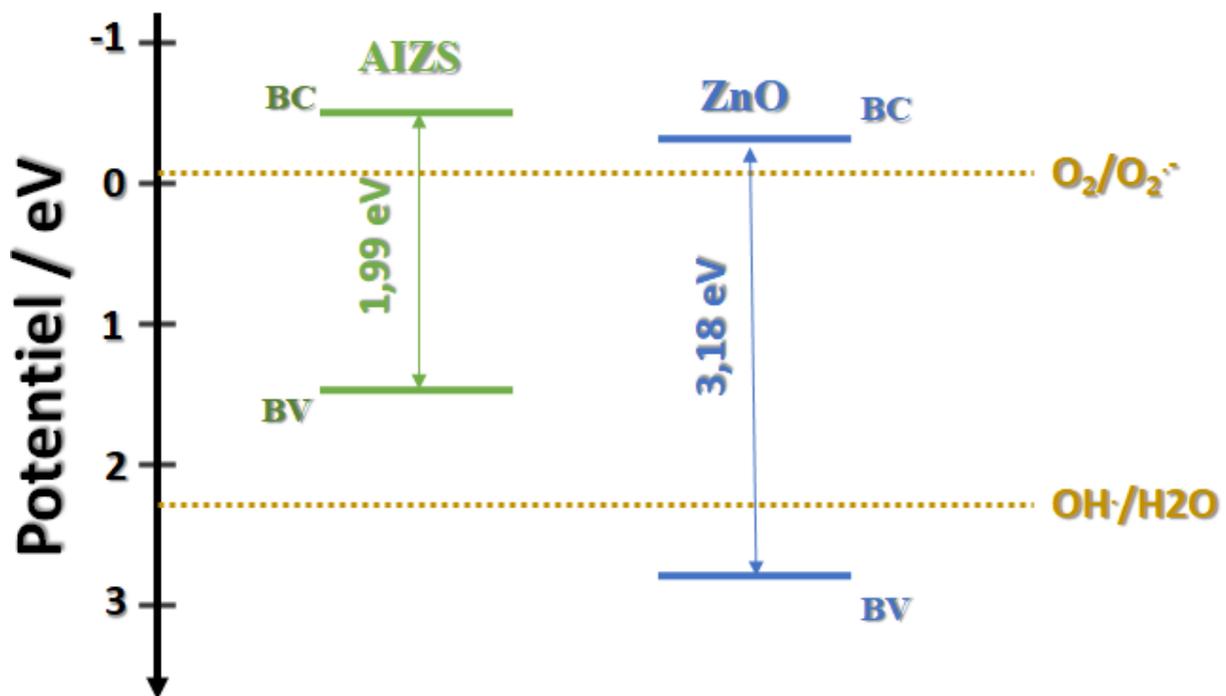
L'énergie de gap de ZnO calcinés est égale à 3,18 eV et celle des QDs AIZS calcinés est égale à 1,99 eV. Sur la base de ces résultats optiques, les positions des bandes de valence (BV) et des

bandes de conduction (BC) des particules de ZnO et des QDs AIZS ont été calculées en utilisant la théorie de l'électronégativité de Mulliken [26,27] :

$$E_{BV} = \chi - E^c + 0,5 E_g \quad (1)$$

$$E_{BC} = E_{BV} - E_g \quad (2)$$

où  $\chi$  est l'électronégativité absolue du semiconducteur et  $E^c$  est l'énergie des électrons libres sur l'échelle de l'hydrogène ( $E^c = 4,5$  eV). Selon les résultats obtenus, les valeurs d'électronégativité des ZnO et AIZS sont égales à 5,79 et 4,95 eV, respectivement. A partir des équations (1) et (2), les valeurs  $E_{BV}$  des QDs ZnO calcinés et AIZS calcinés ont été estimés à 2,88 et 1,445 eV, respectivement. Les énergies de bande de conduction  $E_{BC}$  de ZnO et AIZS ont été estimés à -0.3 et -0.545 eV, respectivement.



**Figure IV.12.** Structures de bande de ZnO et des QDs AIZS.

### IV.3.3 Protocole expérimentale

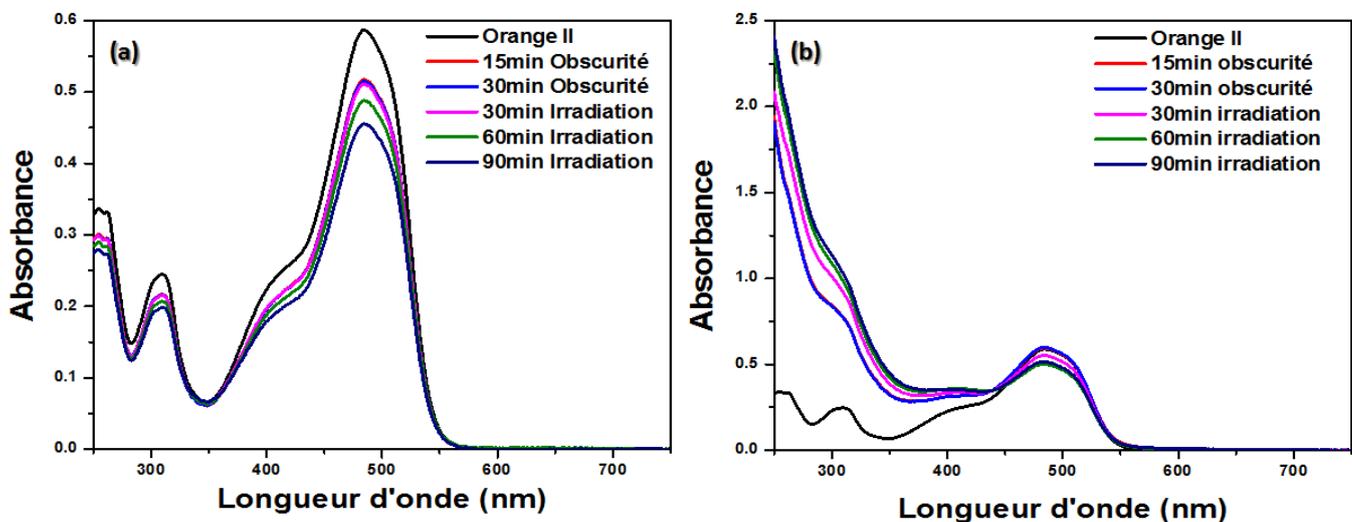
L'activité photocatalytique a été évaluée par la dégradation d'une solution aqueuse d'Orange II à température ambiante sous irradiation visible. Dans une expérience typique, 30 mg du matériau ZnO/AIZS sont dispersés dans 30 mL de solution aqueuse d'Orange II (10 mg/L) et

la suspension est agitée magnétiquement à l'obscurité pour atteindre l'équilibre adsorption-désorption. Sous agitation, la solution est exposée à une irradiation visible en utilisant une lampe Osram et un film de polycarbonate comme filtre UV, avec une intensité à  $40 \text{ mW/cm}^2$ . Le suivi de la dégradation du colorant a été réalisé en prélevant 2 mL de la suspension puis une centrifugation est réalisée ( $15000 \text{ tr/min}$  pendant 2 min) pour éliminer le photocatalyseur. Le processus de dégradation a été suivi en mesurant l'absorption de l'Orange II à la longueur d'onde  $485 \text{ nm}$  qui est responsable de la coloration orange de la molécule.

#### IV.3.4 Photodégradation de l'orange II

##### IV.3.4.1 Spectres de dégradation

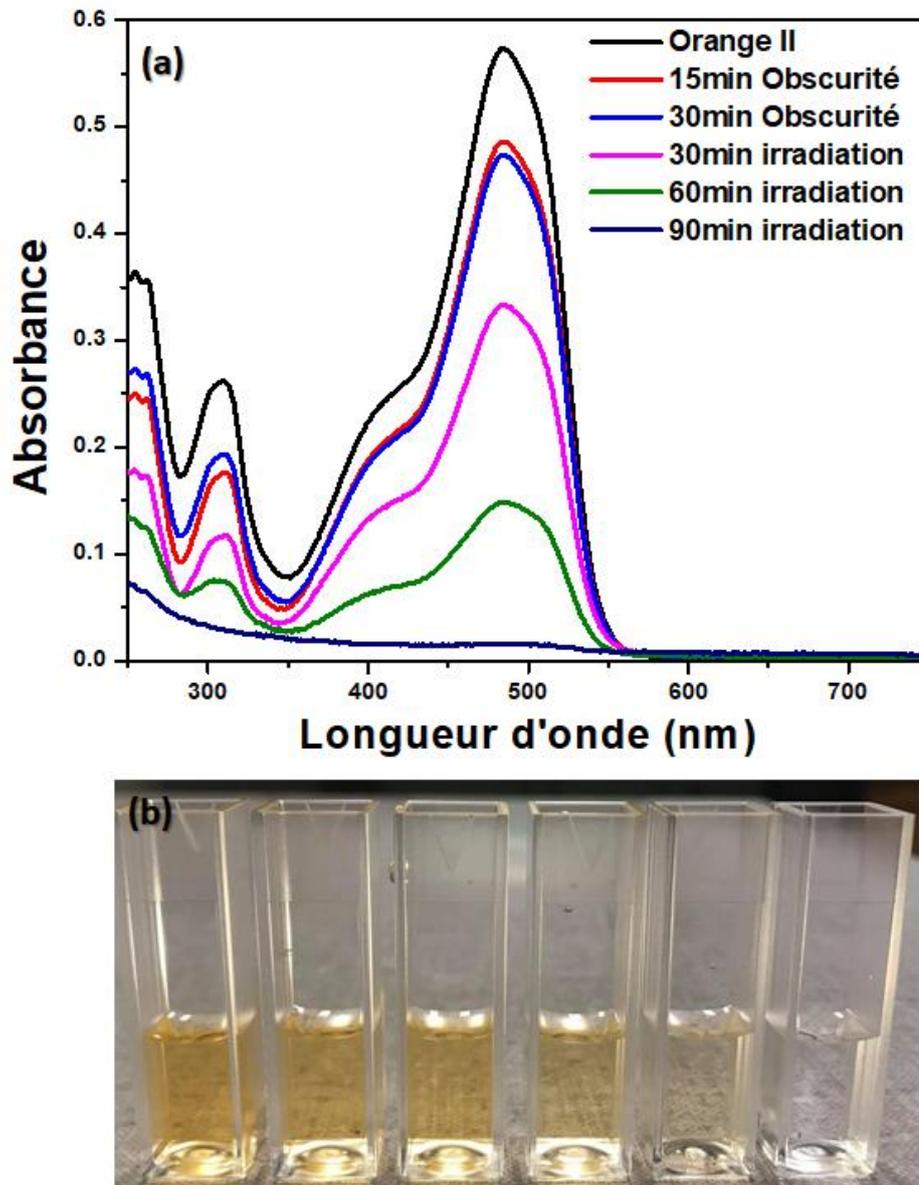
Nous avons également étudié l'efficacité photocatalytique des nanotiges ZnO calcinées ainsi que des QDs AIZS calcinés (**figures IV.13(a) et (b)**). Les résultats montrent que l'activité photocatalytique des nanotiges ZnO est très faible et la dégradation n'excède pas 15% après 90 min d'irradiation lumière visible. L'activité photocatalytique des QDs AIZS purs est quasi nulle dans ces conditions.



**Figure IV.13.** Variation des spectres UV-Visible de l'orange II en lumière visible en présence de (a) ZnO pur calciné et (b) AIZS pur calciné.

La **figure IV.14a** présente l'évolution des spectres UV-Visible de l'Orange II en fonction du temps en présence du photocatalyseur ZnO/AIZS(10%) sous irradiation visible. On constate qu'après 90 min d'irradiation, le pourcentage de dégradation du colorant atteint 98% et la **figure IV.14b** montre une photographie décrivant la décoloration de l'Orange II au cours du temps.

Ces résultats démontrent que l'association de ZnO avec les QDs AIZS permet d'améliorer fortement l'activité photocatalytique de ZnO dans le visible.

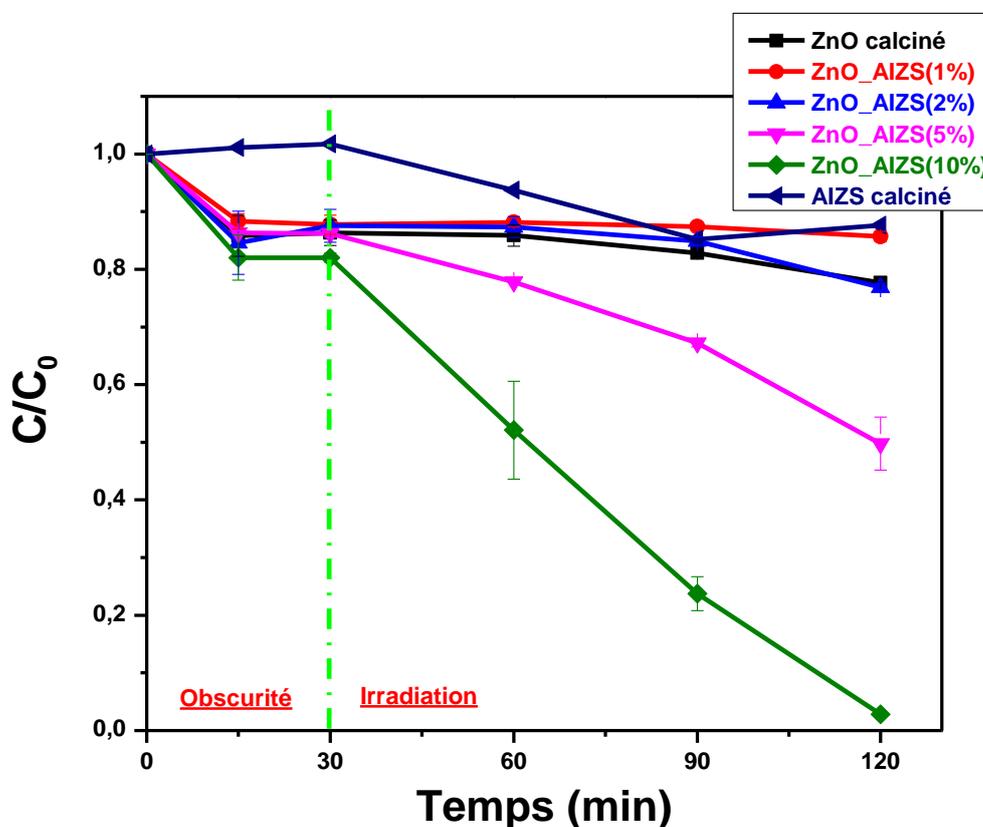


**Figure IV.14.** (a) Evolution des spectres UV-Visible de l'Orange II lors de sa dégradation par le photocatalyseur ZnO/AIZS(10%), (b) Photographie du suivi de la dégradation de la solution d'Orange II.

#### IV.3.4.2 Cinétique de dégradation

La cinétique de la photodégradation a été étudiée en traçant les courbes de variation de la concentration  $C$  de l'orange II en fonction du temps d'irradiation. La **figure IV.15** montre la cinétique déterminée avec les matériaux ZnO, AIZS calciné, ainsi que les catalyseurs

ZnO/AIZS avec différents pourcentages de QDs AIZS. Les résultats montrent que l'efficacité photocatalytique augmente avec la teneur en QDs AIZS, le meilleur résultat étant obtenu pour un pourcentage massique de 10% de AIZS par rapport à ZnO.



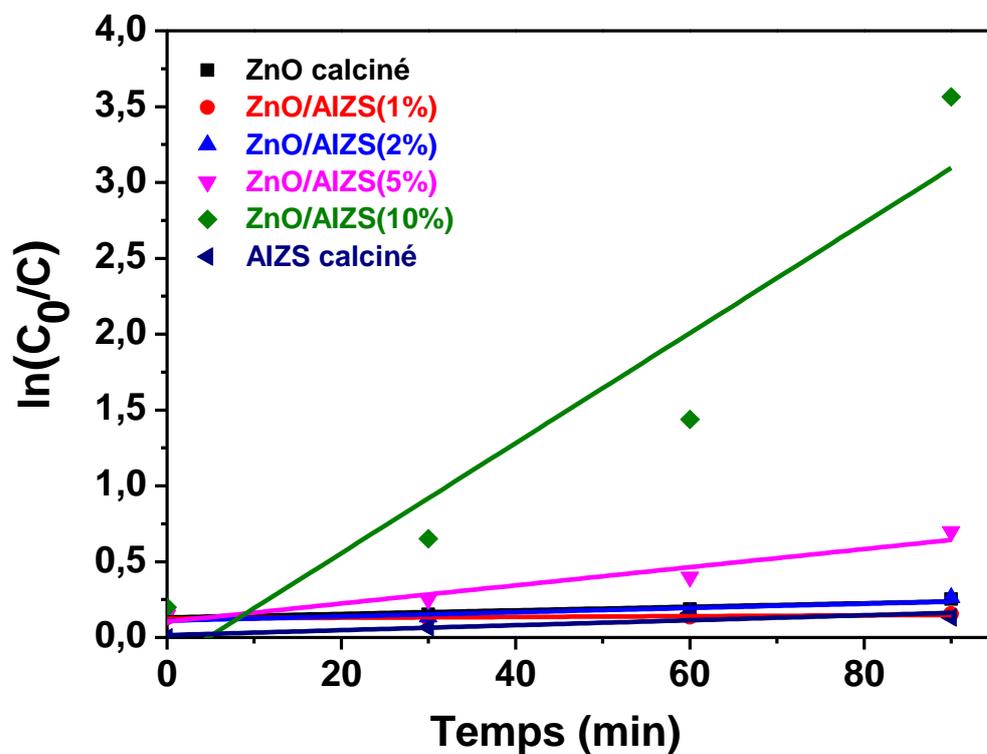
**Figure IV.15.** Influence du pourcentage massique de QDs AIZS par rapport à ZnO sur la cinétique de dégradation de l'Orange II.

L'efficacité de la photodégradation du colorant en présence du catalyseur ZnO/AIZS à différentes teneurs en AIZS a été déterminée quantitativement à l'aide de l'équation  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps d'irradiation pour calculer la constante de vitesse apparente  $k_{app}$  :

$$\ln(C_0 / C) = k_{app} * t$$

où  $C_0$  est la concentration de l'Orange II à l'équilibre d'adsorption/désorption ( $t = 0$ ),  $C$  est la concentration de l'Orange II au temps  $t$  et  $k_{app}$  est la constante de vitesse apparente du premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

Les constantes de vitesse déterminées sont présentées dans le tableau IV.2. Comme attendu, le matériau ZnO/AIZS(10%) possède la constante de vitesse la plus élevée, qui est environ 31 fois supérieure à la valeur de k déterminée pour les nanoparticules ZnO.



**Figure IV.16.** Détermination des constantes de vitesse selon les droites linéaires de  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps.

**Tableau IV.2.** Constantes de vitesse apparentes de dégradation de l'Orange II.

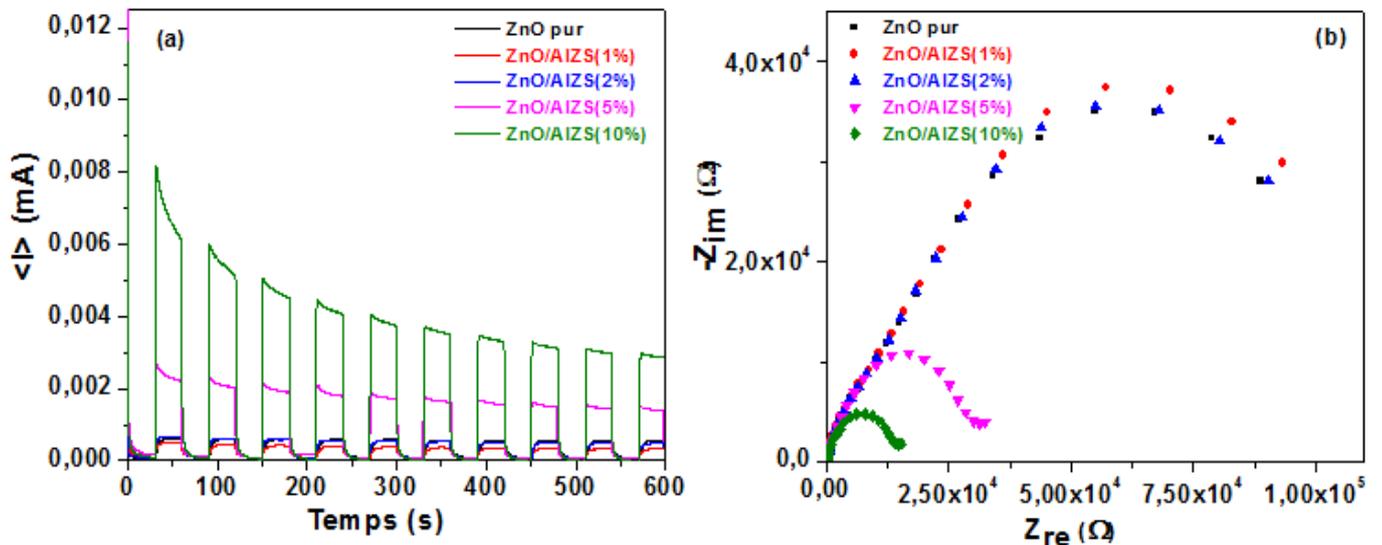
Echantillons	$k_{app} (\text{min}^{-1}) * 10^{-3}$
ZnO calciné	1.17
ZnO/AIZS(1%)	0.26
ZnO/AIZS(2%)	1.4
ZnO/AIZS(5%)	5.99
ZnO/AIZS(10%)	36.27
AIZS calciné	1.64

#### IV.3.4.3 Photocourant

L'efficacité du transfert de charge dans les nanocomposites a été étudiée plus en détail. Le photocourant transitoire des échantillons ZnO/AIZS est présenté sur la **figure IV.17a** (l'échantillon déposé sur une plaque FTO subit des cycles d'irradiation puis d'extinction de la lumière). La réponse la plus élevée est celle du matériau ZnO/AIZS(10%) qui présente un photocourant plus élevé que ZnO seul et les autres composites ZnO/AIZS, ce qui confirme que la construction d'une hétérojonction des QDs AIZS avec ZnO favorise un transfert efficace des électrons photogénérés.

Le transfert et de la séparation des porteurs de charge photogénérés a également été démontré par analyse d'impédance électrochimique (EIS) (**figure IV.17b**). La résistance de transfert de charge peut être déterminée par le diamètre du demi-cercle. Plus ce dernier est petit et plus le transfert de charge est facile. Les résultats obtenus montrent que le diamètre du demi-cercle pour la catalyseur ZnO/AIZS(10%) est beaucoup plus petit que celui de ZnO et des autres catalyseurs. En conclusion, la formation de l'hétérojonction ZnO/AIZS permet de diminuer la

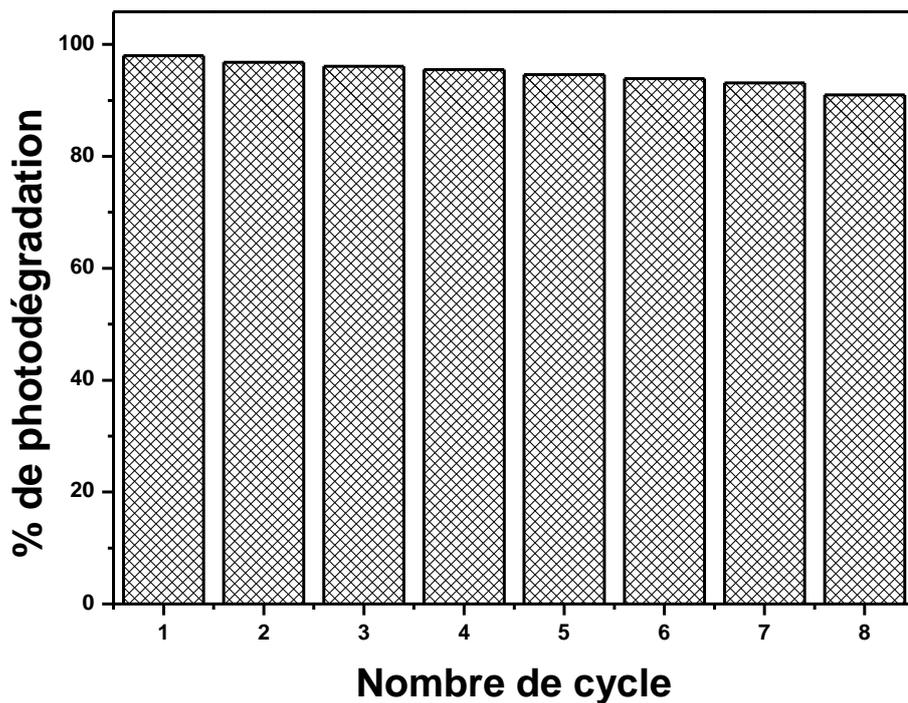
résistance interfaciale, d'accélérer la migration de charge et supprimer la recombinaison des charges photogénérées.



**Figure IV.17.** (a) Réponse du photocourant transitoire et (b) spectres EIS des QDs ZnO et des nanocomposites ZnO/AIZS (1%, 2%, 5% et 10%).

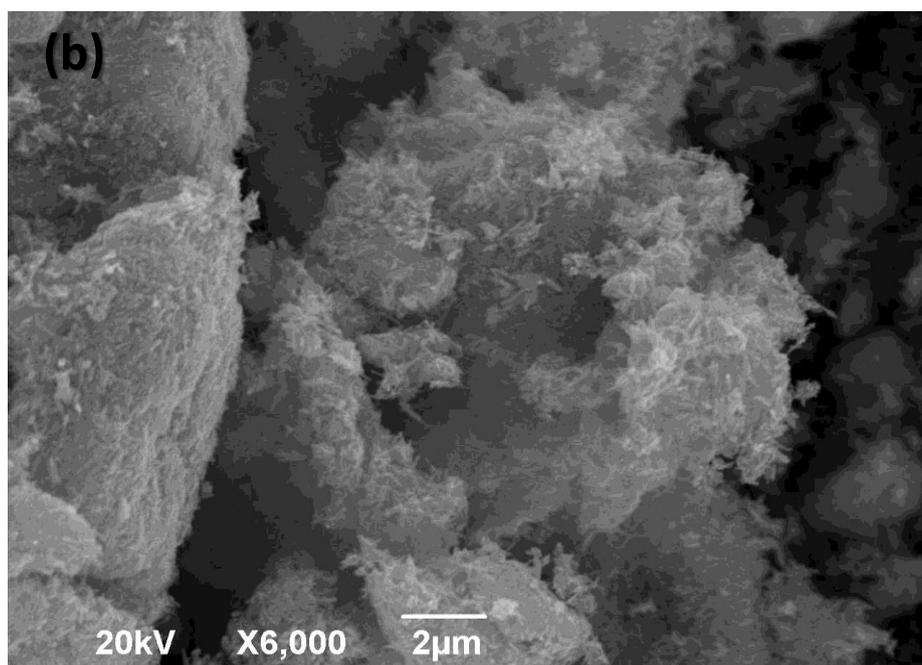
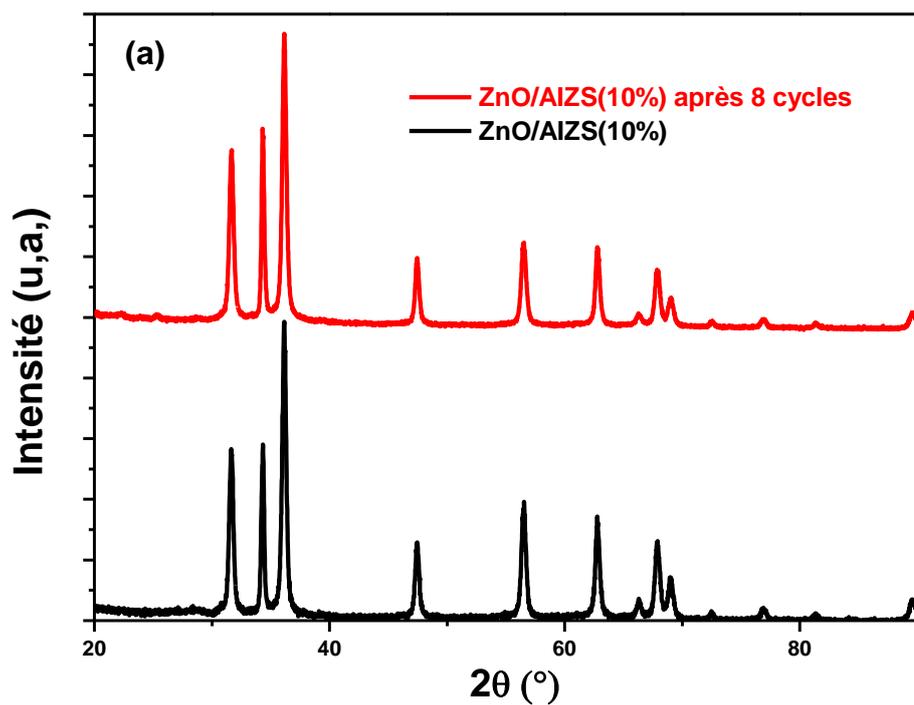
#### IV.3.5 Recyclage

Le recyclage du photocatalyseur ZnO/AIZS a été évalué (**figure IV.18**). Pour cette étude, une fois la photodégradation de l'Orange II terminée, le photocatalyseur est récupéré par centrifugation et réutilisé sans aucun traitement dans le cycle suivant de photocatalyse. Après huit recyclages de photodégradation de l'Orange II, l'activité du matériau ZnO/AIZS ne baisse que légèrement (91% de photodégradation après le 8<sup>ème</sup> cycle). Ceci indique qu'il n'est pas photocorrodé lors des expériences photocatalytiques répétées et que les sous-produits ne bloquent pas les sites actifs à sa surface.



**Figure IV.18.** Recyclage du photocatalyseur ZnO/AIZS (10%).

Pour examiner la stabilité du photocatalyseur, nous avons comparé les spectres DRX du matériau ZnO/AIZS avant et après le recyclage (Figure IV.19a). Nous remarquons qu'aucun changement de cristallinité n'est détecté, ce qui confirme la bonne stabilité du catalyseur ZnO/AIZS. Une image MEB du photocatalyseur après 8 cycles est représentée sur la **figure IV.19b** et indique qu'aucune agrégation de nanotiges de ZnO ne s'est produite au cours des cycles de photocatalyse.



**Figure IV.19.** (a) Comparaison des spectres DRX du photocatalyseur ZnO/AIZS avant et après le recyclage et (b) l'image MEB du photocatalyseur après huit cycles.

### IV.3.6 Mécanisme

Pour déterminer le mécanisme de la réaction de photodégradation, la formation des espèces réactives de l'oxygène EROs tels que les radicaux hydroxyle ( $\text{OH}^\bullet$ ) et les radicaux superoxyde ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) dans des conditions photocatalytiques et leur rôle dans le processus de dégradation du colorant Orange II a été étudiée en utilisant des piègeurs appropriés de ces espèces.

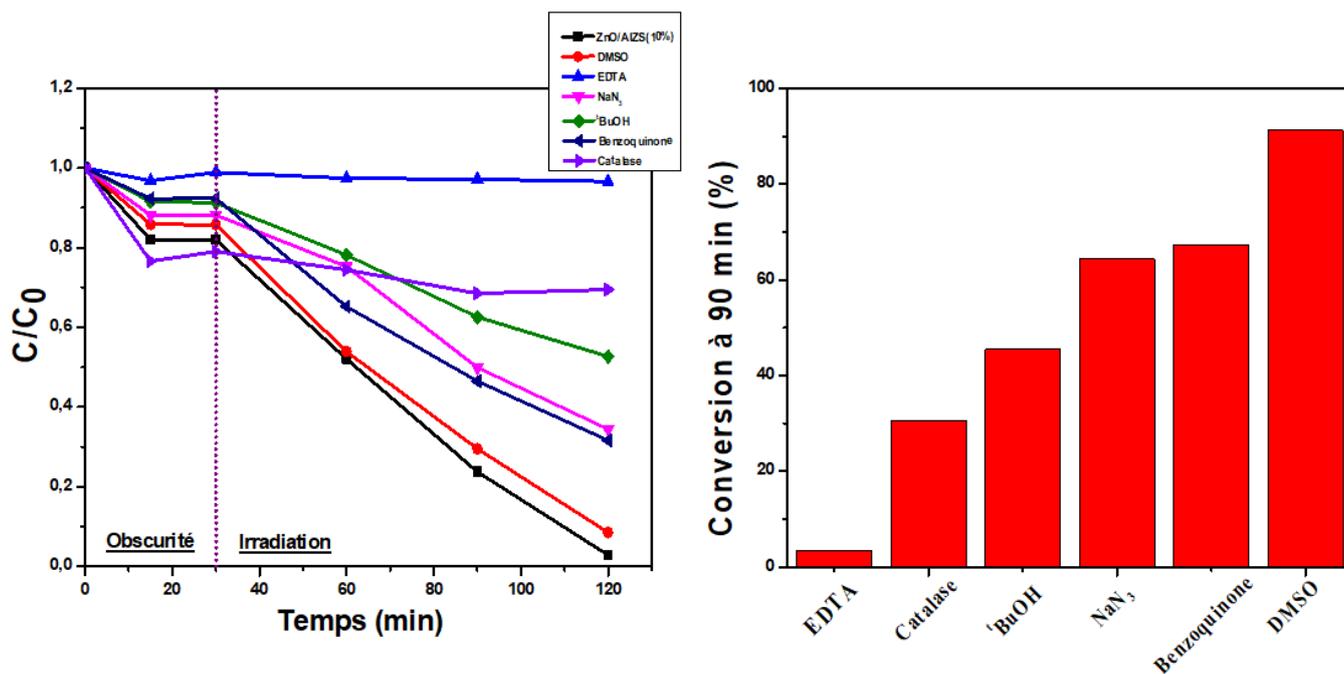
Pour détecter et quantifier la production de espèces réactives  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $^1\text{O}_2$ , des électrons et trou, nous avons respectivement utilisé des piègeurs de ces espèces, à savoir t-BuOH, la benzoquinone,  $\text{NaN}_3$ , le DMSO et l'EDTA. La **figure IV.20** présente l'évolution de la dégradation de l'Orange II en présence de ces piègeurs utilisés à la concentration de 10 mM, exceptée la benzoquinone utilisée à 0,1 mM.

L'EDTA et t-BuOH ont un effet inhibiteur plus fort sur la photodégradation de l'Orange II que la benzoquinone,  $\text{NaN}_3$  ou le DMSO, ce qui indique que les trous  $\text{h}^+$  et les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  sont les principales espèces actives. En effet, en présence d'EDTA, la dégradation de l'Orange II est bloquée. En présence de t-BuOH, la vitesse de dégradation diminue (environ 45% après 90 min d'irradiation visible) mais l'activité photocatalytique n'est pas inhibée. En présence de benzoquinone, la vitesse de dégradation diminue (environ 70% après 90 min). Ces résultats démontrent que les trous et les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  sont des espèces majoritairement impliquées dans les réactions de dégradation de l'Orange II sous irradiation visible.

Nous avons été surpris à la fois par le rôle clé joué par les radicaux  $^\bullet\text{OH}$  dans le mécanisme et par le faible rôle des radicaux superoxyde  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . En effet, les trous dans la BV des QDs ZAIS n'ont pas un potentiel oxydant assez fort pour oxyder l'eau en radicaux hydroxyle (voir figure IV. 12). Pour essayer de comprendre ce phénomène, nous avons rajouté dans le milieu de la catalyse qui permet la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , formé par protonation et réduction du superoxyde selon la réaction suivante :



En présence de catalase, l'Orange II n'est dégradé qu'à 35% après 90 min d'irradiation et  $\text{H}_2\text{O}_2$  intervient donc dans le mécanisme. Ce résultat suggère que les radicaux superoxyde  $\text{O}_2^{\bullet-}$  sont rapidement transformés en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et il est donc probable que  $\text{H}_2\text{O}_2$  est la source des radicaux  $^\bullet\text{OH}$  (décomposition homolytique sous irradiation).



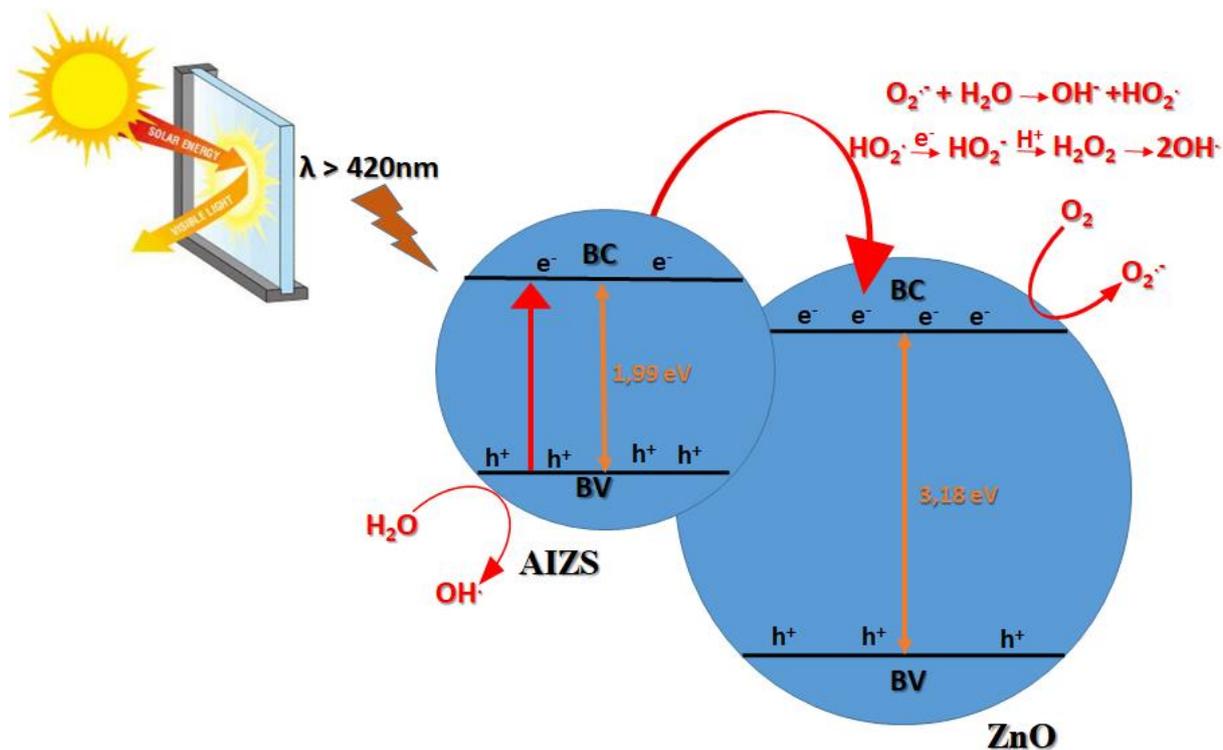
**Figure IV.20.** Influence des piègeurs OH<sup>•</sup>, O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, des électrons et de trous sur l'activité photocatalytique du composite ZnO/AIZS (10%). La concentration de l'orange II est de 10mg/L.

Sous irradiation lumineuse, l'électron e<sup>-</sup> photogénéré peut être transféré de la bande de conduction (BC) des QDs AIZS, en laissant un trou h<sup>+</sup> dans la bande de valence (BV). Ce processus permet de produire des EROs. En réagissant avec les trous, les molécules d'eau liée à la surface s'oxydent pour former les radicaux OH<sup>•</sup>. D'autre part, l'oxygène adsorbé subit une réduction par les électrons e<sup>-</sup> pour produire des radicaux O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. Ces radicaux O<sub>2</sub><sup>•-</sup> permettent la production de l'espèce HO<sub>2</sub><sup>•</sup> obtenue après protonation (**Réaction 1**).

HO<sub>2</sub><sup>•</sup> peut être réduit pour former HO<sub>2</sub><sup>-</sup> qui s'associe avec H<sup>+</sup> pour former H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui est également un précurseur de radicaux OH<sup>•</sup> par rupture homolytique (**Réaction 2**).



La présence de toutes ces espèces réactives permet d'oxyder l'Orange II en dioxyde de carbone et en eau.



**Figure IV.21.** Illustration schématique du mécanisme des réactions au cours de la photocatalyse.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons préparé avec succès des matériaux hétérostructurés ZnO/AIZS. Le nanocomposite ZnO/AIZS préparé avec 10% de QDs AIZS montre une efficacité photocatalytique forte pour dégrader l'Orange II sous irradiation visible. Cette amélioration provient de l'augmentation de l'absorption de la lumière en raison de l'hétérojonction construite entre les QDs AIZS et ZnO. Le pourcentage de photodégradation de l'orange II atteint 98% après 90 min d'irradiation avec une intensité 40 mW/cm<sup>2</sup>. L'étude mécanistique montre que les trous h<sup>+</sup> et les radicaux hydroxyles OH• jouent un rôle clé dans la dégradation du colorant. Le photocatalyseur ZnO/AIZS est stable et recyclable, après huit cycles la dégradation du colorant est encore forte à 91%.

## Références

- [1] R. Kumar, G. Kumar, A. Umar, « ZnO nano-mushrooms for photocatalytic degradation of methyl orange », *Mater. Lett.*, **2013**,97, 100–103.
- [2] M.A. Chamjangali, G. Bagherian, B. Bahramian, B.F. Rad, « Synthesis and application of multiple rods gold–zinc oxide nanostructures in the photocatalytic degradation of methyl orange », *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **2015**, 12, 151–160.
- [3] N.Z. Razali, A.H. Abdullah, M. Haron, « Degradation of methyl orange mediated by CuO-doped ZnO photocatalysts », *Environ. Eng. Manag. J.*, **2011**, 10, 1523–1528.
- [4] N. Tripathy, R. Ahmad, J.E. Song, H.A. Ko, Y.B. Hahn, G. Khang, « Photocatalytic degradation of methyl orange dye by ZnO nanoneedle under UV irradiation », *Mater. Lett.*, **2014**, 136, 171–174.
- [5] F. Tian, Z.S. Wu, Q.Y. Chen, Y.J. Yan, G. Cravotto, Z.L. Wu, « Microwave induced crystallization of AC/TiO<sub>2</sub> for improving the performance of rhodamine B dye degradation », *Appl. Surf. Sci.*, **2015**,351, 104–112.
- [6] J. Qi, H. Zhang, S. Lu, X. Li, M. Xu, Y. Zhang, « High performance indium-doped ZnO gas sensor », *J. Nanomater.*, **2015**, 2015.
- [7] S. Ito, T.N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, « Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over10% », *Thin Solid Films*, **2008**, 516, 4613–4619.
- [8] M.A. Abbasi, Z.H. Ibupoto, M. Hussain, O. Nur, M. Willander, « The fabrication of white light emitting diodes using the n-ZnO / NiO / p-GaN heterojunction with enhanced luminescence », *Nanoscale Res. Lett.*, **2013**, 8.
- [9] A. Senthilraja, B. Subash, B. Krishnakumar, D. Rajamanickam, M. Swaminathan, M. Shanthi, « Synthesis, characterization and catalytic activity of co-doped Ag-Au-ZnO for MB dye degradation under UV-A light », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2014**, 22, 83–91.
- [10] J.-M. Herrmann, « Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions », *Appl. Catal. B: Environ.*, **2010**, 99, 461-468.
- [11] J.-M. Herrmann, “Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants,” *Catal. Today*, **1999**, 53, 115– 129.
- [12] <https://www.teqoya.fr/technologie-purification-air-photocatalyse/>
- [13] Y. Nosaka, A. Y. Nosaka, “Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis,” *Chem. Rev.*, **2017**, 117, 11302–11336.

- [14] D.D. Liu, Z.S. Wu, F. Tian, B.C. Ye, Y.B. Tong, « Synthesis of N and La codoped TiO<sub>2</sub>/AC photocatalyst by microwave irradiation for the photocatalytic degradation of naphthalene », *J Alloys Compd.*, **2016**, 676, 489–498.
- [15] S. Chidambaram, B. Pari, N. Kasi, S. Muthusamy, “ZnO/Ag heterostructures embedded in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for magnetically recoverable photocatalysis”, *J. Alloys Compd.*, **2016**, 665, 404–410.
- [16] Y. Liu, L. Yu, Y. Hu, C.F. Guo, F.M. Zhang, X.W. Lou, « A magnetically separable photocatalyst based on nest-like  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO double-shelled hollow structures with enhanced photocatalytic activity », *Nanoscale*, **2012**, 4, 183–187.
- [17] A. Vázquez, D.B. Hernández-Uresti, S. Obregón, « Electrophoretic deposition of CdS coatings and their photocatalytic activities in the degradation of tetracycline antibiotic », *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, 386, 412–417.
- [18] D. Pathania, D. Gupta, H. Ala'a, G. Sharma, A. Kumar, M. Naushad, T. Ahamad, S.M. Alshehri, « Photocatalytic degradation of highly toxic dyes using chitosan-g-poly (acrylamide)/ZnS in presence of solar irradiation », *J. Photochem. Photobiol. A*, **2016**, 329, 61–68.
- [19] S. Yi, F. Zhao, X. Yue, D. Wang, Y. Lin, “Enhanced solar light-driven photocatalytic activity of BiOBr–ZnO heterojunctions with effective separation and transfer properties of photo-generated charges”, *New J. Chem.*, **2015**, 39, 6659–6666.
- [20] M.C. Nevárez Martínez, B. Bajorowicz, T. Klimczuk, A. Żak, J. Luczak, W. Lisowski, A. Zaleska-Medynska, “Synergy between AgInS<sub>2</sub> quantum dots and ZnO nanopramids for photocatalytic hydrogen evolution and phenol degradation”, *J. Hazard. Mater.*, **2020**, 398, 123250.
- [21] F. Donat, S. Corbel, H. Alem, S. Pontvianne, L. Balan, G. Medjahdi, R. Schneider, « ZnO nanoparticles sensitized by CuInZn<sub>x</sub>S<sub>2+x</sub> quantum dots as highly efficient solar light driven photocatalysts », *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2017**, 8, 1080–1093.
- [22] Z. Mirzaeifard, Z. Shariatinia, M. Jourshabani, S. M. R. Darvishi, « ZnO Photocatalyst Revisited: Effective Photocatalytic Degradation of Emerging Contaminants Using S-Doped ZnO Nanoparticles under Visible Light Radiation », *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, 59, 15894–15911.
- [23] H. Moussa, E. Girot, K. Mozet, H. Alem, G. Medjahdi, R. Schneider, « ZnO rods/reduced graphene oxide composites prepared via a solvothermal reaction for efficient sunlight-driven photocatalysis », *Appl. Catal. B: Environ.*, **2016**, 185, 11–21.

- [24] L. Madler, H.K. Kammler, R. Mueller, S.E. Pratsinis, « Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis », *Aerosol Sci.*, **2001**, 33 369–389.
- [25] E. Shafia, S. Esposito, E. Bahadori, M. Armandi, M. Manzoli, B. Bonelli, “Synthesis and Characterization of Fe-doped Aluminosilicate Nanotubes with Enhanced Electron Conductive Properties”, *J. Vis. Exp.*, **2016**, 117, 54758.
- [26] Y. Xu, M.A.A. Schoonen, « The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals », *American Mineralogist*, **2000**, 85, 543-556.
- [27] M.C. Long, W.M. Cai, J. Cai, B.X. Zhou, X.Y. Chai, Y.H. Wu, « Efficient photocatalytic degradation of phenol over  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$  composite under visible light irradiation », *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 20211-20216.

# **Conclusion Générale & Perspectives**

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés au développement de nouvelles méthodes de synthèse en milieu aqueux de nanocristaux ternaires  $\text{AgInS}_2$  (AIS) et quaternaires  $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$  (AIZS) en raison des très bonnes propriétés de ces QDs et de leur faible toxicité.

Tout d'abord, nous avons optimisé la préparation de ces nanocristaux en réalisant les synthèses en milieu aqueux à  $100^\circ\text{C}$  et en utilisant  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  and  $\text{Na}_2\text{S}$  comme précurseurs et l'acide 3-mercaptopropionique (3-MPA) comme stabilisant. Les analyses MET et DRX montrent respectivement que les QDs AIZS sont de très petite taille (environ 2.1 nm) et de structure cubique.

En augmentant le rapport molaire Ag/In de 1/60 à 2/1, un décalage atypique vers les faibles longueurs d'onde de la bande d'émission de photoluminescence des cœurs AIS a été observé. Il a notamment été montré que ce décalage était lié à la formation des complexes d'Ag et d'In dans la solution de 3-MPA de concentration 0.2 M à pH 8.5. Les rendements quantiques de fluorescence des cœurs AIS sont faibles (moins de 10%), mais augmentent fortement (jusqu'à 65%) suite à l'installation de la coquille ZnS et diffusion des cations  $\text{Zn}^{2+}$  dans le cœur AIS. En faisant varier le rapport Ag/In, la quantité de précurseur de  $\text{Zn}^{2+}$  ou la température de réaction, l'émission de PL des QDs AIZS peut être modulée d'environ 540 à 610 nm. Les QDs AIZS présentent une très élevée stabilité colloïdale, une grande photostabilité et des longs temps de déclin de PL d'environ 0,3  $\mu\text{s}$ , suggérant que ces nanocristaux ont un potentiel élevé pour des applications biologiques.

Des sélections en taille et en composition des QDs AIS et AIZS avec le rapport molaire Ag/In égal à 1/5 ont également été effectuées en utilisant une technique de précipitation sélective et ont permis d'obtenir jusqu'à 13 fractions émettant du rouge au vert. Les QDs émettant vers 550 nm possèdent un rendement quantique de photoluminescence allant jusqu'à 77,8%, ce qui est la valeur la plus élevée décrite à ce jour pour des QDs AIZS préparés en solution aqueuse.

Dans le troisième chapitre de ce mémoire, nous avons étudié le dopage des QDs AIZS pour les cations  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  afin de développer des nanocristaux présentant des propriétés fluorescentes et magnétiques.

L'introduction du dopant lors de la préparation du cœur AIS provoque une extinction totale de l'émission de fluorescence. La photoluminescence peut être maintenue par ajout du dopant simultanément aux précurseurs de la seconde coquille mais la chute de l'intensité de photoluminescence demeure marquée lorsque le dopage est élevé (10% théorique en dopant). Par ailleurs, les analyses optiques montrent que le dopant ne s'insère pas dans la maille

cristalline cubique des QDs AIZS, par exemple par substitution des cations  $Zn^{2+}$ , mais qu'il est introduit dans la coquille ZnS sous la forme d'un complexe octaédrique mettant en jeu le ligand 3-MPA.

Les durées de vie de fluorescence diminuent en augmentant la concentration du dopant, particulièrement lors d'un dopage avec  $Ni^{2+}$ , vraisemblablement en raison de l'introduction de défauts structuraux liés au dopage. Les meilleures propriétés magnétiques ont été observées à basse température (10 K) et les valeurs d'aimantation augmentent avec la concentration en dopant Ni ou Co.

Dans le dernier chapitre de ce mémoire, nous avons associé les QDs  $AgInS_2/ZnS$  à des nanotiges de ZnO pour former un nouveau photocatalyseur ZnO/AIZS et d'étudier ses propriétés photocatalytiques sous irradiation visible. Les catalyseurs ZnO/AIZS ont été préparés par création d'une hétérojonction entre ZnO et les QDs à 300 °C pendant 5 h. Nous avons également fait varier les quantités de QDs AIZS (1, 2, 5 et 10%) par rapport à ZnO. Les meilleures propriétés photocatalytiques ont été observées avec les nanocomposites ZnO/AIZS(10%) et une photodégradation de 98% de l'Orange II est observée après 90 min sous irradiation visible. Le catalyseur ZnO/AIZS présente également une bonne stabilité.

Le mécanisme de la photocatalyse a été déterminé par ajout de piègeurs. Les résultats obtenus montrent que les trous et les radicaux hydroxyle jouent un rôle clé dans la dégradation du colorant.

Parmi les perspectives envisagées pour ce travail, nous souhaiterions tout d'abord améliorer les propriétés optiques des QDs dopés par des cations magnétiques. En effet, cette thématique n'a fait l'objet que de très peu d'études avec les QDs AIZS et ces travaux sont limités au dopant  $Mn^{2+}$ . La chute de photoluminescence observée lors de l'introduction du dopant  $Ni^{2+}$  ou  $Co^{2+}$  suggère que ce dernier doit être le plus éloigné possible du cœur AIS ou AIZS. Dans ce travail, une seule coquille ZnS avait été installée avant introduction du dopant. De futurs travaux pourraient consister à passiver le cœur AIS avec plus de deux coquilles ZnS avant l'ajout du dopant  $Ni^{2+}$  ou  $Co^{2+}$ . En cas d'échec, d'autres dopants tels que  $Gd^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$  pourraient être envisagés. Un autre axe de recherche pourrait consister au couplage covalent de chélates (généralement, des molécules cages polyazotées) du cation magnétique avec le ligand MPA présents à la surface des nanocristaux AIZS. Cette option est généralement retenue avec les QDs  $CuInS_2$  pour le développement de sondes fluorescentes et magnétiques destinées à l'imagerie bimodale.

Nous souhaiterions étendre les capacités photosensibilisatrices des QDs AIZS à d'autres applications photocatalytiques et notamment à la photoproduction d'hydrogène ou à la photoréduction du dioxyde de carbone.



# **Annexe : Techniques de** **Caractérisation**

Les techniques de caractérisation utilisées pour les QDs sont :

- la diffraction des rayons X (XRD) pour la détermination de la structure cristalline et de la pureté des nanoparticules ;
- la microscopie électronique à transmission (MET) et la microanalyse en dispersion d'énergie X (EDX) sont des analyses locales au niveau microscopique ;
- la diffusion dynamique de la lumière (DLS) pour la détermination du diamètre hydrodynamique des QDs;
- la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) pour l'analyse des groupements fonctionnels ;
- la spectroscopie UV-Visible et la spectroscopie de photoluminescence (PL) pour étudier les propriétés optiques ;
- la spectroscopie des photoélectrons X (XPS) pour l'analyse des QDs (éléments constitutifs, degré d'oxydation);
- le magnétisme
- la résonance paramagnétique électronique (RPE) .

#### 1. Diffraction des Rayons X (DRX)

- *Principe*

C'est une technique analytique très utile et importante qui identifie la nature amorphe ou cristalline d'une poudre ou d'un solide et elle est utilisée principalement pour l'identification des phases existante dans un matériau. La DRX nous permet d'avoir des informations sur les paramètres de maille, la taille des cristallites et de déterminer les positions des atomes qui constituent le matériau. Le principe de la DRX est de diffracter des rayons X monochromatiques de longueur d'onde  $\lambda$  sur l'échantillon. Lorsque le rayon tombe, sous un angle d'incidence  $\theta$ , sur une famille de plan (hkl) espacée par la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  d'un échantillon, il sera diffracté sous le même angle lorsque la loi de Bragg est satisfaite :

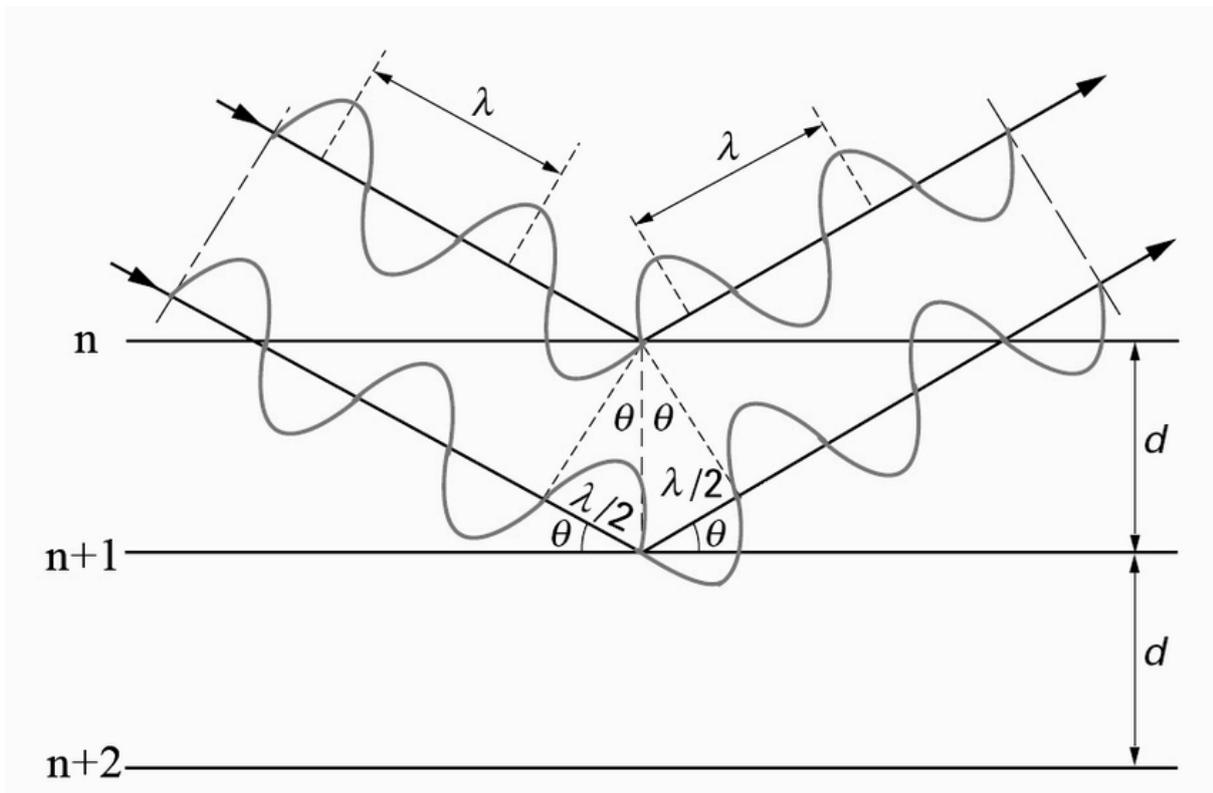
$$2d_{hkl} \sin \theta = n. \lambda.$$

avec:  $d_{hkl}$  : la distance inter-réticulaire entre deux plans successifs

$\theta$ : l'angle d'incidence.

$\lambda$ : la longueur d'onde du faisceau incident.

$n$  : un entier représentant l'ordre de la diffraction.



**Figure 3.** Schéma du principe de la loi de Bragg [1].

Le diffractogramme obtenu après une analyse présente l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  de diffraction. Le diagramme obtenu est constitué de pics correspondant aux réflexions des plans réticulaires (hkl). Une liste de donnée  $(I, 2\theta)$  caractéristique des phases obtenues est exploitée par des logiciels appropriés (comme X'Pert High Score Plus de Philips Panalytical) qui permettent en particulier de la comparer aux fiches PDF « Powder Diffraction Files » disponibles dans des bases de données cristallographiques telles que *JCPDS-ICDD* (Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Centre of Diffraction Data) [2].

A partir d'un diffractogramme, la taille des nanocristaux, notée  $T$ , peut être calculée en utilisant la formule de Scherrer [3,4] utilisant de la largeur à mi-hauteur des pics :

$$T \text{ (nm)} = \frac{k \cdot \lambda \text{ (nm)}}{\delta \text{ (rd)} \cdot \cos \theta}$$

Où  $T$  : la taille des particules.

$k$  : une constante sans dimension, voisine de l'unité, qui dépend de la forme des cristallites.

$\lambda$  : la longueur d'onde des rayons X utilisés.

$\delta$  : la largeur à mi-hauteur mesurée pour chaque pic de diffraction.

$\theta$  : le demi-angle de diffraction de Bragg de chaque pic de diffraction

- *Appareillage*

Les diffractogrammes des rayons X ont été mesurés à l'aide d'un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro MPD utilisant une radiation Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.15418$  nm). Ils ont été analysés en utilisant le logiciel TOPAS (Bruker AXS version 4-2).



**Figure 4.** Photographies du diffractomètre DRX installé à l'Institut Jean Lamour (IJL), Nancy-France.

## 2. Microscopie Electronique à transmission (MET)

- *Principe*

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de caractérisation structurale et microstructurale indispensable pour l'étude des matériaux à l'échelle nanométrique. Elle permet d'évaluer la dispersion et la taille des objets observés ou d'enregistrer des diagrammes de diffraction des électrons. Elle consiste à envoyer un faisceau d'électrons de forte énergie (10 à 100 keV) sur un échantillon de faible épaisseur pour minimiser la perte énergétique des électrons dans la masse de l'objet lors de sa traversée. Les électrons traversant l'échantillon sont sélectionnés et conduisent à des images stigmatiques ou des clichés de diffraction. Un vide poussé au sein du microscope est nécessaire ( $10^{-6}$ Torr) pour

que la propagation des électrons soit possible. L'onde associée aux électrons suit les lois classiques de l'optique.

L'observation de l'image n'est possible que si elle présente des contrastes, c'est-à-dire si on change la focalisation des lentilles situées après l'objectif, appelé système de projection. On obtient sur le film photographique soit un diagramme de diffraction électronique soit une image des particules. Sur le mode image, le système de protection est mis au point sur le plan image de l'objectif appelé plan de Gauss, alors que le mode de diffraction, le système de projection est mis au point sur le plan arrière de Fourier.

A haute résolution (HR-TEM), cette technique permet d'identifier le type de réseau cristallin d'une nanoparticule, les défauts d'empilement, le changement de phase à l'échelle de la maille cristalline. Elle consiste à examiner la matière à l'échelle atomique en utilisant des très petites longueurs d'ondes associées à des électrons dont la vitesse est voisine de celle de la lumière.

- *Appareillage*

Les images MET ont été prises par la microscopie électronique en transmission à l'aide d'un instrument Philips CM200 muni d'une cathode LaB6 fonctionnant à 200 kV.

Le diamètre des QDs est déterminé en réalisant un histogramme de distribution en taille des diamètres de 100 nanoparticules.



**Figure 5.** Microscope électronique à transmission installé à Mulhouse-France.

### 3. Spectrométrie de dispersion en énergie X (EDX)

- *Principe*

D'une manière analogue à la diffraction des rayons X (DRX), un faisceau d'électrons est diffracté par un réseau atomique. La diffusion inélastique des électrons incidents par l'échantillon est à l'origine de l'émission d'un rayonnement X caractéristique des éléments présents dans l'échantillon étudié. La technique d'analyse EDX (Energy Dispersive X ray spectroscopy) consiste à enregistrer les raies émises par chaque élément contenu dans l'échantillon à une énergie caractéristique. La détermination de leurs intensités relatives permet d'obtenir la proportion de chacun des éléments. Cette méthode offre une précision de quelques % sur les proportions de chacun des éléments présents ; elle est très efficace lors des études statistiques des éléments d'un composé et permet de trouver la formule chimique.

- *Appareillage*

Un microscope JEOL Scanning Electron Microscope JSM-6490 LV équipé d'une spectrométrie EDX a été utilisé pour l'analyse aux rayons X à dispersion d'énergie.



**Figure 6.** Photographie du spectromètre de dispersion en énergie X installé au LRGP à Nancy-France.

#### 4. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

- *Principe*

La diffusion dynamique de la lumière DLS (Dynamic Light Scattering) permet d'étudier le diamètre hydrodynamique des particules par diffusion de la lumière et de mesurer les fluctuations de l'intensité diffusée par des particules ainsi que le potentiel Zêta des solutions colloïdales.

La mesure de la DLS obtenue présente une distribution en intensité de diffusion des particules. En supposant que les particules sont de forme sphérique, il en découle la distribution en nombre et en volume.

- *Appareillage*

Les tailles diamètre hydrodynamiques des QDs, les valeurs de polydispersité (PDI) et les mesures du potentiel zêta ont été déterminées par diffusion dynamique de la lumière sur un Zetasizer Nano ZS ZEN3600 (Malvern Panalytical) et en utilisant une cuvette DTS1070.

#### 5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

- *Principe*

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse vibrationnelle de la matière et d'analyse aussi bien qualitative que quantitative couramment utilisée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'une molécule. Elle sert à caractériser pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface. On cite parmi ces applications:

- ❖ l'identification des groupements fonctionnels.
- ❖ la vérification de la pureté d'un produit.
- ❖ la mise en évidence de la présence de liaisons hydrogène.
- ❖ la prédiction de symétrie moléculaire et cristalline.
- ❖ le calcul des constantes des forces et de longueurs des liaisons.

Le domaine d'enregistrement du spectre infrarouge se situe entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  (2.5 et 25  $\mu\text{m}$ ), ce qui correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Deux types de vibrations sont mis en jeux :

- Vibration d'élongation : correspondant à l'étirement d'une liaison, notée  $\nu$ , elle se situe dans le domaine des fréquences élevées.

- Vibration de déformation : correspondant à la variation de l'angle de valence, notée  $\delta$ , (domaine des fréquences moins élevées).

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier notée en anglais FT-IR (Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est une spectroscopie d'absorption d'un rayonnement infrarouge. Par la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, elle permet d'analyser des fonctions chimiques présentant dans le matériau.

- *Appareillage*

Les spectres FT-IR ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker ALPHA.



**Figure 7.** Photographie du Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier installé au LRGP à Nancy-France.

## 6. Spectroscopie UV-Visible

- *Principe*

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui permet principalement de mesurer l'absorbance (appelée aussi densité optique D.O.) d'une substance chimique donnée en solution par un spectrophotomètre.

La lumière traverse la solution avec une intensité initiale  $I_0$ , une partie de celle-ci sera absorbée par le(s) soluté(s) et par la suite la lumière transmise présente une intensité  $I$  et est donc inférieure à  $I_0$ . On définit l'absorbance de la solution par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon l C$$

Avec  $l$  : l'épaisseur de la cuve exprimée en cm,

$C$  : la concentration de la solution à analyser exprimée en mol  $l^{-1}$ ,

$\epsilon$  : le coefficient d'extinction molaire (ou d'absorption) exprimé en  $mol^{-1} l cm^{-1}$ , il dépend de la nature du soluté, de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) et de la température  $T$ .

On peut également citer une autre variable liée à l'absorbance et qu'on l'appelle transmittance  $T$ . Elle est définie par l'expression :

$$T = \frac{I}{I_0}, \text{ c'est-à-dire que } A = -\log T$$

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible. La loi de Beer-Lambert permet de déterminer l'absorbance d'une solution qui est proportionnelle à la concentration des espèces en solution à une longueur d'onde donnée et à la longueur du faisceau lumineux qui traverse la solution.

Les spectres d'absorption enregistrés donnent des informations sur les matériaux présents en solution. Ils permettent aussi de déterminer la taille moyenne des nanoparticules, leur dispersion, et leur concentration.

- *Appareillage*

Le spectrophotomètre UV-visible utilisé durant ma thèse est Thermo Scientific Evolution 220 utilisant une lampe xénon flash. Les spectres d'absorption sont enregistrés à température ambiante.



**Figure 8.** Photographie du Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible installé au LRGP à Nancy-France.

## 7. Analyse thermogravimétrique

- *Principe*

L'analyse thermogravimétrique notée ATG est une technique d'analyse quantitative qui permet d'enregistrer la perte de la masse, sous atmosphère contrôlée, d'un échantillon soumis à une programmation de température.

- *Appareillage*

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée sous atmosphère d'O<sub>2</sub>, de la température ambiante jusqu'à 800°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min en utilisant un équipement TGA/DSC1 STAR (Mettler Toledo).



**Figure 9.** Photographie du Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier installé au LRGP à Nancy-France.

## 8. Spectroscopie de photoluminescence (PL)

- *Principe*

La photoluminescence est une puissante technique de spectroscopie optique permettant de caractériser les propriétés de matériaux luminescents. Elle est basée sur une émission de lumière (de photons) et permet l'étude de la structure électronique d'un matériau. Les électrons présents dans la bande de valence subissent une excitation par une énergie supérieure à l'énergie de gap du matériau. Les électrons excités ne sont pas stables et, par conséquent, reviennent vers leur état d'équilibre (fondamental). Ce retour à l'équilibre se fait par l'émission d'un photon de longueur d'onde  $\lambda$ .

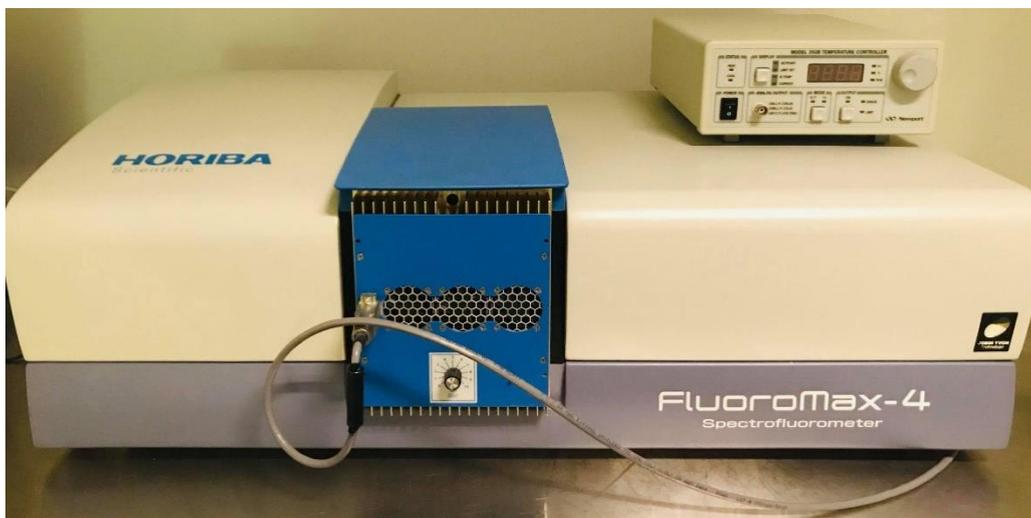
Cette analyse peut donner des renseignements sur la présence d'éventuels défauts ou impuretés dans les semi-conducteurs ainsi que sur la dispersion de l'échantillon synthétisé à partir de la largeur à mi-hauteur du spectre. Généralement, plus le pic est fin, plus les nanoparticules synthétisées sont monodisperses.

La fluorescence couplée à l'absorption permet de calculer le rendement quantique de photoluminescence des nanomatériaux préparés par rapport avec une référence qui peut être un colorant organique comme la fluorescéine ou la rhodamine.

- *Appareillage*

Les spectres d'émission de fluorescence ont été enregistrés à l'aide d'un spectrofluorimètre Horiba Fluoromax-4 Jobin Yvon. Les rendements quantiques de photoluminescence relatifs ont été déterminés par rapport à la Rhodamine 6G dans l'éthanol qui présente un rendement quantique 94%.

Les rendements quantiques de photoluminescence absolus des QDs AIZS ont été mesurés en utilisant un spectromètre Horiba Fluorolog équipé d'une lampe xénon de 450 W. Ces mesures ont été obtenues à une longueur d'onde d'excitation égale à 400 nm,



**Figure 10.** Photographie du spectrofluorimètre installé au LRGP à Nancy-France.

## 9. Spectroscopie des photoélectrons X(XPS)

- *Principe*

La spectroscopie de photoémission de rayons X, XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), est une technique d'analyse de surfaces basée sur l'effet photoélectrique. Cette technique permet de déterminer la composition atomique quantitative de la surface de matériaux organiques ou

inorganiques sur une profondeur approximative de 50 à 70 angströms, ce qui rend cette technique de caractérisation très sensible à la contamination de la surface.

Cette spectroscopie renseigne sur la nature des atomes et des liaisons chimiques. Elle consiste à analyser en énergie les électrons émis par un matériau soumis à un rayonnement électromagnétique X. Ces électrons issus d'un processus de photoémission sont qualifiés de photoélectrons.

Cette technique peut être utilisée avec tous les solides sous toutes leurs formes (massives, fibres, poudres, films).

- *Appareillage*

Les analyses XPS ont été effectuées sur un spectromètre SES 200-2 Gamma data Scienta (Uppsala, Suède) sous un vide ultra-poussé ( $10^{-9}$  mbar). La résolution du spectromètre au niveau de Fermi est d'environ 0,4 eV. La profondeur analysée s'étend jusqu'à environ 8 nm. La source monochromatisée  $AlK\alpha$  (1486,6 eV) a été exploitée à une puissance de 420 W (30 mA et 14 kV) et les spectres ont été acquis à un angle de  $90^\circ$  (angle entre la surface de l'échantillon et la direction de photoémission). Lors de l'acquisition, l'énergie de passage a été réglée à 500 eV pour les balayages larges et à 100 eV pour les spectres haute résolution.

## 10. Magnétisme

- *Principe*

Le magnétisme est l'étude des propriétés magnétiques d'un composé et consiste à mesurer sa réponse magnétique (son aimantation) lorsqu'il est soumis à un champ magnétique à température et sous pression données.

La magnétométrie est une technique qui sert à mesurer l'aimantation d'un échantillon ou la direction d'un champ magnétique ou son intensité. Elle repose sur un élément sensible au champ magnétique et permet d'extraire la mesure du champ magnétique.

La mesure du champ magnétique peut être réalisée à l'aide du cycle d'hystérésis à l'aide d'un magnétomètre à champ vibrant VSM (Vibrating Sample Magnetometer).

- *Appareillage*

Les propriétés magnétiques ont été caractérisées par magnétométrie d'échantillon vibrant (VSM) à des températures de 10 et 300 K, avec un champ magnétique appliqué (H) jusqu'à  $\pm 9$ T. Les valeurs des moments magnétiques sont rapportées en unités électromagnétiques (emu) par unité de masse de l'échantillon.

## 11. Résonance paramagnétique électronique (RPE)

### • Principe

La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE), également appelée spectroscopie de résonance de spin électronique (ESR pour electron spin resonance en anglais), a beaucoup de points communs avec la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). C'est une spectroscopie d'absorption d'énergie d'un rayonnement électromagnétique lorsque l'échantillon est placé dans un champ magnétique. La RPE permet d'étudier les systèmes magnétiques.

Cette technique est basée sur l'interaction entre les moments magnétiques qui sont associés aux électrons présents dans la matière et une onde électromagnétique.

La RPE ne s'intéresse qu'aux espèces paramagnétiques placées dans un champ magnétique extérieur comme les radicaux libres, les cations de métaux de transition (ex :  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ...).

La spectroscopie RPE consiste à placer dans un champ magnétique externe un composé de spin non nul, puis de mesurer les fréquences de transition entre les niveaux éclatés.

Les renseignements fournis par la RPE concernent la structure électronique et géométrique des systèmes étudiés, leur comportement dynamique, les mécanismes de réaction, etc.

### • Appareillage

Les spectres RPE en bande X ont été enregistrés dans des conditions non saturantes sur un spectromètre Bruker ELEXSYS 500 équipé d'un cryostat liquide-hélium à flux continu d'instrument Oxford et d'un système de contrôle de la température.

## Références

[1] N. Broll, "Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X", Techniques de l'Ingénieur, dossier PE 1080.

[2] <http://neel.cnrs.fr/spip.php?article1010>.

[3] Almelo, X'Pert HighScore Plus, PANalytical B.V. Netherlands, **2004**.

[4] P. Scherrer, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen., « Détermination of the size and the internal structure of colloidal particles by means of X-rays », **1918**, 2, 96-100.

## *Liste des Figures*

**Figure I.1.** Structure schématique d'un quantum dots de type cœur/coquille.

**Figure I.2.** Pourcentage d'atomes de surface en fonction de la taille.

**Figure I.3.** Représentation schématique des bandes d'énergie pour les différents types de matériaux.

**Figure I.4.** Variation de la bande d'énergie et de l'émission de QDs en fonction de la taille.

**Figure I.5.** Représentation schématique des possibilités de confinement dans un semi-conducteur.

**Figure I.6.** La passivation réduit la recombinaison non radiative et améliore le rendement quantique de PL.

**Figure I.7.** Alignements des bandes de conduction et de valence dans les systèmes cœur/coquille de type I, I inversé et de type II.

**Figure I.8. (a)** Représentation schématique de l'absorption d'un photon et **(b)** spectres d'absorption de QDs Ag–Zn–In–S préparés avec différents rapports molaire Ag/Zn.

**Figure 9.(a)** Représentation schématique de l'émission et **(b)** spectres d'émission normalisés de QDs Ag–Zn–In–S avec différents rapports molaire Ag/Zn.

**Figure I.10.** Déplacement de Stokes.

**Figure I.11.** Mécanisme de l'émission de Fluorescence d'un semi-conducteur dopé.

**Figure I.12.** Les différentes étapes de la synthèse de QDs : nucléation homogène par l'injection rapide des précurseurs suivie de la croissance des germes.

**Figure I.13.** Relation entre la valeur de la bande interdite pour des compositions sélectionnées de nanocristaux I-III-VI et leur taille.

**Figure I.14.** Représentation schématique de la structure cristallographique de AgInS<sub>2</sub> de structure chalcopyrite et orthorhombique ainsi que de ZnS cubique blende. (Légende : jaune : S, bleu : Zn, gris : Ag, rose : In).

**Figure I.15.** Stratégies de synthèse des QDs AIS et AIZS.

**Figure I.16.** Illustration des deux voies possibles pour la recombinaison électron-trou dans les QDs AIZS dopées en  $Mn^{2+}$ .

**Figure I.17.** Différentes applications des QDs (a) diodes électroluminescentes, (b) imagerie de fluorescence et (c) cellules photovoltaïques.

**Figure II.1.** Schéma représentatif des étapes de la synthèse des QDs AIS en phase aqueuse.

**Figure II.2.** Schéma de synthèse des QDs AIZS.

**Figure II.3.** Effet de concentration de  $Na_2S$  injectée.

**Figure II.4.** Spectres (a) d'absorption et (b) d'émission de fluorescence des QDs AIS en faisant varier le pH du milieu réactionnel.

**Figure II.5.** Structures des ligands utilisés.

**Figure II.6.** Spectres d'émission PL des QD AIS lors de la variation du rapport Ag/In de 1/60 à 1/1. Tous les spectres ont été enregistrés après 30 min de croissance du cœur.

**Figure II.7.** (a) Spectres d'émission de PL des QDs AIS préparés avec le rapport Ag/In de 1/5 lors de la variation de la concentration du ligand 3-MPA et (b) spectres d'émission de PL des QDs AIS préparés en utilisant des rapports Ag/In de 1/60, 1/15 et 1/5 et en utilisant une concentration en 3-MPA de 0,02 M.

**Figure II.8.** Structures des complexes **1** et **2** formées entre le 3-MPA et  $In^{3+}$  et  $Ag^+$ .

**Figure II.9.** Spectres d'absorption UV-visible des précurseurs Ag et In dans l'eau et dans la solution de 3-MPA avec une concentration 0,2 M.

**Figure II.10.** Évolutions temporelles (a) des spectres d'absorption UV-visible et (b) d'émission de PL lors de la synthèse des cœurs AIS (réaction conduite à 100 °C avec un rapport Ag/In de 1/15).

**Figure II.11.** Diffractogramme des QDs  $AgInS_2$  avec le rapport molaire Ag/In=1/5.

**Figure II.12.** (a) Photographie numérique prise sous un éclairage UV, (b) Spectres d'émission de PL et (c) Rendement quantique de PL dans l'eau des QDs AIS après précipitation sélective en fonction de la taille et de la composition.

**Figure II.13.** (a) Spectre général et spectres XPS haute résolution de (b) Ag 3d, (c) In 3d, (d) Zn 2p et (e) S 2p des QDs AIZS préparés avec un rapport Ag/In de 1/5.

**Figure II.14.** Images MET et MET-HR des QDs AIZS préparés avec des rapports Ag/In de 1/15 (a et c) et 1/5 (b et d). (a) et (b) montrent les clichés de diffraction des électrons et les distributions de taille des particules.

**Figure II.15.** Analyses EDX des QDs AIZS préparées avec les rapports Ag/In de (a) 1/5, (b) 1/3, (c) 1/2 et (d) 1/1.

**Figure II.16.** DRX des QDs AIS et AIZS (Ag/In = 1/5).

**Figure II.17.** Spectres DRX mesuré (ligne rouge) et calculé (ligne noire) des QDs AIZS. La ligne bleue correspond à la différence entre les spectres DRX mesuré et calculé.

**Figure II.18.** Diffractogrammes des QDs AIZS préparés avec des rapports Ag/In de 2/1, 1/2, 1/3, 1/5 et 1/15.

**Figure II.19.** (a) Diamètre hydrodynamique à 20°C des QDs AIZS @ MPA déterminé par DLS et (b) leur potentiel Zeta. Les mesures de DLS et Zeta (moyenne  $\pm$  s.d.) proviennent de N = 3 expériences.

**Figure II.20.** Spectres FT-IR du 3-MPA pur et des QDs AIZS préparés avec des rapports Ag/In de 1/15, 1/5, 1/3 et 1/2.

**Figure II.21.** Évolutions temporelles des spectres (a) d'absorption UV-visible et (b) d'émission de PL lors de la synthèse des QDs AIZS (rapport Ag/In de 1/5). L'encart de (a) est un agrandissement des spectres d'absorption montrant le décalage vers le rouge observé lors de la synthèse des QDs AIZS et l'encart de (b) est une photographie prise sous un éclairage UV des QDs AIS et AIZS.

**Figure II.22.** Spectres (a) d'absorption UV-visible et (b) d'émission PL normalisés des QDs AIZS lors de la variation du rapport Ag/In de 1/60 à 2/1.

**Figure II.23.** Détermination de la bande interdite des AIZS QDs à partir de l'extrapolation de la partie linéaire du tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$ .

**Figure II.24.** Évolution des spectres d'absorption UV-visible et d'émission de PL des QDs AIZS préparés avec des rapports Ag/In de (a, b) 1/5 et (b, d) 1/2 sous l'irradiation continue d'une

lampe Hg-Xe (intensité de 100 mW/cm<sup>2</sup>) et (e) l'évolution temporelle correspondante de l'intensité de la fluorescence.

**Figure II.25.** Courbes de déclin de PL des QDs AIZS en solution aqueuse lors de la variation du rapport Ag/In. Les courbes de déclin PL ont été mesurées au maximum des signaux d'émission PL.

**Figure II.26.** Illustration schématique du mécanisme de PL des QDs AIZS.

**Figure II.27.** (a) Spectres d'émission PL et (b) évolution de l'intensité PL des QDs AIZS lors de la variation du pH de 3 à 13.

**Figure II.28.** Spectres d'émission de PL normalisés présentant l'influence de la quantité de précurseur de Zn ajoutée lors de la synthèse des QDs AIZS (rapport Ag/In de 1/15).

**Figure II.29.** Spectres normalisés d'émission de PL montrant l'influence de la température sur la cinétique de formation des QDs AIZS préparés avec un rapport Ag/In de 1/15.

**Figure II.30.** (a) Photographie numérique prise sous éclairage UV de QDs AIZS sélectionnés en fonction de leur taille et de leur composition, (b) Spectres d'émission de PL et (c) Rendement quantique de PL dans l'eau des QDs AIZS après précipitation sélective en fonction de la taille et de la composition.

**Figure II.31.** (a) Photographie numérique prise sous un éclairage UV, (b) Spectres d'émission de PL et (c) Courbes de décroissance du PL des QDs AIZS après précipitation sélective en fonction de la taille et de la composition.

**Figure II.32.** Spectres d'émission PL à différentes longueurs d'onde d'excitation des QDs AIZS avec le rapport Ag/In = 1/5.

**Figure III.1.** Schéma du cœur ternaire AIS entourés par les coquilles ZnS/ZnS+Ni/ZnS.

**Figure III.2.** Spectres (a) d'émission de PL normalisés et (b) d'absorption UV-visible des QDs AIZS non dopés et dopés en Ni (2.5 ; 5 ; 10 ; 15%).

**Figure III.3.** Structure du complexe  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}, 2\text{NO}_3^-$ .

**Figure III.4.** Structures des complexes formés entre le 3-MPA et  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à pH 8.5.

**Figure III.5.** Spectres d'absorption UV-visible de Ni(+2) dans l'eau et dans la solution de 3-MPA 0,2 M avec et sans les autres sels métalliques.

**Figure III.6.** Spectres FT-IR du 3-MPA, du complexe Ni-3-MPA avant et après ajustement de pH avec et sans les autres sels métalliques et des QDs AIZS dopés Ni.

**Figure III.7.** Analyses ATG des QDs AIZS non dopés et dopés 10% en Ni.

**Figure III.8.** Influence de la longueur d'excitation sur les spectres d'émission des QDs Ni(2.5%):AIZS.

**Figure III.9.** Évolution des spectres (a) d'émission de PL et (b) d'absorption UV-visible des QDs Ni(2.5%):AIZS sous l'irradiation continue d'une lampe Hg-Xe (intensité de 100 mW/cm<sup>2</sup>) et (c) l'évolution temporelle de l'intensité de la fluorescence.

**Figure III.10.** Déclins de PL des QDs AIZS non dopés et dopés en Ni.

**Figure III.11.** (a) Spectre général et spectres XPS haute résolution de (b) Ag 3d, (c) In 3d, (d) S 2p, (e) Zn 2p et (f) Ni 2p des QDs dopés Ni(5%) : AIZS.

**Figure III.12.** Images MET des QDs AIZS dopés en Ni, clichés de diffraction des électrons et distributions de taille des QDs AIZS dopés Ni (a) 2.5, (b) 5, (c) 10 et (d) 15%.

**Figure III.13.** Analyses EDX des QDs AIZS (a) non dopés et (b) 2,5, (c) 5, (d) 10 (d) et (e) 15% de dopage en Ni.

**Figure III.14.** Diffractogrammes RX des QDs AIZS non dopés et dopés en Ni.

**Figure III.15.** Diamètres hydrodynamiques mesurés à 20°C des QDs AIZS non dopés et dopés à 10% en Ni.

**Figure III.16.** Spectres FT-IR des QDs AIZS dopés en nickel et non dopés.

**Figure III.17.** Courbes M (H) des QDs AIZS dopés en Ni à 10K.

**Figure III.18.** Spectres(a) d'émission de PL normalisés et (b) d'absorption UV-visible des QDs AIZS non dopés et dopés en Co (2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10%).

**Figure III.19.** Structures des complexes formés entre 3-MPA et Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O à pH= 8.5.

**Figure III.20.** Spectres d'absorption UV-visible du Cobalt dans l'eau et dans la solution de 3-MPA avec une concentration 0,2 M avec et sans les autres sels métalliques.

**Figure III.21.** Spectres FT-IR du nitrate de Co dans l'eau, dans la solution de 3-MPA avant et après ajustement de pH et en présence des autres sels métalliques et finalement des QDs AIZS dopés Co.

**Figure III.22.** Courbes ATG des QDs Co(10%):AIZS et non dopés.

**Figure III.23.** Spectres d'émission de PL des QDs Co(2.5%):AIZS en variant la longueur d'onde d'excitation.

**Figure III.24.** Évolution des spectres (a) d'émission de PL et (b) d'absorption UV-visible des QDs Co(2.5%):AIZS sous l'irradiation continue d'une lampe Hg-Xe (intensité de 100 mW/cm<sup>2</sup>) et (c) l'évolution temporelle correspondante de l'intensité de la fluorescence.

**Figure III.25.** Comparaison des déclin de PL des QDs AIZS non dopés et dopés en Co.

**Figure III.26. (a)** Spectre général et spectres XPS haute résolution de (b) Ag 3d, (c) In 3d, (d) S 2p, (e) Zn 2p et (f) Co 2p des QDs dopés Co(5%) : AIZS.

**Figure III.27.** Images MET des QDs AIZS dopés en Co et les distributions de taille des particules.

**Figure III.28.** Analyses EDX des QDs AIZS non dopés et dopés en Co.

**Figure III.29.** Diffractogrammes des QDs AIZS non dopés et dopés en Co.

**Figure III.30.** Diamètre hydrodynamique à 20°C des QDs AIZS et Co: AIZS@MPA déterminé par DLS.

**Figure III.31.** Spectres FT-IR des QDs AIZS dopés en cobalt et non dopés.

**Figure III.32.** Courbes M (H) des QDs AIZS dopés en Co à différentes températures.

**Figure III.33.** Courbes M (H) des QDs AIZS dopés en Co à 10K.

**Figure III.34.** Spectres de résonance paramagnétique électronique des QDs Co: AIZS à 20 K.

**Figure IV.1.** Schéma représentant les étapes de la dégradation photocatalytique d'un polluant.

**Figure IV.2.** Illustration schématique du mécanisme de base d'un processus photocatalytique hétérogène sous lumière solaire.

**Figure IV.3.** Schéma représentatif des étapes de la préparation des nanocomposites ZnO/AIZS.

**Figure IV.4.** Diffractogrammes des QDs AIZS, ZnO et des nanocomposites ZnO/AIZS (1%, 2%, 5% et 10%).

**Figure IV.5.** Images MET (a) des nanotiges ZnO (b) des nanocomposites de ZnO/AIZS(10%) et des images HR-MET (c) de ZnO et (d) de ZnO/AIZS(10%).

**Figure IV.6.** Cartographie élémentaire de (a) ZnO/AIZS (10%) (b) O, (c) Zn, (d) S, (e) Ag, (f) In et (g) Ag-In-S.

**Figure IV.7.** Images MEB (a) des nanotiges ZnO et (b) du matériau ZnO/AIZS (10%).

**Figure IV.8.** Spectres (a) d'absorption UV-visible et (b) de réflectance diffuse de ZnO, AIZS et des matériaux ZnO/AIZS (1%, 2%, 5% et 10%).

**Figure IV.9.** Détermination de la bande interdite des QDs AIZS, ZnO et des nanocomposites ZnO/AIZS (1%, 2%, 5% et 10%) à partir de l'extrapolation de la partie linéaire du tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$ .

**Figure IV.10.** (a) formules développées de l'Orange II sous ses formes azoïque et hydrazone (b) spectre d'absorption UV-Vis de l'Orange II dans l'eau.

**Figure IV.11.** Détermination de la bande interdite des QDs AIZS et ZnO à partir de l'extrapolation de la partie linéaire du tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$ .

**Figure IV.12.** Structures de bande de ZnO et des QDS AIZS.

**Figure IV.13.** Variation des spectres UV-Visible de l'orange II en lumière visible en présence de (a) ZnO pur calciné et (b) AIZS pur calciné.

**Figure IV.14.** (a) Evolution des spectres UV-Visible de l'Orange II lors de sa dégradation par le photocatalyseur ZnO/AIZS(10%), (b) Photographie du suivi de la dégradation de la solution d'Orange II.

**Figure IV.15.** Influence du pourcentage massique de QDs AIZS par rapport à ZnO sur la cinétique de dégradation de l'Orange II.

**Figure IV.16.** Détermination des constantes di vitesse selon les droites linéaires de  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps.

**Figure IV.17.** (a) Réponse du photocourant transitoire et (b) spectres EIS des QDs ZnO et des nanocomposites ZnO/AIZS (1%, 2%, 5% et 10%).

**Figure IV.18.** Recyclage du photocatalyseur ZnO/AIZS (10%).

**Figure IV.19.** (a) Comparaison des spectres DRX du photocatalyseur ZnO/AIZS avant et après le recyclage et (b) l'image MEB du photocatalyseur après huit cycles.

**Figure IV.20.** Influence des piègeurs  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{O}_2^\bullet$ ,  $^1\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , des électrons et de trous sur l'activité photocatalytique du composite ZnO/AIZS (10%).

**Figure IV.21.** Illustration schématique du mécanisme des réactions au cours de la photocatalyse.

## *Liste des Tableaux*

**Tableau II.1.** Compositions théoriques et réelles des QD AIZS déterminées par les analyses EDX et XPS.

**Tableau II.2.** Durées de vie et fitting des résultats de déclin de fluorescence des QDs AIZS préparés avec différents rapports Ag/In.

**Tableau II.3.** Durée de vie de PL et ajustements pour les échantillons 1 à 7 provenant de la sélection de taille des QDs AIZS.

**Tableau III.1.** Rendements quantiques de fluorescence des QDs Ni: AIZS.

**Tableau III.2.** Durées de vie de PL des QDs AIZS non dopés et dopés en Ni.

**Tableau III.3.** Rendements quantiques de fluorescence des QDs AIZS dopé en Co.

**Tableau III.4.** Durée de vie de PL des QDs AIZS non dopés et dopés en Co.

**Tableau III.5.** Compositions théoriques et réelles de la concentration du dopant des QDs dopés en Co déterminées par l'analyse EDX.

**Tableau IV.1.** Energies de gap des QDs AIZS, ZnO et des nanocomposites ZnO/AIZS (1%, 2%, 5% et 10%).

**Tableau IV.2.** Constantes de vitesse apparentes de dégradation de l'Orange II.



## *Nouveaux procédés de synthèse en milieu aqueux de quantum dots ternaires $\text{AgInS}_2$ (AIS) et quaternaires $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ (AIZS). Dopage de ces nanocristaux par $\text{Ni}^{2+}$ ou $\text{Co}^{2+}$ . Application à la photocatalyse hétérogène.*

### **Résumé**

Les quantum dots (QDs) ont un fort potentiel pour la détection biologique, le photovoltaïque et la catalyse en raison de leurs propriétés photophysiques uniques. Les semiconducteurs les plus étudiés contiennent des métaux lourds comme le cadmium et le plomb et leurs domaines d'applications sont très limités. Dans le cadre de cette thèse, nous avons développé de nouveaux procédés de synthèse en milieu aqueux des QDs ternaires  $\text{AgInS}_2$  et quaternaires  $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$  et avons étudié leur dopage par les cations  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  afin de préparer des nanocristaux dotés de propriétés fluorescentes et magnétiques. Nous avons tout d'abord optimisé la synthèse des QDs AIZS en milieu aqueux en utilisant le 3-MPA comme ligand et avons produit des nanocristaux avec un rendement quantique de fluorescence de 65%. Puis, le dopage de ces nanocristaux par les cations  $\text{Ni}^{(2)}$  et  $\text{Co}^{(2)}$  a été étudié. Une chute du rendement quantique de fluorescence est observée après le dopage. Les meilleures propriétés magnétiques ont été observées à basse température (10 K) et les valeurs d'aimantation augmentent avec la concentration en dopant. Les QDs AIZS ont été associés aux nanotiges ZnO par hétérojonction pour former un bon photocatalyseur ZnO/AIZS(10%) qui dégrade 98% de l'Orange II en visible dans 90min sous intensité  $40\text{W}/\text{cm}^2$ . Ce matériau est recyclable, vu que son activité photocatalytique ne baisse que légèrement après 8 cycles (91% de photodégradation).

**Mots-clés :** quantum dots,  $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ , dopage, propriétés optiques, ZnO/AIZS, photocatalyse.

### **Abstract**

Quantum dots (QDs) have high potential for biological detection, photovoltaics and catalysis due to their unique photophysical properties. The most studied semiconductors contain heavy metals such as cadmium and lead and their fields of application are very limited. As part of this thesis, we developed new aqueous synthesis processes for ternary QDs  $\text{AgInS}_2$  and quaternary  $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$  and studied their doping by the  $\text{Ni}^{(2)}$  and  $\text{Co}^{(2)}$  cations to prepare nanocrystals with fluorescent and magnetic properties. We first optimized the synthesis of AIZS QDs in aqueous media using 3-MPA as ligand and produced nanocrystals with a fluorescence quantum yield of 65%. Then, the doping of these nanocrystals by cations  $\text{Ni}^{(2)}$  and  $\text{Co}^{(2)}$  was studied. A drop in quantum fluorescence efficiency is observed after doping. The best magnetic properties were observed at low temperature (10 K) and the magnetization values increase with the dopant concentration. The AIZS QDs have been associated with the ZnO nanorods by heterojunction to form a good photocatalyst ZnO/AIZS(10%) which degrades 98% of the Orange II in visible during 90 min under intensity  $40\text{ W}/\text{cm}^2$ . This material can be reused, its photocatalytic activity only slightly decreases after 8 cycles (91% photodegradation).

**Keywords:** quantum dots,  $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ , doping, optical properties, ZnO/AIZS, photocatalysis.