



HAL
open science

Colloidal synthesis and study of the optical and structural properties of doped ternary nanocrystals ZnSeS

Salima Mabrouk

► **To cite this version:**

Salima Mabrouk. Colloidal synthesis and study of the optical and structural properties of doped ternary nanocrystals ZnSeS. Chemical and Process Engineering. Université de Lorraine; Université de Monastir (Tunisie), 2022. English. NNT : 2022LORR0169 . tel-04095255

HAL Id: tel-04095255

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-04095255>

Submitted on 11 May 2023

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

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



**UNIVERSITÉ
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES
UNIVERSITAIRES**

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 bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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



Thèse de doctorat

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE
ET DE L'UNIVERSITE DE MONASTIR

Mention :

« Génie des Procédés, des Produits et des Molécules » et « Sciences Physique »

Par

Salima MABROUK

**Synthèse par voie colloïdale et étude des propriétés
optiques et structurales de nanocristaux ternaires ZnSeS
dopés**

Le 22 Novembre 2022

Membres du jury :

Directeur de thèse :	Mr. Raphaël SCHNEIDER	Professeur, Université de Lorraine, Nancy
Co-directeur de thèse :	Mr. Rafik BEN CHAABANE	Professeur, Université de Monastir, Monastir
Président de jury :	Mr. Hervé RINNERT	Professeur, Université de Lorraine, Nancy
Rapporteurs :	Mr. Fabien DELPECH	Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse
	Mr Mounir BEN ALI	Professeur, Université de Sousse, Sousse
Examineurs :	Mme. Rym BEJAR MLIKA	Professeure, Université de Monastir, Monastir
	Mr. Hervé RINNERT	Professeur, Université de Lorraine, Nancy

Résumé:

Depuis quelques années, les QDs ternaires ont connu un développement exponentiel grâce à leurs intéressantes propriétés, notamment, leur photoluminescence qui peut non seulement être contrôlée par leur taille mais également par leur composition. Dans le cadre de cette thèse, nous avons développé une nouvelle méthode de synthèse en milieu aqueux de QDs ternaires $ZnSe_{(1-x)}S_x$ dopés et nous avons étudié l'effet de la variation du dopant (Mn^{2+} , Cu^{2+} ou Cu^{2+}/Al^{3+}) ainsi que sa localisation (dans le cœur ou dans la coquille) sur leurs propriétés optiques et structurales. Nous avons tout d'abord commencé par la synthèse des QDs ternaire cœur $ZnSe_{0,5}S_{0,5}:Mn$ et cœur/coquille $ZnSe_{0,5}S_{0,5}:Mn/ZnS$ en utilisant le 2-MPA comme ligand et nous avons produit des nanocristaux ayant des rendements quantiques de 22 et 41% respectivement. Ces QDs ont montré une excellente photostabilité sous irradiation UV et ils ont été facilement transférés en phase organique à l'aide du ligand hydrophobe l'octanethiol, sans altération de leurs propriétés optiques, démontrant la possibilité de leur application en milieu organique. Ensuite, des QDs cœur/(3) coquilles $ZnSe_{0,5}S_{0,5}/ZnS:Cu/ZnS/ZnS$, dont la première coquille est dopée avec des ions Cu^{2+} , ont également été préparés en phase aqueuse en utilisant le 3-MPA comme ligand et ont montré une excellente (photo)stabilité en présence d'air et d'oxygène. Après, des QDs cœur/(4)coquilles co-dopées, $ZnSe_{0,5}S_{0,5}/ZnS:Cu/ZnS:Al/ZnS/ZnS$ dont une coquille dopée avec Cu^{2+} et une deuxième coquille est dopée avec Al^{3+} ont été préparés de la même méthodes que les QDs précédents en utilisant également le 3-MPA comme ligand et l'effet du co-dopage a été manifesté par l'amélioration des propriétés optiques ainsi que du rendement quantique (jusqu'à 32%) des QDs dopés Cu. Enfin, des QDs cœur/(2) coquilles $ZnSe_{0,5}S_{0,5}/ZnS:Cu/ZnS$ dont une coquille est dopée avec des ions Cu^{2+} ayant un RQ de 20%, ont été utilisés comme une sonde photoluminescente pour la détection des ions Pb^{2+} dans différents types d'eau (ultra pure, minérale et du lac) et une extinction sélective de l'émission de PL en présence de ces ions a été observée.

Mots clés : quantum dots ternaires, $ZnSe_{(1-x)}S_x$, dopage, localisation du dopant, propriétés optoélectroniques, (photo)stabilité, transfert de phase, capteurs.

Abstract:

For few years, ternary QDs have known an exponential development thanks to their interesting properties, in particular, their photoluminescence which can not only be controlled by their size but also by their composition. As part of this thesis, we have developed a new method for the synthesis in aqueous medium of doped $\text{ZnSe}_{(1-x)}\text{S}_x$ ternary QDs and we have examined the effect of the variation of the dopant (Mn^{2+} , Cu^{2+} and $\text{Cu}^{2+}/\text{Al}^{3+}$) as well as its location (in the core or in the shell) on their optical and structural properties. We first started with the synthesis of $\text{Mn}:\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ core and $\text{Mn}:\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{ZnS}$ core/shell ternary QDs using 2-MPA as a ligand and we produced nanocrystals with quantum yields (QY) of 22 and 41% respectively. These QDs showed excellent photostability under UV irradiation and they were successfully transferred to the organic phase using the hydrophobic ligand octanethiol, without altering their optical properties, demonstrating the possibility of their application in an organic medium. Then, $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}/\text{ZnS}$ core/(3)shells QDs, whose first shell is doped with Cu^{2+} ions, were also prepared in aqueous phase using 3-MPA as ligand and showed an excellent (photo)stability in presence of air and oxygen. Afterwards, co-doped core/(4)shells QDs, $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}/\text{ZnS}$ with one shell doped with Cu^{2+} and a second shell doped with Al^{3+} were prepared using the same methods as the previous QDs, using as well 3-MPA as a ligand and the co-doping effect was shown by the improvement of optical properties and quantum yield (up to 32%) of Cu-doped QDs. Finally, $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ core/(2)shells QDs with one shell doped with Cu^{2+} ions, having a QY of 20%, were used as a photoluminescent probe for the detection of Pb^{2+} ions in different type of Water (ultra-pure, mineral and lake) and a selective quenching of the PL emission in the presence of these ions was observed.

Keywords : ternary quantum dots, $\text{ZnSe}_{(1-x)}\text{S}_x$, doping, dopant location, optoelectronic properties, (photo)stability, phase transfer, sensors.

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier Mr Laurent Falk, directeur du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) à Nancy et Mr Mustapha MAJDOUB, directeur du Laboratoire Interfaces et Matériaux Avancés (LIMA) à Monastir de m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires.

Je tiens particulièrement à témoigner ma profonde reconnaissance envers mes deux directeurs de thèse : Mr Raphaël Schneider et Mr Rafik BEN CHAABANE.

Je tiens particulièrement à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse Mr Raphaël Schneider, pour m'avoir donné l'opportunité de rejoindre son équipe et travailler sur un sujet attractif ayant donné le fruit de trois articles et qui m'a permis d'acquérir de nouvelles connaissances scientifiques et développer mes compétences. Je le remercie pour l'accueil chaleureux au sein de son équipe ainsi que pour sa grande disponibilité, ses conseils avisés et ses idées pertinentes qui m'ont aidé à résoudre les problèmes rencontrés durant ces trois années de thèse. Je remercie aussi Mr Rafik ben CHAABANE, pour avoir co-encadré ce travail de thèse. Je vous témoigne en cette occasion ma gratitude pour votre support qui a permis le bon déroulement de cette thèse.

J'exprime toute ma gratitude à tous les deux de m'avoir toujours guidé pendant ce travail de recherche. Votre encadrement, m'a fait progresser tous les jours, tant professionnellement qu'humainement, et me restera plus qu'un excellent souvenir. Pour toutes ces raisons et bien d'autres encore, Merci !

Un très grand merci à Monsieur Fabien DELPECH, Professeur à l'Université Paul Sabatier (Toulouse 3) et Monsieur Mounir BEN ALI, Professeur à l'Institut Supérieur des Sciences Appliquées et de Technologie de Sousse (ISSAT) en Tunisie, qui ont accepté de rapporter et d'évaluer ma thèse.

J'adresse également mes sincères remerciements à Madame Rym BEJAR MLIKA, Professeure à la Faculté des Sciences de Monastir (TUNISIE) et Monsieur Hervé RINNERT, Professeur à l'université de Lorraine, qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner mon travail.

Je ne peux bien évidemment pas oublier tous les membres de notre équipe, Marwa, Perizat, Rabeb, Hatem, Bilel, Sarra et Ismahane, pour les beaux moments qu'on a passés ensemble, leur support moral et leur compagnie. Je me sens très chanceuse de vous avoir tous rencontré. Vous allez me faire garder de beaux souvenirs.

Mes plus profonds remerciements vont à mes parents, mes sœurs et frère, mon oncle Mohammed ainsi qu'à mes beaux-parents. Vous venez à la fin des remerciements, mais votre place est certainement au sommet. Sans vous je n'aurais jamais accomplis ce que j'ai pu accomplir et ne serais devenue ce que je suis aujourd'hui. Je vous remercie énormément pour toute l'aide que vous m'avez apporté et le support moral, sans la moindre hésitation, quand j'en avait besoin. J'espère que vous puissiez trouver dans la réalisation de cette thèse l'aboutissement de tous les efforts que vous avez fait tout au long de mon « long » cursus universitaire.

Je remercie tout particulièrement Amine, mon mari, pour son soutien infaillible et ses encouragements durant ces trois années de thèse. Je te remercie de m'avoir toujours écouté te raconter mes problèmes et de me remonter le moral à chaque fois que je commence à perdre le courage ou baisser les bras.

Merci à tous !

Salima

Sommaire

Résumé:	2
Abstract:	3
Remerciements	5
Sommaire	8
Liste des abréviations	13
Introduction générale	16
Chapitre I. Etude bibliographique sur les nanocristaux semiconducteurs (QDs) et les nanocristaux semiconducteurs dopés	22
Introduction	24
I.1. Généralités sur les nanocristaux semiconducteurs (QDs)	24
I.1.1. Définition des nanocristaux semi-conducteurs	24
I.1.2. Propriétés des nanocristaux semi-conducteurs.....	25
I.1.2.1. Propriétés électroniques des nanocristaux.....	25
I.1.2.2. Propriétés optiques des NCs.....	30
I.1.2.3. Propriétés structurales des NCs.....	33
I.1.3. Synthèse des nanocristaux semiconducteurs.....	34
I.1.3.1. Synthèse en milieu organique	34
I.1.3.2. Synthèse en milieu aqueux.....	34
I.1.3.3. Introduction d'une coquille à la surface du cœur	37
I.1.3.4. Méthode de transfert de phase en milieux organique.....	39
I.1.4. Dopage des nanocristaux semiconducteurs.....	39
I.1.4.1. Synthèse des nanocristaux dopés	40
I.1.4.2. Propriétés luminescentes des nanocristaux dopés	42
I.2. Généralités sur les QDs alliage	48
I.2.1. Caractéristiques des QDs alliage ternaires	49
I.2.2. Cas des QDs ternaires II-VI : ZnSeS	49
I.2.2.1. Propriétés optiques des QDs ZnSeS.....	50
I.2.2.2. Propriétés structurales des QDs ZnSeS.....	51
I.2.2.3. Dopage des QDs ZnSeS	52
I.2.2.4. Synthèse des QDs ZnSeS	53
I.3. Domaines d'applications des QDs ternaires ZnSeS	57
Conclusion	58
I.4. Références	59

<i>Chapitre II: Aqueous synthesis of highly luminescent ternary alloyed Mn-doped ZnSeS quantum dots capped with 2-mercaptopropionic acid</i>	68
<i>Introduction</i>	70
<i>Abstract</i>	71
<i>II. 1. Introduction</i>	72
<i>II. 2. Experimental section</i>	73
II.2.1. Materials	73
II.2.2. Synthesis of Mn-doped ZnSe _{0.5} S _{0.5} cores.....	73
II.2.3. Overcoating Mn-doped ZnSe _{0.5} S _{0.5} cores with a ZnS shell.....	74
II.2.4. Photostability experiments.....	74
II.2.5. Phase transfer.....	75
II.2.6. Characterization	75
<i>II.3. Results and discussion</i>	76
II.3.1. Synthesis and optical properties of Mn-doped ZnSe _{0.5} S _{0.5} @2-MPA QDs.....	76
II.3.2. Optical properties of core/shell Mn:ZnSe _{0.5} S _{0.5} /ZnS QDs	83
II.3.3. Structural properties of Mn:ZnSe _{0.5} S _{0.5} and core/shell Mn:ZnSe _{0.5} S _{0.5} /ZnS QDs.....	85
II.3.3.1. EPR measurements	85
II.3.3.2. XRD measurements	86
II.3.3.3. TEM and HR-TEM measurements	87
II.3.3.4. XPS measurements	88
II.3.4. Stability of Mn:ZnSe _{0.5} S _{0.5} /ZnS QDs.....	91
II.3.4.1. Influence of pH	91
II.3.4.2. Photostability	92
II.3.4.3. DLS measurements	94
II.3.4.4. Colloidal stability of QDs	94
II.3.4.5. Coating of QDs with additional ligands.....	95
II.3.5. Phase Transfer	98
<i>II. 4. Conclusion</i>	100
<i>II. 5. Supporting information</i>	101
<i>II. 6. References</i>	102
<i>Chapitre III: Highly Luminescent and Photostable Core/shell/shell ZnSeS/Cu:ZnS/ZnS Quantum Dots Prepared via a Mild Aqueous Route</i>	108
<i>Introduction</i>	109
<i>Abstract</i>	110
<i>III.1. Introduction</i>	111

<i>III.2. Materials and methods</i>	112
III.2.1. Materials.....	112
III.2.2. Experimental section.....	112
III.2.3. Characterization.....	113
<i>III.3. Results and discussion</i>	114
III.3.1. Synthesis and optical properties of ZnSe _{0.5} S _{0.5} /Cu:ZnS/ZnS QDs.....	114
III.3.2. Structure characterizations of ZnSe _{0.5} S _{0.5} /Cu:ZnS/ZnS QDs.....	121
III.3.2.1. ICP-OES results.....	121
III.3.2.2. TEM and HR-TEM results.....	121
III.3.2.3. XRD results.....	122
III.3.2.4. XPS results.....	123
III.3.2.5. ESR results.....	124
III.3.2.6. TGA results.....	125
III.3.2.7. FT-IR results.....	126
III.3.2.8. DLS results.....	126
III.3.3. Photostability of ZnSe _{0.5} S _{0.5} /Cu:ZnS/ZnS QDs.....	127
<i>III.4. Conclusion</i>	130
<i>III.5. References</i>	131
<i>Chapitre IV: Aqueous phase synthesis of ternary alloy core/ Co-doped shell QDs: ZnSeS/Cu:ZnS/Al:ZnS/ZnS/ZnS</i>	135
<i>IV.1. Introduction</i>	136
<i>IV. 2. Experimental section</i>	138
IV. 2.1. Materials.....	138
IV. 2.2. Synthesis of core/(co-doped) shell ZnSe _{0.5} S _{0.5} /Cu:ZnS/Al:ZnS/ZnS QDs:.....	138
IV. 2.3. Photostability experiments.....	139
IV. 2.4. Characterization.....	139
<i>IV. 3. Results and discussion</i>	140
IV.3.1. Synthesis and optical properties of ZnSe _{0.5} S _{0.5} /Cu:ZnS/Al:ZnS/ZnS QDs.....	140
IV. 3.2. Structural properties of ZnSe _{0.5} S _{0.5} /Cu:ZnS/Al:ZnS/ZnS QDs.....	144
IV.3.2.1. FT-IR results.....	144
IV.3.2.2. XRD results.....	144
IV.3.2.3. TEM and HR-TEM results.....	145
IV.3.2.4. XPS measurements.....	146
IV.3.2.5. EDX measurements.....	150
IV. 3.3. Stability of ZnSe _{0.5} S _{0.5} /Cu:ZnS/Al:ZnS/ZnS@3-MPA QDs.....	150

IV. 3.3.1. Photostability.....	150
IV. 3.3.2. DLS measurement.....	153
IV. 3.3.3. TGA measurements.....	154
<i>IV.4. Conclusion.....</i>	<i>155</i>
<i>IV. 5. References.....</i>	<i>157</i>
<i>Chapitre V. Aqueous synthesis of core/shell/shell ZnSeS/Cu:ZnS/ZnS QDs and their use as a probe for the selective photoluminescent detection of Pb²⁺ in water.....</i>	<i>160</i>
<i>Introduction.....</i>	<i>161</i>
<i>Abstract</i>	<i>162</i>
<i>V.1. Introduction</i>	<i>163</i>
<i>V.2. Experimental section.....</i>	<i>164</i>
V.2.1. Materials	164
V.2.2. Synthesis of core/shell/shell ZnSe _{0.5} S _{0.5} /Cu:ZnS/ZnS QDs.....	165
V.2.3. Photostability experiments	165
V.2.4. Preparation of metal salts, biomolecules and QDs stock solutions	166
V.2.5. PL response of ZnSe _{0.5} S _{0.5} /Cu:ZnS/ZnS QDs towards metal cations.....	166
V.2.6. Spectrofluorometric detection of Pb ²⁺ ions using ZnSe _{0.5} S _{0.5} /Cu:ZnS/ZnS QDs	166
V.2.7. Influence of biomolecules on the Pb ²⁺ detection	166
V.2.8. Analysis of real water samples	166
V.2.9. Characterization.....	167
<i>V. 3. Results and discussion</i>	<i>167</i>
V.3.1. QDs synthesis and optical properties.....	167
V.3.2. Photostability	169
V.3.3. QDs structure and morphology.....	170
V.3.3.1. TEM and HR-TEM results	170
V.3.3.2. XRD results	171
V.3.3.3. DLS results	173
V.3.3.4. FT-IR results.....	174
V.3.3.5. XPS results	174
V.3.4. Pb ²⁺ detection in water and real samples	176
V.3.4.1. the influence of the QD structure	176
V.3.4.2. The influence of the pH.....	176
V.3.4.3. the influence of the incubation time	177
V.3.4.4. Quantitative detection of Pb ²⁺	178
V.3.5. Quenching mechanism	184

<i>V.4. Conclusion</i>	<i>189</i>
<i>V.5. References</i>	<i>190</i>
<i>Conclusion générale & Perspectives</i>	<i>199</i>
<i>Annexe : Techniques de caractérisation</i>	<i>204</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>208</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>215</i>

Liste des abréviations

3-MPA ou MPA	Acide 3-mercaptopropionique
2-MPA	Acide thiolactique ou acide 2-mercaptopropionique
A-Asp	Aspartic Acid
BC	Bande de conduction
BBS	Borate buffered saline
BV	Bande de valence
Cu_i	Cu interstitiel
DAP	Donnor acceptor pair
DDT	Dodecanethiol
DLS	Dynamic Light Scattering
DMAT	2-dimethylaminoethanethiol hydrochloride
DNA	DeoxyriboNucleic Acid
DRX	Diffraction des rayons X
e⁻	Electron
Eg	Energie de gap
EPR	Electron paramagnetic resonance
Fe	Fer
FT-IR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
Gly	Glycine
GSH	L-glutathione
HDA	Hexadécylamine
HR-TEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer
k	Kelvin
L-Cys	L-Cysteine
LDs	Diodes Lasers
LED	Diode électroluminescentes
L-His	L-Histidine
LOD	Limit Of Detection

ML	Monolayer
MSA	Acide mercaptosuccinique
NAC	N-acétyl-L-cystéine
NCs	Nanocristaux
OA	Oléylamine
ODE	Octadécène
PDI	Polydispersity Index
PL	Photoluminescence
QDs	Quantum Dots
QY	Quantum yield
r_B	Rayon de Bohr
RQ	Rendement quantique
SAED	Selected Area Electron Diffraction
t⁺	Trou
TEM	Transmission Electron Microscopy
TG	Acide thioglycolique
TGA	Thermogravimetric Analysis
TOPO	Oxyde de tri-n-octylphosphine
TOP	Tri-n-octylphosphine
TR-PL	Time Resolved Photo-Luminescence
UV	Ultraviolet
V_s	Lacune de soufre
V_{se}	Lacune de sélénium
V_{Zn}	Lacune de zinc
W	Wurtzite
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-ray diffraction
ZB	Zinc Blende
ZnSe_(1-x)S_x:Mn	ZnSe _(1-x) S _x dopé avec Mn
ZnS:Cu	ZnS dopé par Cu
ZnS:Al	ZnS dopé par Al

Introduction générale

La nanotechnologie, aussi appelée nanoscience, est basée sur l'étude des méthodes de synthèse, des propriétés, et des applications des différents matériaux de dimensions nanométriques. Cette thématique a acquis un fort intérêt dans des nombreux domaines comme l'électronique, la photocatalyse, la biologie ou la médecine et est considérée comme étant à l'origine d'une quatrième révolution industrielle.

Au cours de ces vingt dernières années, les nanoparticules semiconductrices fluorescentes, appelées quantum dots (QDs), ont suscité un fort intérêt en raison de leurs propriétés structurales, optiques et électroniques exceptionnelles qui sont fonction de leur rapport surface sur volume, de leur taille et du phénomène dit « confinement quantique ». Ces propriétés ont fait de QDs une nouvelle classe de nanosondes fluorescentes qui diffèrent profondément, en termes de performance, des matériaux massifs correspondants ainsi que des colorants organiques classiques. Les QDs se caractérisent par des spectres d'émission étroits, une bande d'absorption continue, une stabilité chimique et une forte résistance au photoblanchiment. En plus de leurs propriétés fondamentales très intéressantes, ces nanoparticules ont un fort potentiel en termes d'applications technologiques. Elles sont susceptibles de donner naissance à une nouvelle génération de dispositifs électroniques, optoélectroniques et biologiques, avec un fort impact dans une multitude de secteurs dont l'éclairage, les capteurs, les lasers, le photovoltaïque, les biomarqueurs ou encore l'imagerie médicale.

De nombreuses recherches ont été investies dans l'étude et le développement de nanocristaux binaires du groupe II-VI, notamment les QDs à base de cadmium (CdSe, CdS, CdTe). Ces QDs se caractérisent par une émission de fluorescence modulable par le contrôle de la largeur de leur bande interdite (énergie de gap) et de leur taille, ce qui permet de couvrir une large gamme spectrale dans le visible. Malgré ces excellentes propriétés optiques, ces nanomatériaux connaissent de nombreuses limitations parmi lesquelles nous pouvons citer (i) la toxicité du cadmium et (ii) leur émission à de courtes longueurs d'ondes (bleu et UV) nécessite des nanocristaux de très petite taille afin d'induire un fort confinement quantique, ce qui conduit à des QDs instables et de mauvaise qualité optique.

Afin de contourner ces inconvénients, de nombreuses recherches ont été investies dans l'étude et le développement d'une nouvelle génération de nanocristaux colloïdaux semi-conducteurs, de type alliage. Ce type de QDs peut être obtenu en utilisant généralement des compositions ternaires ou quaternaires et permet d'offrir une meilleure flexibilité pour la modulation de la bande interdite via le contrôle de leur composition sans devoir modifier la taille. Cette approche alternative permet d'ajuster la bande interdite, d'obtenir différentes couleurs d'émission et

d'éviter les problèmes associés à l'utilisation de particules de tailles extrêmement petites qui sont de mauvaise qualité.

Ces dernières années, les QDs ternaires du groupe II-VI ont connu un développement exponentiel car leurs propriétés électroniques et optiques peuvent non seulement être contrôlées par leur taille mais également par leur composition (ou leur fraction molaire en métal). L'étude de ces QDs a été exploitée par plusieurs groupes pour produire différentes compositions du même type de QDs. Les QDs ternaires du groupe II-VI les plus populaires sont les QDs CdZnTe, CdZnS et CdZnSe car ils ont une bande interdite réglable ainsi que des rendements quantiques de fluorescence très compétitifs par rapport aux QDs binaires CdTe, CdS et CdSe. Malgré ces avantages, la forte toxicité liée au Cd reste un inconvénient majeur qui limite leurs domaines d'applications. Le développement de nanomatériaux respectueux de l'environnement et dotés de propriétés optiques est fondamental pour répondre aux exigences de différentes applications.

Nos travaux ont été focalisés sur les QDs ternaires $\text{ZnSe}_{(1-x)}\text{S}_x$ émetteurs d'une lumière bleue et qui se caractérisent par des propriétés optiques, des rendements quantiques, une stabilité chimique ainsi qu'une photostabilité bien meilleurs que ceux des QDs binaires ZnSe et ZnS. Le dopage de ces QDs par des cations de métaux de transition comme Mn^{2+} ou Cu^{2+} leur permet d'acquérir de nouvelles propriétés ainsi que de nouvelles fonctionnalités par modulation des propriétés électroniques et optiques permettant leur intégration dans de nouvelles applications (magnétisme, dispositifs électroluminescents, capteurs, lasers, sondes pour l'imagerie de fluorescence, etc). Par exemple, pour conférer des propriétés magnétiques aux QDs, un dopage avec des ions paramagnétiques comme le manganèse (Mn) est souvent utilisé. Le dopage par des ions Mn^{2+} génère une émission orange à environ 590 nm provenant de la transition $^4\text{T}_1 \rightarrow ^6\text{A}_1$ de l'ion Mn^{2+} . L'émission liée au dopant Mn est une émission forte et stable mais qui s'étale sur une très courte gamme spectrale (de 580 vers 600 nm) indépendamment de la forme, de la taille et de la nature des QDs hôtes. Dans le cas du dopant Cu, l'émission est liée à une transition de la bande de conduction (BC) des QDs hôtes vers le niveau T_2 du Cu qui varie selon le matériau. Contrairement au dopage avec Mn^{2+} , le dopage avec Cu^{2+} est caractérisé par une émission plus complexe qui dépend de la méthode de synthèse des QDs, de la nature du matériau hôte ainsi que de la concentration en dopant et ce dopage permet de couvrir une large gamme spectrale d'émission allant du bleu jusqu'au rouge.

Généralement, les QDs dopés offrent des avantages majeurs par rapport aux QDs non dopés, parmi lesquels nous pouvons citer le décalage de Stokes fort qui permet d'éviter l'auto-

absorption et/ou le transfert d'énergie, des durées de vie de photoluminescence longues, une gamme spectrale d'émission plus large et une stabilité chimique et thermique améliorée.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons développé une nouvelle méthode de synthèse des QDs ternaires $\text{ZnSe}_{(1-x)}\text{S}_x$ dopés. L'impact du dopage de ces QDs sur leurs propriétés optiques et structurales a été étudié. Par la suite, la variation du dopant (Mn^{2+} , Cu^{2+}) ainsi que sa localisation (dans le cœur ou dans la coquille) ont également été étudiés. L'effet du co-dopage de la coquille ZnS avec des ions Al^{3+} , des QDs cœur/coquille $\text{ZnSe}_{(1-x)}\text{S}_x/\text{ZnS}:\text{Cu}/\text{ZnS}$ initialement dopée avec des ions Cu^{2+} , a été également évalué. Enfin, l'utilisation des QDs cœur/coquille $\text{ZnSe}_{(1-x)}\text{S}_x/\text{ZnS}:\text{Cu}/\text{ZnS}$ pour la détection des ions toxiques Pb^{2+} dans des milieux aqueux a également été réalisée.

La thèse est composée de cinq chapitres :

- **Le Chapitre 1** est une étude bibliographique qui comprend une description de la structure des QDs, leurs méthodes de synthèse, leurs propriétés ainsi que leur dopage. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux QDs ternaires du groupe II-VI en présentant leurs propriétés, leurs méthodes de synthèse ainsi que leur dopage pour mettre en évidence l'avantage de ce type de QDs par rapport aux nanocristaux binaires ZnS et ZnSe.
- **Le Chapitre 2** représente les résultats de l'article « [Aqueous synthesis of highly luminescent ternary alloyed Mn-doped ZnSeS quantum dots capped with 2-mercaptopropionic acid](#) », publié dans le journal Alloys and Compounds en 2021 : [S. Mabrouk, H. Rinnert, L. Balan, S. Blanchard, J. Jasniewski, G. Medjahdi, R. Ben Chaabane, R. Schneider](#), Alloy. Comp., 2021, 858, 158315. Ce chapitre est consacré à la synthèse en milieu aqueux des QDs ternaire cœur $\text{ZnSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}\text{Mn}$ et cœur/coquille $\text{ZnSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}\text{Mn}/\text{ZnS}$ et à l'étude de leurs propriétés optiques et structurale. L'étude de la stabilité de ces QDs ainsi que leur transfert dans un milieu organique à l'aide d'un ligand hydrophobe a également été effectué.
- **Le Chapitre 3** présente les résultats de l'article « [Highly Luminescent and Photostable Core/shell/shell ZnSeS/Cu:ZnS/ZnS Quantum Dots Prepared via a Mild Aqueous Route](#) », publié dans le journal Nanomaterials en 2022 : [S. Mabrouk, H. Rinnert, L. Balan, J. Jasniewski, S. Blanchard, G. Medjahdi, R. Ben Chaabane, R. Schneider](#). Ce chapitre décrit la synthèse et la caractérisation des QDs cœur/coquille $\text{ZnSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}/\text{ZnS}:\text{Cu}/\text{ZnS}/\text{ZnS}$ avec une coquille ZnS dopée Cu. L'influence de la position du dopant (dans le cœur ou dans la coquille) ainsi que sa concentration, sur les propriétés optiques de ces QDs ont été évalués.

- **Le Chapitre 4** décrit la préparation des QDs $\text{ZnSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}/\text{ZnS}:\text{Cu}/\text{ZnS}:\text{Al}/\text{ZnS}/\text{ZnS}$ co-dopés avec des ions Al^{3+} , ainsi que l'étude de leurs propriétés optiques et structurales en mettant en évidence l'effet du co-dopage.
- **Le Chapitre 5** présente les résultats de l'article « [Aqueous synthesis of core/shell/shell \$\text{ZnSeS}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}\$ QDs and their use as a probe for the selective photoluminescent detection of \$\text{Pb}^{2+}\$ in water](#) », publié dans le journal [Photochemistry and Photobiology A: Chemistry](#), en octobre 2022 : [S. Mabrouk](#), [H. Rinnert](#), [L. Balan](#), [J. Jasniewski](#), [G. Medjahdi](#), [R. Ben Chaabane](#), [R. Schneider](#), Photochem. Photobio. A: Chem., 2022, 431, 114050. Ce chapitre rapporte tout d'abord la synthèse et les études optiques et structurales des QDs $\text{ZnSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}/\text{ZnS}:\text{Cu}/\text{ZnS}$ dans lesquels la première coquille ZnS est dopée avec des ions Cu^{2+} . Cette étude a mis en évidence que ces QDs constituaient des sondes photoluminescentes de choix pour la détection d'ions Pb^{2+} en milieu aqueux.
- Une partie **annexe** présente les différentes techniques de caractérisation utilisée dans le cadre de cette thèse.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale qui présente les principaux résultats obtenus et les perspectives de recherche sur les travaux réalisés.

Chapitre I.

Etude bibliographique sur les nanocristaux semiconducteurs (QDs) et les nanocristaux semiconducteurs dopés

Introduction

Dans ce chapitre, nous commencerons par donner un aperçu général sur les différentes propriétés des nanocristaux semiconducteurs et leurs différentes méthodes de dopage ainsi que les différents mécanismes de photoluminescence. Ensuite, nous nous focaliserons sur l'étude des nanocristaux ternaire $\text{ZnSe}_{(1-x)}\text{S}_x$, leurs propriétés optiques et structurales, leurs méthodes de synthèse, et leur dopage par différents ions métalliques. Enfin, leurs applications seront décrites. Notre objectif est de mettre en évidence l'avantage d'étudier les QDs alliage ternaires $\text{ZnSe}_{(1-x)}\text{S}_x$ dopés.

I.1. Généralités sur les nanocristaux semiconducteurs (QDs)

I.1.1. Définition des nanocristaux semi-conducteurs

Les nanocristaux (NCs) semiconducteurs, souvent appelés points quantiques (quantum dots, QDs), sont des petites particules cristallines ayant typiquement un diamètre compris entre 1 et 10 nm. Ils sont généralement constitués d'un cœur cristallin composé d'un métal (Cd, Zn, Cu, Mn, ...) associé à un chalcogénure (S, Se, Te, ...), recouvert d'une couche de molécules organiques qu'on appelle ligand ([Figure I.1](#)). Cette couche est indispensable pour assurer la stabilité des NCs sous forme des particules colloïdales et éviter leur agrégation ainsi que pour définir leur polarité. Le cœur contient une quantité dénombrable d'atomes, typiquement quelques centaines à plusieurs dizaines de milliers, avec une importante fraction d'atomes à la surface et qui augmente avec la diminution de la taille des NCs [1].

L'augmentation de la proportion des atomes à la surface des NCs, suite à la réduction de leur taille, peut donner naissance à des imperfections de surface tels que des états pièges dus aux liaisons pendantes. Ces dernières génèrent des recombinaisons non-radiatives des paires électrons-trou qui affectent les propriétés optiques des NCs, notamment leur rendement quantique (RQ) de fluorescence. Afin de contourner ces obstacles, il faudra réaliser une bonne passivation de la surface des NCs. Ceci est possible soit par un échange de ligands organiques [2] ou par la croissance d'une ou plusieurs coquilles inorganiques [3,4].

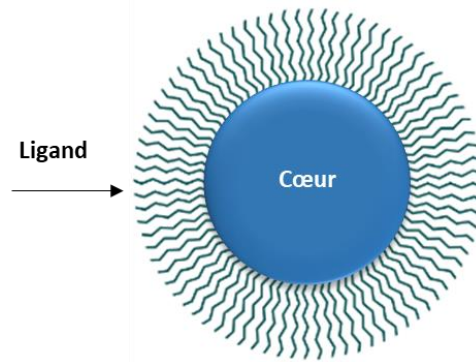


Figure I.1: Représentation schématique d'un NC recouvert d'une couche de ligand

La synthèse des QDs par voie chimique a donné naissance à une large gamme des NCs semiconducteurs ayant d'intéressantes propriétés optiques, magnétiques et chimiques dépendantes de leur taille et différentes de celles des matériaux massifs correspondants. Pour les différentes applications technologiques, le contrôle de la taille, de la forme et de la composition lors de la synthèse des NCs est très important.

Il existe de nombreux types de NCs que l'on peut classer selon leur composition. Pour les NCs binaires, les groupes II-VI, III-V ou IV-VI et leurs alliages (ternaires ou quaternaires) sont très souvent rencontrés. Les différents matériaux ainsi développés permettent d'élargir la gamme des propriétés des QDs ainsi que de réduire la toxicité qui est généralement le point faible des QDs binaires à base de Cd et Pb.

Dans cette thèse, nous nous intéresserons à l'étude des NCs de type alliage ternaire $ZnSe_{(1-x)}S_x$ du groupe II-VI, c'est-à-dire des NCs constitués d'un élément possédant deux électrons de valence (Zn) et deux chalcogénures possédant six électrons de valence (Se et S). On développera la description de cette partie par la suite dans ce chapitre.

I.1.2. Propriétés des nanocristaux semi-conducteurs

I.1.2.1. Propriétés électroniques des nanocristaux

I.1.2.1.1. Structure de bande : Semiconducteurs massifs

Contrairement aux métaux pour lesquels il y a un chevauchement entre la bande de valence (BV) et de conduction (BC) et aux isolants où ces deux bandes sont très éloignées, la structure électronique des semiconducteurs massifs est caractérisé par une BV pleine d'électrons et une BC vide séparées par une bande interdite faible de largeur E_g , appelée énergie de gap (Figure I.2). En excitant un semiconducteur par une source de lumière avec des photons d'énergie $h\nu_{exc} \geq E_g$, un électron dans la BV se déplace vers la BC en créant un trou dans la BV. L'électron et le trou créés ne peuvent pas se déplacer indépendamment à cause de l'interaction coulombienne.

Ils forment ce qu'on appelle "exciton", c'est-à-dire une paire électron-trou (e^-/t^+) caractérisée par son rayon de Bohr qui correspond à la distance moyenne entre l'électron et le trou.

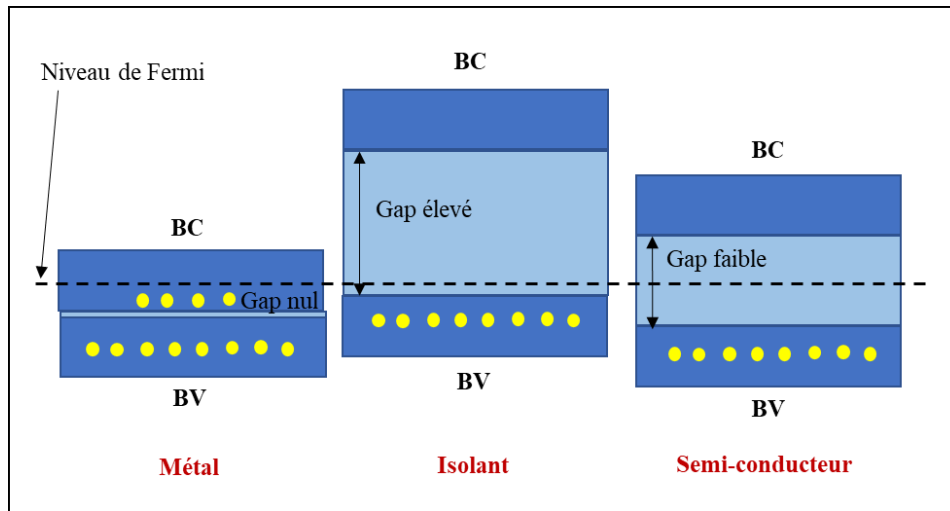


Figure I.2: Représentation schématique du gap dans les différents matériaux (métal, isolant et semiconducteur)

I.1.2.1.2. Structure de bande : NCs semiconducteurs

Le passage du matériau massif à l'échelle nanométrique conduit à une situation atypique où l'exciton est plus grand que les dimensions du cristal. Ainsi, dans les NCs, on observe une augmentation du gap et, en raison du confinement de l'exciton, un passage d'une structure en bande à une structure en niveaux discrets [5] (Figure I.3). Ce phénomène est appelé « confinement quantique ».

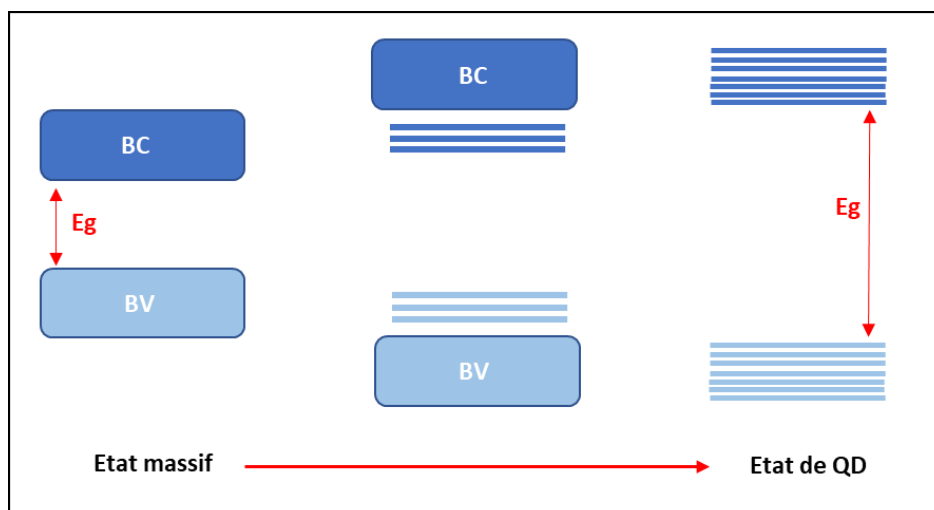


Figure I.3: Représentation schématique du passage de l'état massif à l'état de QD

I.1.2.1.3. Confinement quantique

Un simple modèle théorique a été développé par Efros en 1982 décrivant l'effet de la taille sur le confinement [6] et il est basé sur les hypothèses suivantes :

- Les particules ont une forme sphérique
- L'approximation des masses effectives
- Des bandes d'énergie paraboliques

Dans ce modèle, on peut donc considérer le NC comme une particule sphérique confinée dans une région finie en trois dimensions grâce à des murs de potentiel infinis aux bords de cette région (Figure I.4).

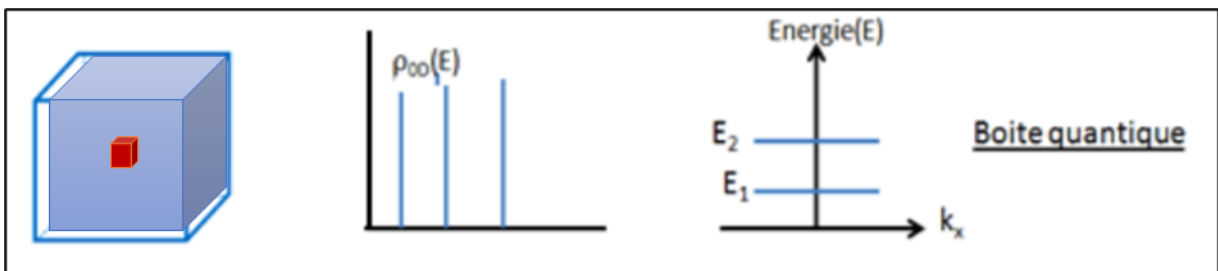


Figure I.4: Description schématique de l'effet de confinement des porteurs de charge, sur la densité d'état et la structure électronique des bandes dans une boîte quantique [7]

En 1986, Brus a proposé, en première approximation et dans l'hypothèse des nanocristaux sphériques, une équation qui relie le rayon r du nanocristal et l'énergie de gap E_g [8] :

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

Équation I.1: Equation permettant le calcul en première approximation du gap de NCs sphériques

Avec :

- E_g^{massif} est l'énergie de gap du cristal à l'état massif.
- Le deuxième terme en $1/r^2$ (r en nm) est le terme de « confinement quantique » calculé dans l'hypothèse d'un puit de potentiel sphérique dans lequel sont confinés un électron (e^-) et un trou (t^+) de masses effectives m_e^* et m_h^* (sans dimension), m_e est la masse de l'électron ($m_e = 9.1 \cdot 10^{-31}$ kg) et \hbar est la constante de Planck réduite ($\hbar = 1.0546 \cdot 10^{-34}$ J.s).

- Le troisième terme décrit l'attraction coulombienne entre l'électron et le trou, ϵ_r (sans dimension) est la permittivité diélectrique statique du matériau, relative à celle du vide ϵ_0 ($\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ F/m).

Le rayon de Bohr de l'exciton r_B qui correspond à la distance moyenne entre le trou et l'électron peut être calculé à partir de modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène avec les paramètres du matériau semi-conducteur constitutif du NC [9, 10] selon l'équation suivante :

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

Équation I.2 : Expression du rayon de Bohr de l'exciton (en nm)

En comparant le rayon r du nanocristal au rayon de Bohr r_B , on peut définir trois régimes de confinement [11] (Figure I.5) :

- **Régime de confinement faible :**

Ce régime apparaît quand les dimensions du nanocristal sont plus grandes que le rayon de Bohr.

- **Régime de confinement intermédiaire :**

On parle de ce régime lorsque les dimensions du nanocristal sont du même ordre que le rayon de Bohr.

- **Régime de confinement fort :**

Ce régime apparaît quand les dimensions du nanocristal sont plus petites que le rayon de Bohr.

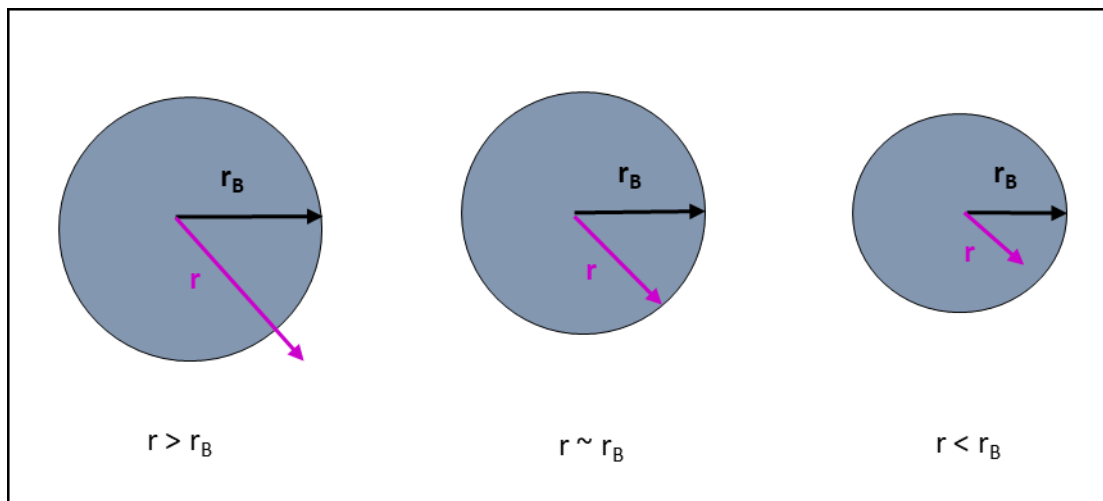


Figure I.5: Représentation schématique des trois régimes de confinement d'un nanocristal

En introduisant l'expression du rayon de Bohr r_B dans l'équation I.1, on obtient une équation permettant d'exprimer la largeur de la bande interdite :

$$E_g(eV) = E_g^{solide} (eV) + \frac{2.6}{\epsilon_r r(nm)} \left(2.74 \frac{r_B(nm)}{r(nm)} - 1 \right)$$

Équation I.3 : Formule permettant le calcul de l'énergie de gap en fonction du rayon de Bohr de l'exciton

Grâce à cette formule, on peut calculer le gap E_g des NCs de rayon r à partir des paramètres du cristal massif. Le tableau I.1 montre les paramètres à température ambiante de quelques semi-conducteurs du groupe II-VI. Selon le type de matériau semi-conducteur considéré, il est possible de couvrir une large gamme d'énergie de gap qui correspond à une large gamme spectrale allant du proche infra-rouge au proche ultraviolet. La Figure I.6 montre l'évolution de l'énergie de gap E_g de différents matériaux semiconducteurs en fonction de leur rayon r .

Tableau I.1 : Caractéristiques de quelques nanocristaux semiconducteurs du groupe II-VI [12, 13]

Matériau	Structure	Type	Eg solide (eV) à 300K	m_e^*	m_h^*	ϵ_r	r_B
ZnO	Wurtzite	II-VI	3.30	0,26	0,6	8,2	2,4
ZnSe	Zinc blende	II-VI	2.70	0,157	0,75	8,7	3,6
ZnS	Zinc blende	II-VI	3.60	0,28	0,61	8,9	2,5
CdS	Wurtzite	II-VI	2.52	0,2	0,7	8,8	3,0
CdSe	Wurtzite	II-VI	1.6	2,12	0,45	9,5	5,3

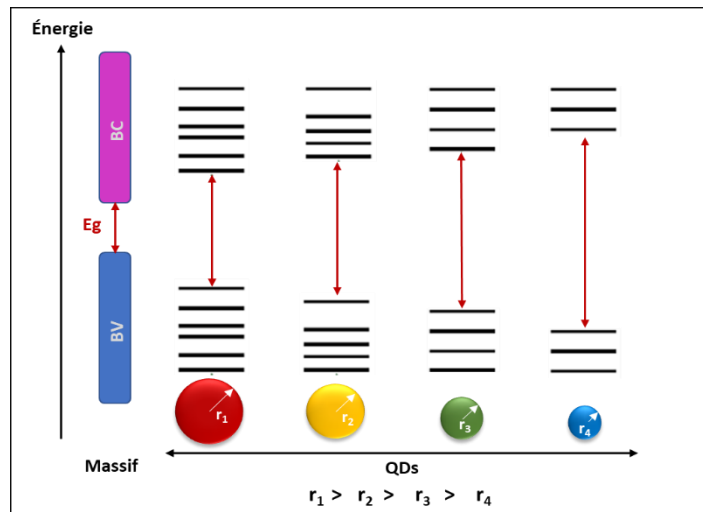


Figure I.6: Représentation schématique de l'évolution de l'énergie de gap (E_g) entre le solide massif et des QDs de différentes tailles

I.1.2.2. Propriétés optiques des NCs

I.1.2.2.1. Absorption UV-Visible

En raison du phénomène de confinement quantique, les spectres d'absorption peuvent être modifiés en variant la taille des NCs. Le seuil d'absorption de QDs est déplacé vers des grandes longueurs d'onde (décalage vers des énergies plus faibles) lorsque la taille des nanoparticules augmente (Figure I.7). Le pic excitonique représente la transition optique du premier état excité. La position de ce pic dépend du gap et donc de la taille des NCs ainsi que de leur nature alors que sa forme et sa largeur dépendent de la distribution en taille des NCs.

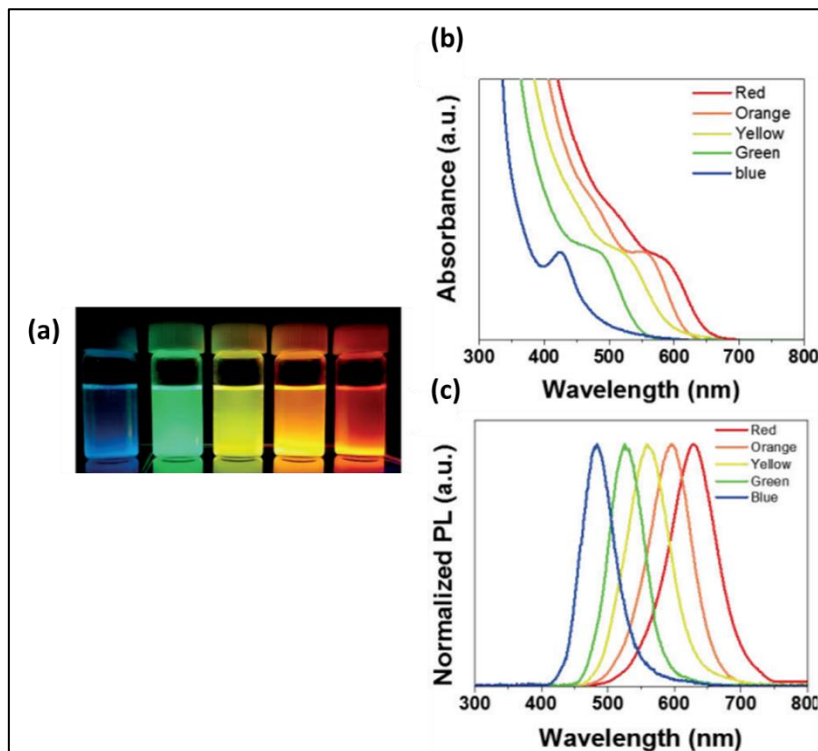


Figure I.7: (a) Nanoparticules InP de différentes tailles, (b) les spectres d'absorption UV-visible et (c) les spectres d'émission de fluorescence associés [14]

I.1.2.2.2. Photoluminescence (PL)

Après l'absorption d'un photon par les QDs conduisant à la formation d'un exciton (paire e^-/h^+), l'électron peut retourner à son état fondamental via la recombinaison radiative électron-trou, générant ainsi une fluorescence qui correspond à l'émission d'un photon d'énergie égale au gap E_g (Figure I.8). Le spectre de photoluminescence correspondant présente généralement une raie fine et symétrique et dont le maximum est fonction de la taille des QDs (Figure I.7-c).

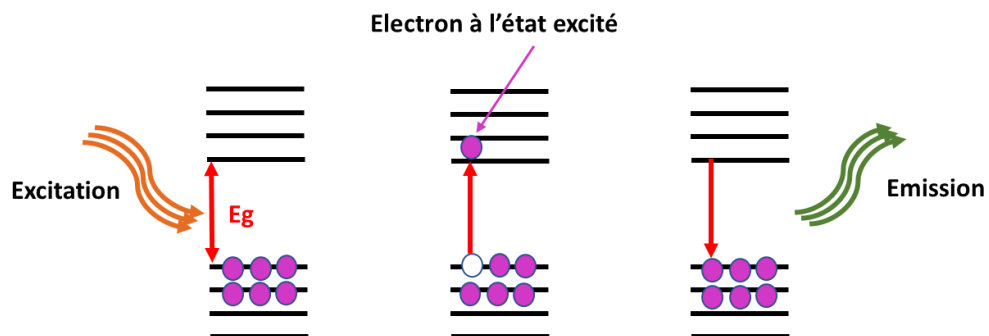


Figure I.8: Représentation schématique du phénomène de la photoluminescence [15]

Ce signal de PL est déplacé vers les grandes longueurs d'onde par rapport au pic excitonique d'absorption (Figure I.9). L'origine de ce décalage, appelé décalage de Stokes (Stokes shift en anglais), est la relaxation non radiative d'une partie de l'énergie de photons en phonons (vibration de réseau).

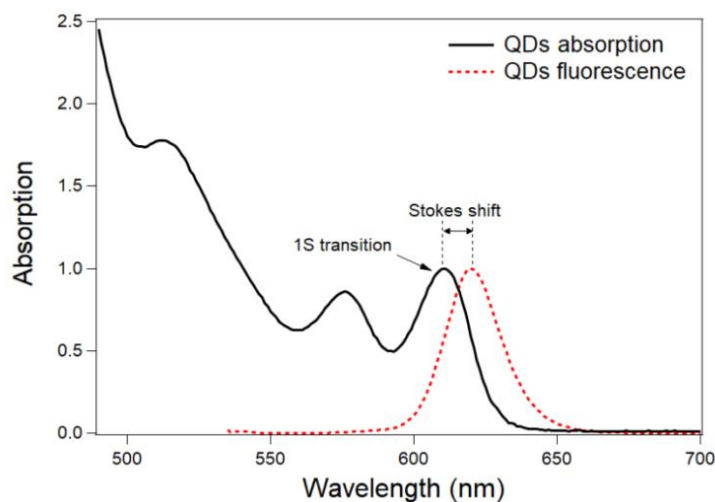


Figure I.9: Représentation du décalage de Stokes dans les QDs [16]

I.1.2.2.3. Rendement quantique

Le rendement quantique (RQ) de photoluminescence est une valeur qui permet de quantifier l'efficacité des QDs à émettre des photons après leur excitation par une source lumineuse et il correspond au rapport du nombre de photons émis par rapport au nombre de photons absorbés. Généralement, le RQ est intrinsèquement lié à la qualité des QDs préparés (mauvaise passivation de surface, dispersion en taille, etc). Il est essentiellement influencé par l'état de surface des QDs (défauts de surface, nature de ligand, présence d'une coquille, etc). En effet, des phénomènes de désexcitation non radiatifs dues à la présence de défauts de surface, provoquent une altération du rendement quantique.

La mesure de la valeur du RQ des QDs est estimée en comparant l'intensité de fluorescence des échantillons (F_{ech}) par rapport à celle d'un colorant organique de référence (F_{ref}) dont le rendement quantique est connu (RQ_{ref}) [17]. Cette comparaison ne peut être valable que lorsqu'on utilise les mêmes conditions expérimentales pour l'échantillon et la référence (ils doivent présenter une zone d'absorption commune et doivent être excités par la même longueur d'onde d'excitation).

Pour calculer le rendement quantique, on utilise la relation suivante :

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

Où **F**, **A** et **n** sont respectivement l'aire du pic d'émission, l'absorbance mesurée à la longueur d'onde d'excitation utilisée et **n** est l'indice de réfraction du solvant utilisé pour la référence ainsi que pour la dispersion des QDs.

I.1.2.3. Propriétés structurales des NCs

Les NCs sont des matériaux ayant un arrangement ordonné et périodique d'atomes selon un motif qui se répète dans un espace tridimensionnel. On peut distinguer différentes structures cristallines (zinc blende, wurtzite, orthorhombique, tétragonale, ...) et chaque structure est caractérisée par différents paramètres **a**, **b**, et **c** qui sont appelés paramètres de maille.

Généralement, les NCs de type II-VI cristallisent soit dans la structure zinc blende (ZB) « cubique » (Figure I.10-a) qui est plus stable à basse température, soit dans la structure wurtzite (W) « hexagonale » (Figure I.10-b) qui est plus stable à haute température. Cette structure va dépendre des conditions de synthèse [18] et du type de ligand utilisé [19].

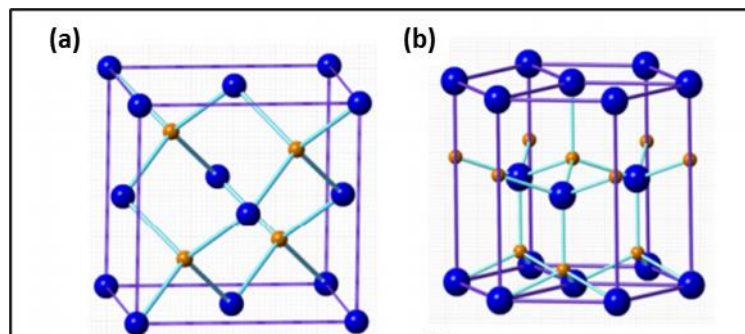


Figure I.10: Représentation schématique, (a) d'une structure zinc blende et (b) d'une structure wurtzite [20]

- **Structure des NCs binaires ZnS et ZnSe**

Les NCs synthétisés au cours de cette thèse sont constitués des matériaux ZnS et ZnSe du groupe II-VI. Ces deux composés possèdent deux électrons de valence qui proviennent de l'élément (II), le zinc sur sa dernière orbitale s, contre six électrons sur les orbitales s et p de l'élément (VI), le soufre ou le sélénium.

La liaison II-VI entre ces éléments est une liaison covalente avec une part ionique qui n'est pas négligeable provenant de la différence d'électronégativité entre l'anion (S, Se) et le cation (Zn).

Cette dernière confère aux semiconducteurs du groupe II-VI des propriétés intéressantes pour différentes applications optiques grâce à leur large bande interdite et aux fortes interactions coulombiennes [20].

I.1.3. Synthèse des nanocristaux semiconducteurs

La synthèse des NCs semiconducteurs a toujours constitué un défi pour les chercheurs. Par ailleurs, la qualité des NCs, leur stabilité ainsi que leurs propriétés dépendent essentiellement de la méthode et des conditions de leur synthèse.

On distingue différentes méthodes de synthèses des QDs :

- La synthèse en phase solide (par voie physique) qui peut être réalisée soit par des techniques lithographiques [21,22], soit par des techniques épitaxiales [23,24],
- La synthèse en phase liquide (par voie chimique), on l'appelle aussi synthèse colloïdale. Cette méthode, sur laquelle se focalisera notre travail, fait appel à des techniques de la chimie de colloïdes. Elle a attiré une grande attention grâce aux résultats remarquables concernant l'obtention de QDs de forme et de taille contrôlées [25]. Cette méthode peut être développée en milieu aqueux en présence d'un stabilisant et à des températures relativement basses (généralement 100-150°C) [26,27] ou en milieu organique (synthèse organométallique, décomposition thermique) à des températures généralement supérieures à 200°C [12,28]. Quel que soit le solvant, le principe est basé sur la séparation temporelle des étapes de la nucléation et de la croissance.

I.1.3.1. Synthèse en milieu organique

La synthèse des QDs en milieu organique utilise généralement l'injection rapide des précurseurs, à haute température (>200°C), dans des solvants coordinants tel que l'oxyde de tri-n-octylphosphine (TOPO) [29], la tri-n-octylphosphine (TOP) [30], ou l'hexadécylamine HDA [31], qui jouent le rôle de ligands et qui sont hydrophobes. Cette méthode permet d'obtenir des nanoparticules de taille contrôlée, une cristallinité élevée ainsi qu'une passivation très efficace de la surface mais qui reste coûteuse, toxique et compliquée.

I.1.3.2. Synthèse en milieu aqueux

La synthèse des QDs dans un milieu aqueux est la méthode de synthèse utilisée dans cette thèse et elle présente différents avantages [32]. Elle se démarque par sa simplicité, sa reproductibilité, son faible coût et la possibilité de produire des quantités importantes de nanoparticules, ce qui n'est pas possible avec des synthèses en solvant organique puisque l'injection des précurseurs

se fait rapidement, ce qui restreint la production des nanoparticules à des faibles quantités [27,33].

Elle permet d'obtenir des nanoparticules fonctionnalisées avec des ligands hydrophiles et donc adéquats pour différentes applications biologiques. Cette méthode ne nécessite généralement pas l'utilisation de réactifs ou de solvants toxiques et de hautes températures. L'utilisation d'une faible température (généralement 100°C) pour ce type de synthèse est d'intérêt pour la production à grand échelle. Cependant, cela peut également être un inconvénient puisque la basse température n'est pas toujours efficace pour l'élimination des défauts de surface, et les propriétés de photoluminescences des QDs obtenus sont généralement plus modestes que ceux préparés en milieu organique.

I.1.3.2.1. Les étapes de nucléation et de croissance

Généralement, la synthèse des NCs en milieu aqueux se déroule en deux étapes bien distinctes (théorie de V.K. LaMer [34]) : une phase de nucléation qui est très courte suivie d'une phase de croissance qui est plus lente (Figure I.11). L'injection des précurseurs dans le milieu réactionnel provoque la formation des monomères. Une fois une concentration importante en monomères atteinte, l'étape de nucléation est déclenchée. La concentration en monomère baisse très rapidement et la nucléation n'est alors plus possible énergétiquement. On passe ainsi à l'étape de croissance homogène qui correspond à la consommation des monomères présents en solution afin de favoriser la croissance des germes jusqu'à l'obtention des NCs. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que la concentration en monomères devienne très faible, d'où un équilibre thermodynamique entre les précurseurs restants en solution et les nanoparticules obtenues. Notons que pour obtenir une distribution homogène de tailles de nanoparticules, il faut que la nucléation soit la plus brève possible.

Lors de la synthèse des QDs, un troisième phénomène thermodynamique appelé murissement d'Ostwald peut avoir lieu quand il n'y a plus de précurseurs permettant la croissance homogène des nanoparticules [36]. Il s'agit d'une interdiffusion des particules les plus petites ayant une énergie de surface élevée vers les plus grosses. Par conséquent, une dégradation de la dispersion en taille des nanoparticules est observée. Afin d'obtenir des nanoparticules monodisperses, il est donc nécessaire d'arrêter la synthèse avant que le murissement d'Ostwald ne se produise.

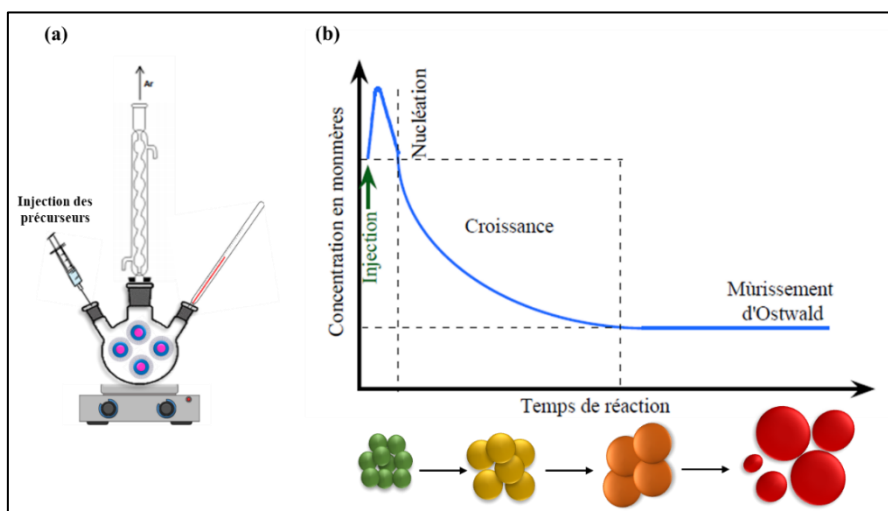


Figure I.11: (a) Montage typique de la synthèse des QDs colloïdaux, (b) Représentation schématique des différentes étapes de la synthèse des QDs : l'étape de nucléation homogène par injection rapide des monomères est suivie de la croissance puis du mûrissement d'Ostwald qui entraîne une augmentation de la dispersion en taille des particules [35]

I.1.3.2.2. Le rôle des ligands dans la synthèse colloïdale

Lors des synthèses colloïdales, l'utilisation d'un ligand est fondamentale. Il est utilisé afin de contrôler la forme et la distribution en taille des nanoparticules ainsi que pour les conserver dans un état colloïdal stable et éviter leur agglomération et leur précipitation.

Généralement, le ligand a un rôle complexe dans le processus de croissance des NCs qui dépend des conditions expérimentales comme la concentration et la nature des précurseurs, le pH, la température, etc. Les ligands peuvent également être adsorbés et désorbés de la surface des nanoparticules contrôlant ainsi leur croissance. En outre, au cours de la décomposition d'un précurseur, le ligand peut impacter la réactivité du monomère et la tension de surface du germe ainsi que l'étape de nucléation au cours de la synthèse.

On peut distinguer différentes catégories de ligand :

- **Ligands hydrophobes**

Ce sont des ligands qui n'ont aucune affinité pour les milieux aqueux. La dispersion dans des milieux physiologique de ces NCs nécessite ainsi une étape supplémentaire d'échange avec des ligands hydrophiles. Ces derniers sont généralement bifonctionnels et possède une fonction qui leur permet de s'accrocher à la surface des QDs (thiol, amine) et une autre fonction permettant leur dispersion en milieu aqueux (carboxylate, amine, phosphate, ...).

- **Ligands hydrophiles**

Ces ligands permettent la synthèse des QDs dispersibles en milieu aqueux. Parmi les ligands hydrophiles couramment utilisés, on peut citer les molécules organiques comportant une fonction thiol (acides mercaptoalcanoïques, thioalcools ou thioamines [37,38]) qui sont les plus adaptés pour la stabilité des NCs en milieux aqueux). En effet, la fonction thiol permet la création d'une liaison covalente entre le ligand et la surface des NCs.

La partie hydrophile de ces molécules (acide, alcool ou amine) permet une bonne dispersion des nanoparticules en milieu aqueux et limite leur agrégation grâce à des répulsions électrostatiques (Figure I.12).

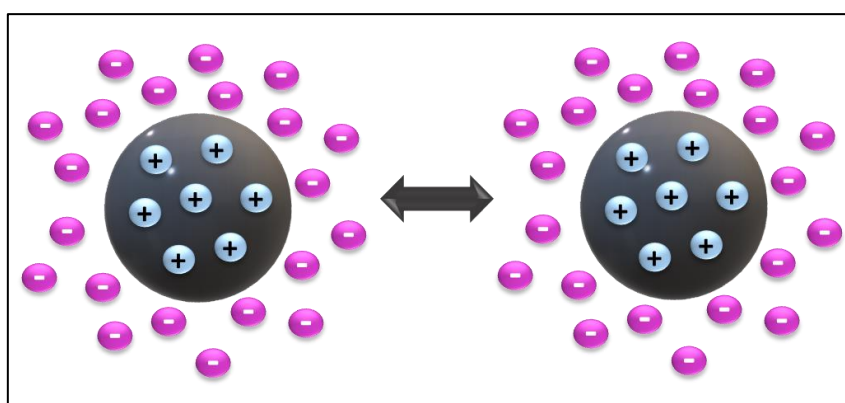


Figure I.12: Représentation schématique de la stabilisation électrostatique des QDs

I.1.3.3. Introduction d'une coquille à la surface du cœur

Les QDs peuvent comporter des imperfections et des défauts à leur surface entraînant ainsi l'altération de leurs performances ainsi que de leur rendement quantique [39]. Une stratégie efficace de passivation de la surface des QDs consiste à les enrober par une couche inorganique appelée coquille. Cette coquille est généralement un deuxième semiconducteur, souvent à gap plus large que le cœur. Elle permettra d'augmenter le rendement quantique de PL des NCs ainsi que leur stabilité vis-à-vis des attaques environnementales et de la photo-oxydation [40].

Le choix du matériau semiconducteur pour la coquille est fonction de deux critères :

- La position des bandes d'énergie du cœur ainsi que de la coquille.
- Le désaccord des paramètres de maille entre les deux matériaux cœur et coquille (il faut qu'il soit le plus faible possible).

Il existe trois modèles de structure cœur/coquille selon l'alignement des bandes de valence et de conduction du cœur et de la coquille (Figure I.13) [41].

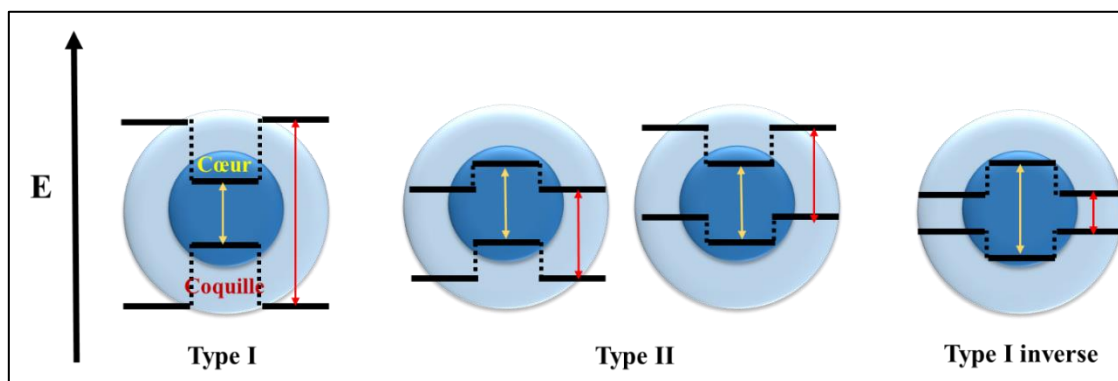


Figure I.13: Représentation schématique de la position des gaps des différents structures cœur/coquille (type I, type II et type I inverse)

(i) **Le modèle Type I**

Dans ce modèle, le gap du matériau de la coquille est plus grand que le gap du matériau du cœur. De plus, la bande de conduction de la coquille possède une énergie plus élevée que celle du cœur alors que sa bande de valence a une énergie plus basse que celle du cœur (Figure I.13), ce qui provoquera ainsi le confinement des porteurs de charge (e^-/h^+) dans le cœur [42]. Par conséquent, la longueur d'onde d'émission des QDs cœur/coquille ne sera décalée que de quelques nanomètres vers le rouge par rapport à l'émission du cœur [43,44].

(ii) **Le modèle Type II**

Pour ce système, on distingue deux structures. Dans la première, la bande de conduction et la bande de valence du cœur sont plus élevées que celles de la coquille. Dans la deuxième, c'est l'inverse (Figure I.13). Dans ces structures, les porteurs de charge sont séparés, l'un est confiné dans le cœur alors que l'autre est dans la coquille [45].

(iii) **Le modèle Type I inverse**

Ce système se caractérise par une coquille ayant un gap plus petit que celui du cœur. La bande de conduction de la coquille a une énergie plus basse que celle du cœur alors que la bande de valence possède une énergie plus élevée que celle du cœur (Figure I.13). Selon l'épaisseur de la coquille, les porteurs de charge peuvent être partiellement ou totalement localisés dans la coquille. Ainsi, en variant l'épaisseur de la coquille, il est possible de contrôler le décalage de la longueur d'onde d'émission vers le rouge [46].

I.1.3.4. Méthode de transfert de phase en milieux organique

La modification de la polarité de surface des QDs est d'un grand intérêt pour des nombreuses applications et elle dépend de la structure du ligand utilisé qui permet la dispersion des QDs dans des solvants polaires ou apolaires. Des nombreuses applications notamment les LEDs et même en biologie [47,48] nécessitent des QDs hydrophobes (recouverts par des ligands hydrophobes, typiquement des alkylthiols) dispersibles dans des solvants organiques de faible polarité (hexane, toluène, chloroforme). Les nanoparticules solubles dans une phase organique peuvent être obtenues soit par synthèse directe en milieu organique, soit par transfert de la phase aqueuse vers la phase organique, ce qui a pour avantage d'éviter l'utilisation de précurseurs organométalliques coûteux.

La stratégie de transfert de phase en milieux organique consiste à remplacer le ligand hydrophile par un nouveau ligand hydrophobe (Figure I.14) et elle nécessite l'utilisation d'au moins deux réactifs : un est le ligand stabilisant des QDs (ex : le dodécane-thiol (DDT), l'octane-thiol) et le deuxième est l'agent de transfert de phase (ex : acétone ou HCl).

Cette méthode a l'avantage de ne pas altérer fortement la taille, la forme et la dispersion des nanoparticules [49].

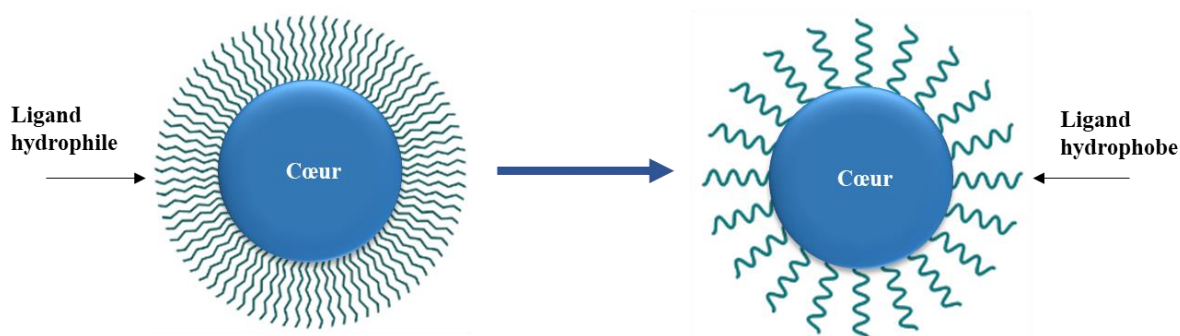


Figure I.14: Représentation schématique d'un transfert de phase dans un milieu organique

I.1.4. Dopage des nanocristaux semiconducteurs

Le dopage des NCs semiconducteurs consiste à l'introduction et/ou la substitution d'autres ions ne composant pas ces NCs (appelés matériaux hôtes) dans leur structure cristalline afin de leur faire acquérir des nouvelles propriétés ou d'améliorer celles existantes. En effet, les dopants influencent fortement les propriétés des QDs et permettent de les doter de nouvelles fonctionnalités par modulation des propriétés électroniques et optiques, notamment le spectre de photoluminescence des QDs qui dépend de la nature et de la concentration du dopant. D'où, la création d'une nouvelle classe de matériaux luminescents [50,51]. Le dopage permet

également un fort déplacement de Stokes et permet d'éviter tout recouvrement entre l'absorption UV-visible et la fluorescence, surtout lorsque les nanocristaux sont utilisés à forte concentration.

En introduisant des métaux de transition tel que Mn, Cu, Ag, Fe ou Au, dans la maille des NCs, des niveaux d'énergie intermédiaires sont créés entre la BV et la BC permettant de changer le processus de relaxation ainsi que de modifier la largeur de la bande interdite du matériau hôte et par suite la longueur d'onde d'émission.

Il faut noter que l'émission des QDs dopés évolue en fonction de :

- La nature et la position des niveaux énergétiques du dopant dans la bande interdite du matériau hôte.
- La nature et la taille du matériau hôte.

I.1.4.1. Synthèse des nanocristaux dopés

La synthèse par voie aqueuse des QDs dopés est typiquement réalisée en mélangeant les ions dopants et les précurseurs cationiques avec les précurseurs anioniques en présence d'un ligand approprié [50,52]. Cette méthode possède l'avantage de fournir une distribution relativement homogène des atomes dopant dans la maille cristalline des matériaux hôtes mais également de permettre le contrôle de la forme et de la taille des QDs dopés. Ce procédé a généralement un faible coût et permet d'obtenir des rendements de production élevés [50]. Différents paramètres de synthèse des QDs, comme le choix du précurseur et du ligand, le pH de la solution, la température du milieu réactionnel, peuvent avoir des effets prononcés sur les propriétés des QDs dopés telles que la distribution en taille et le rendement quantique de fluorescence.

En raison de la difficulté d'incorporation de certains dopants dans la matrice des NCs hôtes, les paramètres de synthèse vont jouer un rôle clé pour obtenir des QDs dopés de haute qualité [53]. On distingue différentes stratégies d'introduction du dopant dans les matériaux hôtes.

I.1.4.1.1. Dopage dans le cœur

Il existe différentes stratégies pour la synthèse des QDs cœurs dopés selon la position et les paramètres de synthèse.

I.1.4.1.1.1. Introduction du dopant avec les précurseurs du matériau hôte

Cette méthode consiste à introduire simultanément le dopant et les précurseurs du matériau hôte dans le milieu réactionnel. Les QDs dopés obtenus sont souvent mélangés avec une quantité importante de QDs non dopés et de dopants adsorbés en surface [50,54]. De plus, l'efficacité du dopage dépend fortement du précurseur du dopant [55] ainsi que de la taille des QDs [56].

1.1.4.1.2. Introduction du dopant pendant la phase de nucléation du matériau hôte

Cette méthode est basée sur la séparation du dopage de la phase de nucléation du matériau hôte [50]. Elle est réalisée en mélangeant le dopant et les précurseurs du matériaux hôte pendant la phase de nucléation (Figure I.15-a). Après la nucléation, les conditions réactionnelles sont adaptées à la réduction de l'activité du précurseur du dopant et la croissance du matériau hôte devient le seul processus qui introduit le dopant au centre des QDs (couverture du dopant par le matériau hôte) [50,57].

1.1.4.1.3. Introduction du dopant pendant la phase de croissance du matériau hôte

Cette méthode est basée sur la séparation du processus de dopage de la phase de croissance du matériau hôte [50]. Elle est réalisée en commençant par la formation de clusters du matériau hôte dans des conditions établies, suivie de l'arrêt de la nucléation en diminuant la température du milieu réactionnel (Figure I.15-b). À température faible, le précurseur du dopant est introduit et le dopage se produit sans croissance de matériaux hôte [58,59]. Après introduction du dopant, une nouvelle couche de matériau hôte est déposée sur les clusters dopés (le dopant est généralement adsorbé en surface) afin d'encapsuler le dopant [57].

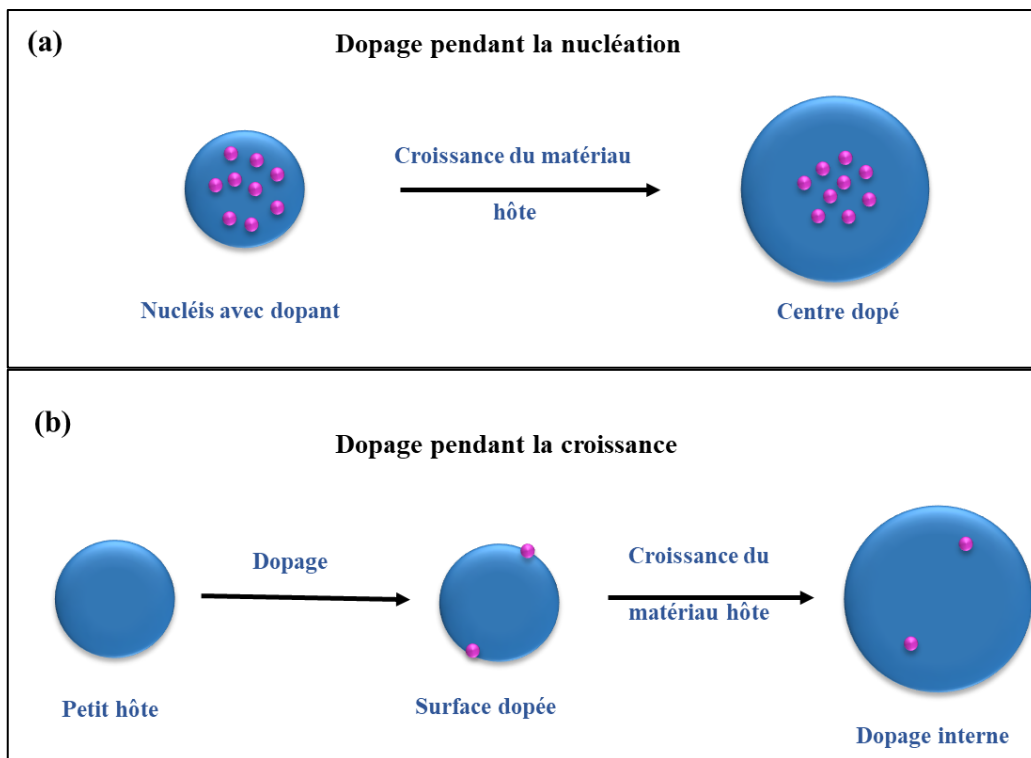


Figure I.15: Représentation schématique des méthodes de dopage, (a) pendant la nucléation et (b) pendant la croissance des QDs [57]

I.1.4.1.2. Dopage dans la coquille

Différents travaux dans la littérature ont montré que le dopage peut également être effectué pendant la croissance de la coquille à la surface des QDs afin de localiser le dopant dans la coquille [60]. Cette méthode possède l'avantage de permettre le contrôle de la distribution radiale du dopant et elle peut conduire à des meilleures propriétés optiques et des meilleurs rendements quantiques de fluorescences par rapport à un dopage dans le cœur. Par exemple, Yang *et al.* ont étudié l'influence de la position du dopant Mn^{2+} dans des QDs cœur/coquille [58]. Ils ont testé trois différentes positions du dopant : dans le cœur, à l'interface de la structure cœur/coquille ou dans la coquille. Les QDs obtenus présentent des propriétés optiques qui dépendent de la position du dopant : la valeur la plus élevée de rendement quantique de PL est obtenue lorsque le dopant est introduit pendant la croissance de la coquille.

L'incorporation efficace des ions dopants dans la matrice des QDs est une étape très importante et elle dépend de la méthode de synthèse des QDs [61]. Il n'est pas toujours évident de prouver que le dopant est bien à l'intérieur des nanoparticules et non pas adsorbé à leur surface. Des techniques spectroscopiques telles que la résonance paramagnétique électronique (RPE) et la spectroscopie des photoélectrons X (XPS) peuvent être utilisées pour déterminer l'emplacement des ions dopants dans les nanocristaux.

I.1.4.2. Propriétés luminescentes des nanocristaux dopés

Le dopage des NCs semiconducteurs par des cations de métaux de transition (Mn, Cu, Ag, Fe, etc) permet de doter les NCs de propriétés spécifiques à chaque ion et donc leur utilisation dans une variété d'applications. À différence des émissions bande-à-bande ou excitonique des QDs non dopés, l'émission des QDs dopés est typiquement liée à la recombinaison électron-trou entre les niveaux énergétiques du matériaux hôte et ceux du dopant [62].

I.1.4.2.1. Dopage par Mn

Le manganèse est un élément magnétique non toxique. En dopant avec des ions Mn^{2+} , les nanocristaux obtenus peuvent ainsi acquérir des propriétés magnétiques [63,64]. Le dopage par des ions Mn^{2+} génère une émission typique, limitée au jaune-orange (vers 590 nm) (Figure I.16), qui provient de la transition ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ de l'ion Mn^{2+} [65], et qui est indépendante de la taille, de la composition et de la nature des QDs [66].

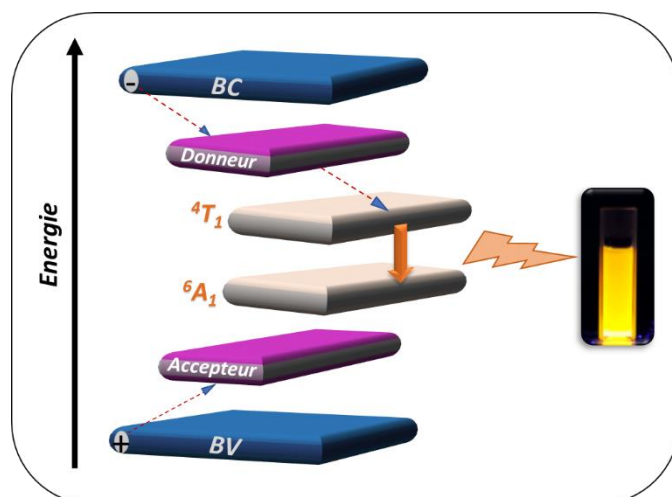


Figure I.16: Représentation schématique de l'émission de fluorescence des QDs dopés avec les ions Mn^{2+}

La préparation des nanocristaux dopés avec des ions Mn^{2+} , notamment les QDs binaires ZnS et ZnSe, a suscité un fort intérêt au cours des dernières années [50]. Généralement, pour ce groupe des QDs hôtes, les états électroniques de Mn se situent dans la bande interdite. Cette caractéristique facilite et rend le transfert d'énergie très rapide vers le dopant Mn^{2+} après excitation, et conduit généralement à des rendements quantiques de fluorescence élevés permettant l'utilisation de ces QDs dans différentes applications photoluminescentes [67,68].

En outre, le contrôle de la quantité de dopant joue un rôle très important pour la modulation de l'émission de PL des QDs. Par exemple, la quantité de dopant peut affecter la double émission des QDs hôtes ZnS et ZnSe ainsi que celle de Mn^{2+} . Dans le cas des QDs ZnS dopés Mn, deux bandes d'émission peuvent être observées. Une centrée vers 590 nm qui est attribuée à la transition ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ des ions Mn^{2+} et l'autre située vers 420 nm qui est attribuée à la transition de la paire donneur/accepteur de ZnS (émission liée aux défauts qui peut varier selon les conditions de synthèse) impliquant une recombinaison e^-/t^+ au niveau des lacunes de sulfure V_s [50, 69]. Le transfert d'énergie rapide de QDs hôtes vers les ions Mn^{2+} , conduit à l'apparition de l'émission de Mn qui augmente avec la concentration en dopant et simultanément à la disparition de l'émission liée aux défauts des QDs ZnS [50, 70].

Pour les QDs ZnSe non dopés, une émission composée de deux pics est généralement observée [71]. Un premier pic étroit situé vers 415 nm est attribué à l'émission excitonique et un deuxième pic large, centré vers 500 nm, qui est attribué à l'émission des défauts de ZnSe. Contrairement aux QDs ZnS, lors du dopage des QDs ZnSe avec des ions Mn^{2+} , la disparition de ces deux pics est observée et une émission pure liée au Mn est généralement facile à obtenir [71,72].

Pour les QDs ZnS et ZnSe, le pic d'émission lié au dopant Mn est décalé vers le rouge par rapport au pic d'émission du matériau hôte. Par conséquent, l'émission du dopant n'est pas absorbée par le matériau hôte, évitant ainsi le problème de l'auto-absorption [50].

Pour la durée de vie de fluorescence des QDs ZnS et ZnSe dopés Mn, il a été montré expérimentalement et théoriquement que le temps de déclin de PL de ces QDs est assez long et il est de l'ordre de la ms [73-76]. Cette longue durée de vie de PL est due à la transition ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ des ions Mn^{2+} [73,75].

1.1.4.2.2. Dopage par Cu

Le cuivre est un élément métallique non toxique qui est connu comme un activateur de photoluminescence pour les nanocristaux du groupe II-VI [77]. Il se caractérise par une forte réactivité envers des anions chalcogénures (Se, S, Te), ce qui facilite son incorporation dans les matériaux hôtes tels que ZnSe, ZnS ou leur alliage ZnSeS [60].

Le dopage des QDs avec des ions Cu est également reconnu comme une stratégie à fort potentiel pour la modulation des propriétés électroniques et optiques des QDs [78]. Contrairement au dopage des QDs avec les ions Mn^{2+} , le dopage avec Cu^{2+} est caractérisé par une émission qui dépend de la nature du matériau hôte, ce dernier influençant directement la couleur d'émission de la PL. Le dopage avec Cu permet de couvrir une large gamme spectrale d'émission allant du bleu jusqu'au rouge [79,80]. L'émission après dopage des nanocristaux avec des ions Cu est généralement plus complexe que le dopage avec Mn. Il dépend de différents paramètres tels que le ligand de surface utilisé lors de la synthèse des QDs, le pH du milieu réactionnel, la taille et la nature des NCs hôtes ainsi que de la concentration du dopant.

Lors du dopage des NCs avec Cu, l'émission de PL est décalée vers le rouge en raison de la position du niveau énergétique du Cu qui est proche de la bande de valence. Cette émission n'est pas typique mais elle varie selon les conditions de synthèse des QDs et d'un semiconducteur à un autre. Par exemple, pour la majorité des études réalisées sur les QDs ZnS dopés Cu, une émission verte a été observée et elle est principalement attribuée à la transition entre le niveau énergétique des vacances en S (V_s) des QDs ZnS (niveau donneur en dessous de la BC) et le niveau énergétique T_2 de Cu qui joue le rôle d'accepteur des trous présents dans la BV. Le niveau T_2 de Cu est localisé à proximité de la BV (Figure I.17) [81-83]. Cependant, pour les QDs ZnSe dopés Cu, une émission déplacée vers le vert-jaune a été observée [50,84-86]. La photoluminescence obtenue provient alors de la recombinaison radiative des électrons (e^-) situés dans les niveaux donneurs situés en dessous de la BC avec les trous (t^+) piégés dans les niveaux accepteurs T_2 du dopant Cu [83,87].

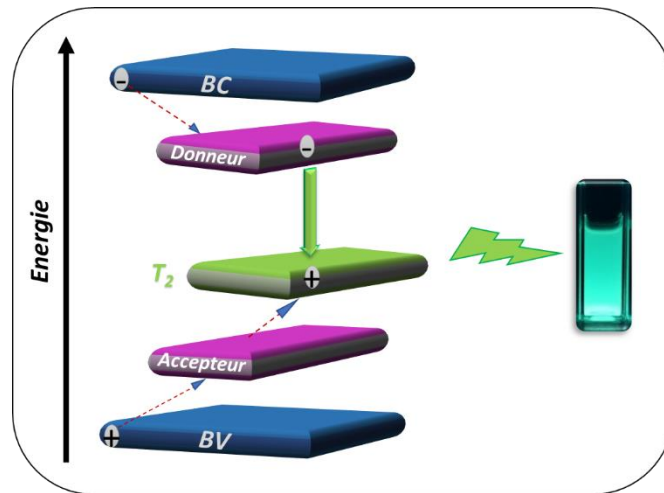


Figure I.17: Représentation schématique de l'émission de PL des QDs dopés avec les ions Cu^{2+}

Wang et *al.* ont rapporté que les niveaux d'énergie de Cu dans les QDs ZnS peuvent varier avec la concentration du dopant et différentes longueurs d'onde d'émission peuvent être observées [83]. Par exemple, les QDs ZnS non dopés émettent une lumière bleu-violette vers 420-430 nm qui est due à la transition radiative entre leurs états des défauts (donneur-accepteur). En dopant avec des ions Cu, une émission provenant de l'introduction de nouveaux niveaux énergétiques dans la bande interdite est observée et différentes émissions variant de 440 et 525 nm ont été observées [78,79,88-91].

Pour les QDs ZnSe non dopés, une émission large dans l'UV-bleu sous forme de deux pics est généralement observée [84,92,93]. Après dopage de ces QDs avec des ions Cu, le mécanisme d'émission est similaire à celui des QDs ZnS dopés Cu décrit précédemment [84]. Cependant, en dopant avec des ions Cu, un changement de l'allure du spectre d'émission des QDs ZnSe est souvent observé, qui se traduit par la diminution de l'intensité du signal d'émission lié aux défauts et par l'augmentation de signal lié à Cu (émission verte) [94,95].

1.1.4.2.2.1. L'effet de la concentration du dopant Cu sur l'émission des QDs

L'émission liée au Cu dépend également de la concentration de ce dernier dans le matériau hôte. En effet, différentes études sur les QDs ZnS et ZnSe dopés Cu, ont rapporté un décalage vers le rouge de la longueur d'onde d'émission avec l'augmentation de la concentration en Cu [83,84,88,96].

1.1.4.2.2.2. Localisation du dopant Cu dans les NCs

La localisation du dopant dans les NCs joue un rôle très important dans les propriétés de photoluminescence liées au dopant. Pour les QDs ZnS dopés avec des ions Cu^{2+} , le Cu peut être

situé à divers endroits : il peut se substituer aux ions Zn (Cu_{Zn}), occuper un site interstitiel dans le réseau cristallin de ZnS (Cu_{i}) ou bien réagir avec les ions sulfure, pour former CuS [78]. Il a été montré que CuS n'est pas responsable de la photoluminescence des QDs ZnS dopés Cu, mais que les ions Cu dans le réseau cristallin (Cu_{Zn} ou Cu_{i}) jouaient ce rôle [78]. Connaître la position exacte de Cu dans le réseau cristallin des QDs est une étape importante pour comprendre les propriétés de photoluminescence de ces matériaux et éviter les problèmes de photooxydation [97].

1.1.4.2.2.3. Etat d'oxydation du dopant Cu

Un autre facteur doit être pris en considération pour comprendre le processus de recombinaison des électrons, est l'état d'oxydation des ions Cu dans les QDs dopés. Généralement, pour le dopage des QDs avec le cuivre, des précurseurs de Cu(II) sont utilisés. Certaines études ont rapporté l'existence de Cu^{2+} dans les QDs [89,94,95,98], alors que des autres ont montré l'existence de Cu^+ [88,99,100]. Le degré d'oxydation de Cu dans les QDs peut être déterminé par des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE). Etant donné que Cu^{2+} est un ion $3d^9$ paramagnétique (ayant un électron non apparié) et le Cu^+ est un ion $3d^{10}$ diamagnétique, l'absence d'un signal RPE est une indication de la présence de Cu sous forme Cu(I) [86,98]. Différents travaux ont rapporté que la réduction des ions Cu(II) en Cu(I) peut être effectuée soit par les anions des NCs hôtes (S^{2-} ou Se^{2-}) [101], soit par les ligands soufrés comme l'acide mercaptopropionique (MPA) lors de la synthèse des QDs ZnS ou ZnSe dopés Cu [60].

1.1.4.2.2.4. La durée de vie de luminescence des QDs dopés Cu

Les QDs dopés Cu se caractérisent par des mécanismes de PL plus complexes que ceux dopés Mn en raison de la localisation variable des niveaux d'énergies de Cu dans la bande interdite des QDs hôtes. Cependant, le temps de déclin de la PL est plus long que celui de l'émission excitonique ou de l'émission des défauts de surface des QDs (de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes) et peut atteindre des valeurs proches de celles des QDs dopés avec des ions Mn [50,80]. La durée de vie de l'émission des QDs ZnS dopés Cu peut atteindre des valeurs proches de la microseconde [89] et pour les QDs ZnSe dopés Cu, des valeurs de l'ordre d'une centaine de nanosecondes sont souvent obtenues, selon la position du dopant [86,98,100].

1.1.4.2.2.5. La photostabilité des QDs dopés Cu

Malgré les avantages des QDs dopés Cu, ces derniers présentent de sérieux problèmes de photostabilité qui sont principalement attribués à :

- La présence de Cu (piégeur des trous) à la surface des QDs qui augmente la probabilité de leur photooxydation en présence de lumière et en présence d'oxygène [98].
- L'utilisation de ligands comme le MPA pour la synthèse des QDs dopés Cu : ce type de ligand présente une faible stabilité chimique en raison de sa photooxydation rapide par les trous [50,60,102]. Une augmentation de la concentration en Cu^{2+} peut ainsi favoriser l'oxydation du ligand et altérer considérablement les propriétés optiques et la stabilité colloïdale de ces QDs [60].
- La présence d'anions à la surface des QDs, tel que Se^{2-} pour les QDs ZnSe, peut faciliter la photooxydation du Cu et altérer voire éteindre l'émission liée au dopant [98].

Afin de surmonter ce problème, la fonctionnalisation de la surface de ces QDs ou le dépôt d'une coquille ZnS à leur surface est souvent proposé. En effet, la croissance d'une coquille à la surface des QDs dopés Cu peut considérablement améliorer leur stabilité en éloignant le Cu de la surface. De plus, la large bande interdite de ZnS a l'avantage de favoriser le transfert des trous photoinduits de la coquille vers le cœur, ce qui rend la probabilité de présence des trous à la surface bien plus faible et, par conséquent, empêche la photooxydation [50,98,102].

1.1.4.2.3. Le co-dopage des QDs

La stratégie du co-dopage est l'introduction de plusieurs dopants au sein d'un QD. Ce procédé permet d'obtenir de nouveaux QDs dopés avec une émission qui peut couvrir une large gamme spectrale [60]. De plus, bien que le mono-dopage a tendance à créer une distorsion du réseau des QDs hôtes et/ou un déséquilibre de charge, le co-dopage peut constituer une solution pour réduire la distorsion du réseau des QDs et le déséquilibre de charge et augmenter ainsi le rendement quantique de PL [103].

Cependant, la compréhension des mécanismes de PL et l'effet de la coexistence de différents dopants dans un matériau restent encore un challenge pour les chercheurs. Néanmoins, des progrès substantiels ont été réalisés notamment pour l'étude des QDs du groupe II-VI (comme ZnSe et ZnS) co-dopés en raison de leur méthode de synthèse facile et bien établie ainsi que les différentes connaissances acquises par leur dopage [50,104]. La synthèse de QDs co-dopés est généralement la même que celle des QDs mono-dopés et la synthèse par voie aqueuse est la voie la plus souvent utilisée [50].

Les émissions de PL des QDs co-dopés sont généralement différentes de celles des QDs mono-dopés. En effet, dans le cas du mono-dopage, la recombinaison des porteurs de charge implique uniquement les niveaux énergétiques du dopant. Cependant, pour les QDs co-dopés, l'introduction de plusieurs cations métalliques dans la maille des QDs hôtes va mettre en jeu

les niveaux énergétiques de tous les dopants et rendre le mécanisme plus complexe. Les recombinaisons e^-/t^+ impliquées peuvent être soit spécifiques à un seul dopant [104], soit combinées entre les deux dopants utilisés (double dopage) [104], ou peuvent suivre un nouveau mécanisme de relaxation [50]. Par exemple, le groupe de Jana *et al.* ont effectué le co-dopage de QDs ZnS et ZnSe en utilisant le même pourcentage de Cu et Mn. Ces auteurs ont remarqué que pour les QDs ZnS, seule l'émission orange liée au Mn est observée alors que pour les QDs ZnSe, seule l'émission bleu-verte liée au Cu est conservée. Ces différences semblent être liées à l'énergie de gap de ces QDs qui affecte le processus de recombinaison des porteurs de charges induits [104].

Cette stratégie de co-dopage présente également un fort potentiel pour augmenter les durées de vie de PL. En effet, l'introduction d'un co-dopant dans la matrice des QDs peut conduire à la diminution de la densité des états pièges et de l'émission liée à ces états. Une étude effectuée par Shiraz Gul *et al.* a montré que suite au co-dopage des QDs ZnSe par Cu et Al, la durée de vie liée à leur émission augmente de 550 ns pour les QDs dopés Cu à 700 ns pour les QDs co-dopés Cu et Al [103]. En effet, le co-dopant (Al) agit comme un piège à électrons, ce qui augmente l'émission liée à la recombinaison des paires e^-/t^+ (Donnor-Acceptor Pair : DAP) et, par conséquent, diminue la probabilité de recombinaisons non radiatives responsables de la diminution de la durée de vie de PL de QDs [103].

I.2. Généralités sur les QDs alliage

Les études sur les nanocristaux semiconducteurs binaires ont permis une compréhension très approfondie de leurs propriétés optiques. Durant ces dernières années, un fort intérêt s'est porté sur les nanoparticules binaires de groupe II-VI ayant une large bande interdite [105,106], et en particulier, les QDs ZnS et ZnSe qui présentent une faible toxicité et un gap direct de 3,67 et 2,67 eV, respectivement. Ces QDs sont considérés comme des meilleurs candidats pour une variété d'applications comme les dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les gammes de lumière bleue ou ultraviolette, les LEDs, les lasers, les cellules solaires ainsi que l'imagerie médicale [66,105-107]. Ces applications demandent des nanocristaux de haute qualité avec des rendements quantiques élevés. Cependant, les QDs ZnS et ZnSe ne présentent pas toujours ces caractéristiques (faibles rendements quantiques de PL en raison des défauts de surface responsables des émissions non-radiatives) [108-110].

Une approche alternative prometteuse pour contourner le problème de l'instabilité des QDs de petite taille et le faible rendement quantique de PL des QDs de large bande interdite (ZnS et

ZnSe) est la synthèse des QDs alliages en utilisant des compositions ternaires ou quaternaires [111,112].

I.2.1. Caractéristiques des QDs alliage ternaires

La synthèse des QDs alliage ternaires, notamment ceux du groupe II-VI comme CdZnSe [113-115], CdSeTe [116], et CdZnS [117,118], a suscité l'intérêt de nombreuses recherches dans le domaine des nanoparticules semiconductrices. En effet, ce type de QDs se caractérise par une émission de PL qui peut être déplacée sur une large gamme spectrale grâce au contrôle de l'énergie de gap à travers la variation de leur composition.

Les alliages ternaires, qui sont le cœur de cette thèse, sont des composés comportant trois éléments chimiques formés à base de deux systèmes binaires ayant un cation ou un anion en commun. Contrairement aux nanoparticules semi-conductrices binaires, les nanoparticules ternaires offrent la possibilité de régler leur spectre d'émission et d'obtenir différentes couleurs d'émission sans devoir altérer leurs propriétés structurales. Ils se caractérisent par une meilleure flexibilité dans la modulation de l'énergie de gap et de leurs propriétés optiques par le simple contrôle de leur composition (ou fraction molaire du métal) [112,119]. Cette caractéristique est considérée comme une des meilleures solutions pour développer des QDs avec de nouvelles propriétés physiques et optiques [112,119].

I.2.2. Cas des QDs ternaires II-VI : ZnSeS

Les QDs ternaires ZnSeS sont des QDs constitués d'un métal du groupe II (Zn) et de deux chalcogénures du groupe VI (Se, S). Ils constituent un alliage de deux systèmes binaires du groupe II-VI, ZnS (3,7 eV) et ZnSe (2,7 eV), et leur énergie de gap est modulable en fonction de la stœchiométrie des constituants [105]. Ces QDs présentent des meilleures propriétés optiques que les QDs binaires ZnS et ZnSe, leur permettant d'être de potentiels candidats dans les domaines de la biologie et la médecine grâce à leur très faible toxicité, leurs rendements quantiques élevés et leur forte stabilité. En optoélectronique, les QDs ZnSeS présentent également un fort intérêt pour les émetteurs de lumière bleue dans les diodes électroluminescentes (LEDs), et pour les diodes laser visibles (LDs) [105,109].

Les QDs ZnSeS se caractérisent par une variété d'avantages qu'on peut les résumer ci-dessous:

- Une bande interdite (E_g) contrôlable par la composition sans altérer les propriétés structurales.
- Une faible toxicité
- Un fort décalage de Stokes

- Une très bonne stabilité par rapport aux QDs ZnSe
- Une durée de vie de PL longue par rapport aux QDs ZnS et ZnSe.

I.2.2.1. Propriétés optiques des QDs ZnSeS

Les nanocristaux ternaires se caractérisent par une PL qui les distingue des nanocristaux binaires. En effet, pour ces QDs, de nombreux paramètres comme le rapport stœchiométrique des métaux ou des chalcogénures ou la structure cristalline peuvent influencer la longueur d'onde d'émission. Ces caractéristiques peuvent conduire à des mécanismes de PL différents et/ou à des durées de vie des excitons bien plus longues. Dans le cas des QDs binaires, les excitons photogénérés peuvent donner lieu à des recombinaisons radiatives possédant des temps de vie de quelques dizaines de nanosecondes alors que pour les QDs ternaires, des durées de vie de l'ordre de quelques centaines des nanosecondes sont souvent obtenues [120].

Afin d'expliquer les propriétés particulières de PL des QDs ternaires, il est nécessaire de prendre en considération les recombinaisons des paires donneur-accepteur (DAP : Donor-Acceptor Pair). En effet, les QDs ternaires se caractérisent par une densité forte d'états DAPs qui sont généralement situés dans la bande interdite et qui sont responsables de leur émission (Figure I.18). La relaxation des charges photogénérées dans ces états se fait à des temps plus longs que la recombinaison bande à bande (BC-BV). Comme le montre la Figure I.18, la désexcitation radiative peut avoir lieu via différents mécanismes [121].

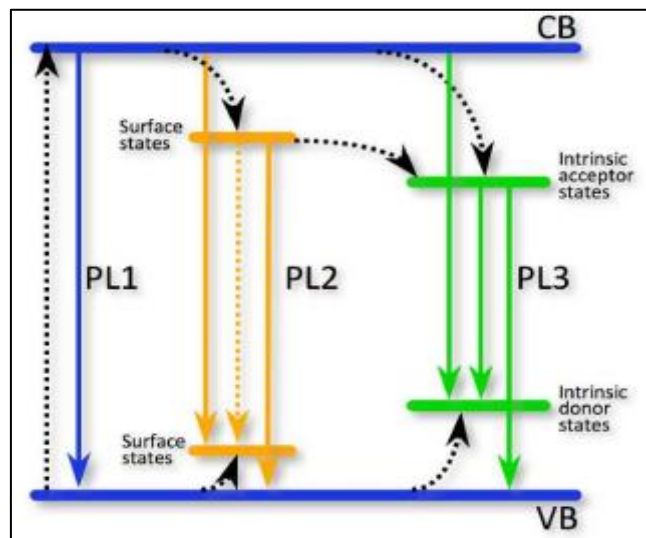


Figure I.18: Schéma des voies de relaxation possibles pour les nanocristaux ternaires et quaternaires. L'émission de bord de bande (PL1) n'est généralement pas observée en raison de la relaxation rapide des porteurs excités vers les défauts de surface ou les défauts internes, y compris les recombinaisons DAPs, à partir desquels différents chemins de désexcitation sont possibles (PL2, PL3) [122]

Les états donneur-accepteur dans les nanocristaux ternaires trouvent leur origine :

- D'une part, dans les défauts structuraux (des lacunes, des atomes interstitiels, du désordre cationique) d'où la forte dépendance de la PL à la stœchiométrie des QDs [123].
- D'autre part, ces phénomènes sont généralement accompagnés par des recombinaisons non radiatives impliquant des états pièges à la surface des QDs qui mènent à une diminution du RQ de photoluminescence. D'où la nécessité de la passivation de la surface de ces QDs afin d'éliminer ces états pièges et améliorer le RQ [124].

Dans le cas des QDs ZnSeS, l'émission de PL générée par les états DAPs est généralement une émission dans le bleu [109-112,125,126]. Soheyli *et al.* ont montré qu'en plus de la recombinaison bande à bande, les électrons dans la BC pouvaient être transférés de manière non radiative vers des états piège peu profonds (Donneur) et se recombiner avec des trous piégés dans des états profonds (Accepteur) en générant ainsi une émission radiative liée aux DAPs [125]. De plus, étant donné que les ions Zn^{2+} possèdent un rayon ionique plus petit (0,074 nm) que celui des ions Se^{2-} (0,198 nm) et S^{2-} (0,184 nm), la possibilité de retrouver des lacunes de zinc V_{Zn} , piègeurs de trous, va augmenter. Par conséquent, les électrons situés dans la BC ou dans les lacunes anioniques (V_{Se} ou V_S) peuvent se recombiner avec les trous piégés dans les états V_{Zn} [125].

I.2.2.2. Propriétés structurales des QDs ZnSeS

La synthèse colloïdale utilisée dans notre travail permet d'obtenir des NCs ternaires $ZnSe_{(1-x)}S_x$ avec une structure cubique blende [109-112,125,127,128]. La détermination de la structure cristalline des NCs synthétisés est fondamentale car elle a une influence sur leurs propriétés optiques, électroniques et structurales.

La substitution des anions S^{2-} de la phase ZnS par des ions Se^{2-} conduit à la formation d'un composé ternaire $ZnSe_{(1-x)}S_x$ qui conserve la structure cristalline zinc blende de ZnS mais avec des propriétés optoélectroniques qui peuvent être modulées selon la composition du ternaire.

La substitution de l'anion S^{2-} de rayon atomique $r = 0,88 \text{ \AA}$ par un anion Se^{2-} de rayon atomique $r = 1,03 \text{ \AA}$ conduit à une déformation du réseau cristallin qui modifie le paramètre de maille «a» de la structure cubique finale du ternaire obtenu.

I.2.2.3. Dopage des QDs ZnSeS

Le dopage des QDs ainsi que les différents mécanismes mis en jeu ont été décrits dans le paragraphe I.1.4. Pour le dopage des QDs ternaires ZnSeS par des cations de métaux de transition comme Mn^{2+} , Cu^{2+} ou Fe^{2+} , les méthodes du dopage, l'emplacement du dopant, les mécanismes ainsi que l'effet de l'introduction du dopant sur leurs propriétés optiques et structurales sont similaires à ceux du dopage des QDs binaires ZnS et ZnSe. Cependant, le dopage des QDs ZnSeS permet de faire accroître leur gamme spectrale d'émission, les doter de nouvelles fonctionnalités électroniques et optiques, de meilleurs rendements quantiques et d'une meilleure (photo)stabilité par rapport aux QDs ZnSeS non-dopés et aux QDs dopés ZnS et ZnSe conventionnels [66,104,127,129,130]. Le dopage des QDs ZnSeS, notamment par des ions Mn^{2+} et Cu^{2+} , synthétisés en milieu organique ou en milieux aqueux a été rapporté par plusieurs équipes.

- **Dopage Mn des QDs ZnSeS**

Dans le cas de Mn, Zimdars *et al.* ont préparé des alliages ZnSeS:Mn à partir de QDs ZnSe:Mn en milieux organique à haute température (240°C) en utilisant le DDT comme ligand et source de sulfure [128]. Les QDs ZnSeS:Mn présentent une forte émission (RQ 42%) quasi-pure vers 585 nm liée à la transition ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ du dopant Mn^{2+} . Ke *et al.* ont préparé des QDs ZnSeS:Mn par la méthode de dopage en phase de nucléation ainsi que des QDs cœur/coquille ZnSeS :Mn/ZnSeS en utilisant la décomposition à haute température du ligand DDT. La diffusion de S^{2-} dans le réseau ZnSe conduit tout d'abord à la formation des QDs ZnSeS:Mn puis à la formation d'une coquille ZnS [127]. Les QDs ZnSeS:Mn obtenus présentent une émission pure vers 600 nm et un rendement quantique de PL de 80%, des durées de vie de PL longues (565 μs) ainsi qu'une très bonne stabilité. Nichimura *et al.* ont mis en évidence l'effet du temps de réaction ainsi que de la variation de la fraction x sur l'émission des QDs $ZnSe_xS_{1-x}$:Mn synthétisés par la méthode hydrothermale à 200°C [130]. Ils ont observé que l'émission du signal lié à Mn augmentait avec le temps de réaction (de 5 à 15 min) indiquant la bonne incorporation des ions Mn dans les QDs hôtes. La position du pic lié à l'émission du Mn a été maintenue vers 2.1 eV pour toutes les compositions car elle provient de la transition d-d de Mn.

- **Dopage Cu des QDs ZnSeS**

Dans le cas de Cu, le mécanisme d'émission des QDs ZnSeS dopés Cu résulte de la recombinaison radiative des électrons situés dans la bande de conduction avec les trous piégés dans les niveaux accepteurs situés au-dessus de la bande de valence. Cependant, à la différence de niveaux d'énergie de Mn qui sont fixes dans la bande interdite du matériau hôte, les niveaux

d'énergie liés à Cu sont délocalisés et leur position dépend de plusieurs facteurs (voir paragraphe **I.1.4.2.2**). La préparation de QDs ZnSeS:Cu en milieu aqueux a été décrit par Livia *et al.* qui ont réalisé un dopage pendant la phase de nucléation [66]. Des QDs de forte luminescence verte et d'une stabilité bien supérieure à celle de QDs ZnSe:Cu ont été obtenus. La structure cristalline zinc blende a également été maintenue. Zeng *et al.* ont préparé des QDs cœur/coquille ZnSeS:Cu/ZnS à partir de QDs ZnSe@MPA [131]. L'émission liée à Cu dépend de plusieurs paramètres :

- L'utilisation de précurseurs métalliques de type chlorure (ZnCl_2 et CuCl_2) est bénéfique à l'émission liée au Cu. Ceci semble être lié à l'amélioration de la réactivité des ions Cu permettant leur diffusion aux cœurs des QDs hôtes.
- L'augmentation de la quantité du ligand MPA n'a pas d'influence sur la forme du spectre d'émission mais provoque un décalage vers le bleu en raison de la décomposition thermique du ligand (source de S^{2-}) qui enrichit le cœur en atome de soufre.
- Le pH du milieu réactionnel affecte fortement l'émission liée à Cu. En augmentant le pH de 5 à 11, un décalage du pic d'émission de 470 à 535 nm a été observé. Ceci semble être lié à l'augmentation de la réactivité du précurseur NaHSe qui favorise la croissance des QDs ZnSeS:Cu.
- La variation de la concentration de Cu (de 0,14 à 1,43%) a également affecté les propriétés optiques de ces QDs. Cette augmentation conduit à un décalage vers le rouge des pics d'émissions. Un dopage en Cu de 0,43% permet d'obtenir le meilleur rendement de PL (27%).
- Après le dépôt d'une coquille ZnS à la surface des QDs ZnSeS:Cu, une amélioration de l'intensité et du rendement quantique de PL (40%) sont également observés en raison de la passivation de la surface de ces QDs.

I.2.2.4. Synthèse des QDs ZnSeS

I.2.2.4.1. Synthèse des QDs ZnSeS non-dopés

La synthèse des nanocristaux semi-conducteurs ZnSeS non-dopés et dopés n'a pas été étudiée aussi extensivement que celle d'autres QDs ternaires du groupe II-VI comme CdSeTe ou CdSeS [60,132] ou du groupe I-III-VI₂, comme AgInS₂ ou CuInS₂ [120,133].

La synthèse des QDs ZnSeS non-dopés peut être réalisée soit en milieu organique par la décomposition des précurseurs organométalliques à haute température, soit en milieu aqueux, (synthèse à reflux ou via la décomposition des ligands stabilisants des QDs ZnSe sous irradiation lumineuse ou par chauffage micro-ondes).

I.2.2.4.1.1. Synthèse en milieu organique

- *Décomposition thermique des précurseurs organométalliques*

La synthèse de QDs ZnSeS par décomposition thermique de précurseurs organométalliques a été rapportée par Adegoke *et al.* [112]. Le précurseur du zinc (ZnO) a été ajouté au mélange d'oleylamine (OA) avec le 1-octadécène (ODE) et la solution a été chauffée jusqu'à 260°C sous argon. L'ajout d'une solution de TOPO-Se suivie de l'ajout d'une solution de S dans un mélange d'OA et ODE permet la nucléation. Le temps réactionnel est de 30 min pour permettre une formation des QDs alliage ZnSeS. Une émission bleue vers 445 nm avec un rendement quantique de PL de 14% ont été observés. Ces QDs ont été ensuite enrobés par une coquille ZnSe et une ZnS afin d'étudier les effets de la passivation sur les propriétés optiques. Un décalage vers le bleu accompagné d'une augmentation du rendement quantique de 14 à 27% sont observés après dépôt de la première coquille ZnSe. Après ajout de la coquille ZnS, un décalage vers le rouge et une faible diminution du rendement quantique (24%) ont été observés en raison de la création des défauts du au désaccord de maille entre le cœur et le matériau ZnS.

I.2.2.4.1.2. Synthèse en milieu aqueux

- *Synthèse à reflux*

La synthèse en phase aqueuse est plus facile à réaliser, peu coûteuse et permet l'obtention de QDs directement dispersibles dans l'eau. Différentes études ont rapporté la synthèse colloïdale en milieu aqueux à reflux des QDs ZnSeS [109,125]. Shaikia *et al.* ont préparé des QDs ZnSeS en phase aqueuse stabilisés par différents ligand (acide 3-mercaptopropionique (MPA), acide thioglycolique (TG) et acide mercaptosuccinique (MSA)) [109]. Le précurseur du zinc et le ligand sont mélangés dans une solution d'hydrazine en ajustant le pH à 9. Une solution d'hydrosélénure de sodium (NaHSe) a ensuite été injectée et le mélange est porté à reflux pendant 24 h. Le ligand MPA permet la meilleure stabilisation des QDs. Les QDs ZnSeS avec une très bonne émission de PL dans l'UV (390 nm) ont été obtenus grâce à l'incorporation des ions S²⁻ dans la structure ZnSe.

D'autre part, Soheyli *et al.* ont également synthétisé des QDs ZnSeS stabilisés par le ligand N-acétyl-L-cystéine (NAC) *via* une méthode simple, rapide et facile [125]. Les QDs ZnSeS sont de forme quasi-sphérique, de structure cristalline zinc blende et présentent une forte émission de l'UV au bleu (370-460 nm). Le pH joue un rôle clé sur le mécanisme de croissance : un décalage vers le rouge des spectres d'absorption et des spectres d'émission ont été observés en augmentant le pH de 8 à 11,9, indiquant la croissance plus rapide de ces QDs à des valeurs de

pH élevées. De plus, une émission de lumière blanche intense a été observée à un pH 11,9, ce qui montre l'intérêt de ces QDs pour les dispositifs émettant de la lumière blanche.

- ***Décomposition des ligands***

Différentes études ont rapporté l'obtention de QDs alliage ZnSeS suite à la décomposition du ligand via une irradiation lumineuse. Par exemple, Shavel *et al.* ont préparé des QDs ZnSeS par irradiation de QDs ZnSe stabilisés par l'acide thioglycolique (TGA avec une lampe Xénon (100 W) à une intensité 200 mW/cm² [94]. Après six heures d'irradiation, plusieurs observations ont été faites indiquant la formation des QDs ZnSeS ou la formation d'une coquille ZnSeS à la surface des QDs :

- Un décalage vers les faibles énergies du maximum d'émission ainsi que du bord d'absorption montrant l'augmentation de la taille des QDs sous irradiation,
- Une atténuation de la bande d'émission des défauts,
- Une augmentation de l'intensité de l'émission excitonique des QDs suggérant la passivation photoinduite des QDs,
- Une augmentation du rendement quantique jusqu'à 10%,
- Un décalage des pics de DRX de la structure ZnSe vers celle de ZnS.

Une autre étude a également décrit une synthèse de QDs ZnSeS émettant dans la région UV-violet (407 nm) avec un rendement quantique allant jusqu'à 19% par irradiation avec une lampe Hg-Xe pendant 30 min de QDs ZnSe stabilisés par le MPA [110]. Une agrégation des QDs est observée pour des temps plus longs d'irradiation, ce qui a mené Lan *et al.* à ajouter un ligand (MPA, MSA ou TG) au cours de l'irradiation. La production accrue d'ions S²⁻ permet la formation des QDs ZnSeS plus stables et plus fluorescents (RQ jusqu'à 44%).

- ***La synthèse assistée par micro-ondes***

La synthèse des nanocristaux sous irradiation micro-ondes connaît un fort intérêt car elle est plus simple, plus rapide et plus économique que les autres méthodes conventionnelles de synthèse de QDs. Qian *et al.* ont obtenu des QDs ZnSeS en préparant des QDs ZnSe@MPA sous irradiation micro-ondes pendant 1 h [134]. Les QDs sont stables, ont une bonne cristallinité ainsi que des propriétés de PL améliorées (rendement quantique 17%) par comparaison aux QDs ZnSe. A nouveau, cette amélioration est attribuée à la décomposition du ligand MPA et à la diffusion des ions S²⁻ dans le cœur ZnSe.

I.2.2.4.2. Synthèse des QDs ZnSeS dopés

La synthèse des QDs ZnSeS dopés avec différents cations (Mn, Cu, Fe, etc) permet d'obtenir différentes couleurs d'émission permettant de couvrir une large gamme spectrale.

I.2.2.4.2.1. Synthèse en milieu organique

La synthèse en milieu organique des QDs ZnSeS dopés n'a fait l'objet que de peu d'études.

Ke *et al.* ont synthétisé des QDs ZnSeS:Mn en utilisant un précurseur de Mn préparé en dissolvant $MnSt_2$ dans 2,5 mL d'ODE et chauffé à 100 C après avoir été dégazé avec du gaz Ar, un précurseur de zinc préparé en dissolvant $ZnAc_2$ et OA dans une solution d'ODE, puis chauffée à 160 °C jusqu'à ce que la solution devienne limpide et un complexe organique comme précurseur de Se, qui est réduit *in situ* par le 1-dodécane-thiol (DDT) à haute température (200-220°C) [127]. Les QDs ZnSeS:Mn obtenus présentent d'excellentes propriétés optiques, un rendement quantique très élevé (jusqu'à 80%) et une bonne photostabilité.

Zimdars *et al.* ont également préparé des QDs ZnSeS:Mn de haute qualité via la stratégie de dopage pendant la nucléation, c'est-à-dire en mélangeant les différents précurseurs de Zn (stéarate de zinc), Mn (chlorure de Manganèse ($MnCl_2$)) et Se ainsi que le ligand 1-dodécane-thiol (DDT) (précurseur de S) dans une solution d'1-octadécène (ODE) et en chauffant le mélange à 240°C pendant 20 min [128]. Ils ont montré que la modification du rapport des précurseurs S(DDT)/Se a un effet crucial sur l'obtention des QDs dopés ZnSeS:Mn avec d'excellentes propriétés optiques et un RQ pouvant atteindre 42%.

I.2.2.4.2.2. Synthèse en milieu aqueux

- ***Synthèse sous reflux***

Une étude de Soheyli *et al.* rapporte une méthode facile et simple de synthèse en milieu aqueux de QDs cœur/coquille ZnSeS:Fe/ZnSeS@NAC [129]. Les précurseurs métalliques (Zn et Fe) ont été mélangés dans une solution aqueuse avec le ligand NAC en ajustant le pH de la solution à 9,5, avant chauffage à reflux. La stratégie de dopage des QDs est basée sur la co-nucléation, injection à chaud d'une solution de $NaHSe$ afin de permettre la nucléation et le dopage des QDs d'une manière simultanée. Ensuite, le dépôt d'une coquille a été réalisé en injectant une solution de Zn-NAC contenant un excès en ligand. Les QDs obtenus présentent une forte émission bleue vers 480 nm liée au dopant avec un rendement quantique de PL qui atteint 33% après un temps de reflux de 22h. Une autre étude menée par Livia *et al.* décrit une méthode de synthèse en milieux aqueux de QDs ZnSeS dopés Cu et stabilisés par le ligand MPA [66]. Le dopage de ces QDs a été effectué en utilisant la stratégie de l'introduction du dopant pendant la phase de nucléation. Les QDs obtenus présentent une forte émission verte après seulement 30 min de chauffage à 100°C, et l'intensité de

PL augmente en laissant la solution sous argon et à température ambiante pendant 24h supplémentaires afin de permettre la précipitation des agrégats.

- **Synthèse hydrothermale**

La synthèse hydrothermale est une méthode de synthèse des nanoparticules réalisée à haute température et à haute pression dans un autoclave. Une synthèse des QDs ZnSeS dopés Mn par voie hydrothermale a été rapportée par Nishimura *et al.* qui ont mélangé deux solutions de précurseurs de QDs ZnSe:Mn et ZnS:Mn préparés séparément en utilisant le NAC comme ligand. 10 mL de cette solution ont été chauffés à 200°C dans un autoclave pendant différents temps (5, 10, 15 et 20 min) afin d'étudier l'effet du temps de réaction sur l'émission des QDs [130]. Des QDs ZnSeS:Mn présentant une forte intensité de Mn qui varie selon leur composition ont été obtenus. Une étude portant sur la synthèse combinée hydrothermale à 180°C (pour le cœur) et puis reflux (pour la coquille) de QDs cœur/coquille ZnSeS:Cu/ZnS a été rapportée par Zeng *et al.* [131]. Les QDs obtenus émettent dans le vert avec un rendement quantique élevé (27%) pour une concentration en Cu de 0,43%. L'ajout d'une coquille ZnS à la surface de ces QDs a permis d'améliorer leur rendement quantique jusqu'à 40 % ainsi que leur photostabilité en présence d'oxygène.

I.3. Domaines d'applications des QDs ternaires ZnSeS

L'utilisation des QDs ZnSeS non-dopés et dopés dans diverses applications n'a pas fait l'objet de nombreuses études à ce jour. Cependant, les travaux fondamentaux ont montré que le dopage permet de préparer des QDs fortement photoluminescents avec des rendements quantiques pouvant atteindre 80%. Ces QDs présentent une très bonne (photo)stabilité à l'air et sous irradiation ainsi que des durées de vie de PL plus longues que celle des QDs non-dopés. Toutes ces caractéristiques confèrent à ces QDs un très fort potentiel pour différentes applications notamment en optoélectronique comme les diodes laser visible (LD), les diodes électroluminescentes (LED) ainsi qu'en biologie [127].

Sohayli *et al.* ont préparé des QDs cœur/coquille ZnSeS:Fe/ZnSeS en milieu aqueux en utilisant le NAC comme ligand et ont montré que ces QDs possèdent une excellente activité antibactérienne contre différentes bactéries pathogènes [129]. La synthèse facile, la forte émission (RQ de 33%), la faible toxicité et l'excellente activité antibactérienne font de ces QDs des bons candidats pour d'autres applications biologiques.

Zeng *et al.* ont préparé des QDs cœur/coquille ZnSeS:Cu/ZnS présentant une forte luminescence verte et un rendement quantique élevé (> 40%) et ont montré que ces NCs

pouvaient être utilisés pour le biomarquage et la bioimagerie ainsi que comme émetteurs de lumière verte [131].

Conclusion

Dans ce chapitre bibliographique, nous avons donné un aperçu général sur les différentes propriétés des nanocristaux semi-conducteurs ainsi que leurs différentes méthodes de synthèse. Nous avons par la suite évoqué le dopage de ces nanocristaux en présentant les différentes méthodes de dopage, les propriétés luminescentes des nanocristaux dopés avec différents métaux de transitions ainsi que les paramètres influençant leurs propriétés photoluminescentes lors du dopage. Ensuite nous avons focalisé notre étude bibliographique sur les nanocristaux d'alliage ternaires, notamment les QDs ZnSeS, en présentant leurs avantages par rapport aux QDs binaires (ZnS et ZnSe), leurs propriétés optiques et structurales ainsi que leur dopage et les différentes méthodes de leur préparation et nous avons fini par présenter leurs différents domaines d'application.

Notre travail porte principalement sur la préparation des QDs ternaires ZnSeS dopés par différents métaux de transition dans le but d'accroître leur gamme spectrale d'émission et l'étude de l'impact du dopage (dans le cœur ou dans la coquille) sur leurs propriétés optiques et structurales.

I.4. Références

- [1] X. Peng, Green Chemical Approaches toward High-Quality Semiconductor Nanocrystals, *Chem. Eur. J.* **2000**, 8(2), 334-339.
- [2] D.V. Talapin, A.L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine-Trioctylphosphine Oxide-Trioctylphosphine Mixture, *Nano Lett.* **2001**, 1(4), 207-211.
- [3] R. Xie, X. Zhong, T. Basche, Synthesis, Characterization, and Spectroscopy of Type-II Core/Shell Semiconductor Nanocrystals with ZnTe Cores, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 2741-2745.
- [4] D.V. Talapin, I. Mekis, S. Gotzinger, A. Kornowski, O. Benson, H. Weller, CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS Core-Shell-Shell Nanocrystals, *J. Phys. Chem. B.* **2004**, 108(49), 18826-18831.
- [5] M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, L. E. Brus, The quantum mechanics of larger semiconductor clusters (quantum dots), *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1990**, 41, 477-496.
- [6] A. L. Efros, Al. L. Efros, Interband Absorption of Light in a Semiconductor Sphere, *Sov. Phys- Semiconductors*, **1982**, 16 (7), 772-775.
- [7] *Thèse de doctorat* de M. Zouaoui, Institut national des sciences appliquées de Lyon, **2013**.
- [8] L. Brus, Electronic wave functions in semiconductor clusters : experiment and theory, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 2555-2560
- [9] A.L. Rogach, Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots, *Springer Wien New York*, **2008**.
- [10] *Thèse de doctorat* de C. Javaux, Université Pierre et Marie Curie, Paris, **2012**.
- [11] *Thèse de doctorat* de B. Mahler, Université Pierre et Marie Curie, Paris, **2009**.
- [12] P. Reiss, F. Chandezon, Nanotechnologies pour l'électronique, l'optique et la photonique, *Techniques de l'ingénieur* (article NM2030), **2004**.
- [13] Physique de l'état solide de Charles Kittel (**2011**).
- [14] E. Bang, Y. Choi, J. Cho, Y-H. Suh, H. Woo Ban, J. Sung Son and J. Park, Large-Scale Synthesis of Highly Luminescent InP@ZnS Quantum Dots Using Elemental Phosphorus Precursor, *J. Chem. Mater*, **2017**, 29 (10), 4236-4243.
- [15] P. Zrazhevskiy, M.Sena, X.Gao, Designing multifunctional quantum dots for bioimaging, detection, and drug delivery, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39 (11), 4326-4354.
- [16] <https://www.lateralflows.com/quantum-dots/>
- [17] J.N. Demas, G.A. Crosby, The Measurement of Photoluminescence Quantum Yields, *J. Phys. Chem.*, **1971**, 75 (8), 991-1024.
- [18] G.G. Yordanov, G.D. Gicheva, B.H. Bochev, C. D. Dushkin, E. Adachi, The effects of temperature and carboxylic acid ligand on the growth of nanocrystalline CdSe in a hot paraffin matrix, *Colloids. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2006**, 273(1), 10-15.

- [19] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, I.G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmueller, H. Weller, CdS Nanoclusters: Synthesis, Characterization, Size Dependent Oscillator Strength, Temperature Shift of the Excitonic Transition Energy, and Reversible Absorbance Shift, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98(31), 7665-7673.
- [20] *Thèse de doctorat* de N. Ben Brahim, Université de Monastir, Tunisie, **2016**.
- [21] G.M. Wallraff, W.D. Hinsberg, Lithographic Imaging Techniques for the formation of Nanoscopic Features, *Chem. Rev.* **1999**, 99(7), 1801-1822.
- [22] M.A. Kastner, *Artificial Atoms Physics Today* **1993**, 46(1), 24-31.
- [23] P.M. Petroff, Epitaxial Growth and Electronic Structure of Self-Assembled Quantum Dots, *Topics Appl. Phys.*, **2003**, 90,1-25.
- [24] P.M. Petroff, A. Lorke, A. Imamoglu, Epitaxially Self-Assembled Quantum Dots, *Physics Today*, **2001**, 54(5), 46-52.
- [25] *Thèse de doctorat* de A. Yakoubi, Université de Carthage, Tunisie, **2016**.
- [26] A. Fojtik, H. Weller, U. Koch, A. Henglein, Photo-Chemistry of Colloidal Metal Sulfides 8. Photo-Physics of Extremely Small CdS Particles: Q-State CdS and Magic Agglomeration Numbers, *Phys. Chem.*, **1984**, 88, 969-977.
- [27] A.L. Rogach, L. Katsikas, A. Kornowski, D. Su, A. Eymüller, H. Weller, Synthesis and Characterization of Thiol-Stabilized CdTe Nanocrystals, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 1772-1778.
- [28] A.I. Ekimov, A.L. Efros, A.A. Onushchenko, Quantum size effect in semiconductor microcrystals, *Solid State Comm.*, **1985**, 56, 921-924.
- [29] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115 (19), 8706-8715.
- [30] R.W. Meulenber, T. Jennings, G.F. Strouse, Compressive and tensile stress in colloidal CdSe semiconductor quantum dots, *Phys. Rev. B.*, **2004**, 70, 235311.
- [31] J. Yang, P. Yang, Photoluminescent Enhancement of CdSe/Cd_{1-x}Zn_xS Quantum Dots by Hexadecylamine at Room Temperature, *Nanosci. Nanotech.*, **2012**, 12(9), 7322-7328.
- [32] Y. Pu, F. Cai, D. Wang, J. Wang, J.-F. Chen, Colloidal Synthesis of Semiconductor Quantum Dots toward Large-Scale Production: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, 57 (6), 1790–1802.
- [33] N. Gaponik, D.V. Talapin, A.L. Rogach, K. Hoppe, E.V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, Thiol-Capping of CdTe Nanocrystals: An Alternative to Organometallic Synthetic Routes, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106 (29), 7177-7185.
- [34] V.K. LaMer, R.H. Dinegar, Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 4847-4854.
- [35] C. B. Murray and C. R. Kagan, synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, 30, 545–610.

- [36] W.Z. Ostwald, *Phys. Chem.*, **1901**, 37, 385-390.
- [37] J. Cheng, D. Li, T. Cheng, B. Ren, G. Wang, J. Li, Aqueous synthesis of high-fluorescence CdZnTe alloyed quantum dots, *J. Alloys Compd.*, **2014**, 589, 539–544.
- [38] M. Hardzei, M. Artemyev, Influence of pH on luminescence from water-soluble colloidal Mn-doped ZnSe quantum dots capped with different mercaptoacids, *J. Lumin.*, **2012**, 132(2), 425-428.
- [39] P. Reiss, M. Protière, L. Li, Core/Shell Semiconductor Nanocrystals, *Small* **2009**, 5(2), 154-168.
- [40] M. Grabolle, J. Ziegler, A. Merkulov, T. Nann, U. Reschgenger, Stability and Fluorescence Quantum Yield of CdSe–ZnS Quantum Dots—Influence of the Thickness of the ZnS Shell, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **2008**, 1130, 235–241.
- [41] H. Zhao, F. Rosei, Colloidal Quantum Dots for Solar Technologies, *Chem*, **2017**, 3 (2), 229–258.
- [42] R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications, *Chem. Rev.*, **2012**, 112 (4), 2373– 2433.
- [43] J.S. Steckel, J.P. Zimmer, S. Coe-Sullivan, N.E. Stott, V. Bulovic, M.G. Bawendi, Blue Luminescence from (CdS)ZnS Core-Shell Nanocrystals, *Angew. Chem.* **2004**, 43(16), 2206-2210.
- [44] D. Battaglia, J.J. Li, Y. Wang, X. Peng, Colloidal Two-Dimensional Systems: CdSe Quantum Shells and Wells, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 5035-5039.
- [45] S.A. Ivanov, A. Piryatinski, J. Nanda, S. Tretiak, K.R. Zavadil, W.O. Wallace, D. Werder, V.I. Klimov, Type-II Core/Shell CdS/ZnSe Nanocrystals: Synthesis, Electronic Structures, and Spectroscopic Properties, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (38), 11708–11719.
- [46] *Thèse de doctorat* de Joshua James Angell, California Polytechnic State University San Luis Obispo, **2011**.
- [47] F. Aldeek, C. Mustin, L. Balan, T. Roques-Carnes, M.-P. Fontaine-Aupart, R. Schneider, Surface-engineered quantum dots for the labeling of hydrophobic microdomains in bacterial biofilms, *Biomaterials*, **2011**, 32, 5459-5470.
- [48] K.C. Elbert, D. Jishkariani, Y. Wu, J.D. Lee, B. Donnio, C.B. Murray, Design, self-assembly, and switchable wettability in hydrophobic, hydrophilic, and Janus dendritic ligand-gold hybrid materials, *Chem. Mater.*, **2017**, 29 (20), 8737-8746.
- [49] J. Yang, J.Y. Lee and J.Y. Ying, phase transfer and its applications in nanotechnology, *J. Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 1672-1696.
- [50] P. Wu and X-P. Yan, Doped quantum dots for chemo/biosensing and bioimaging, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 5489-5521.
- [51] A.A. Bol, A. Meijerink, Doped semiconductor nanoparticles-a new class of luminescent materials, *J. Lumin.*, **2000**, 87-89, 315-318.
- [52] D. J. Norris, A.L. Efros, S.C. Erwin, Doped Nanocrystals, *Science*, **2008**, 319, 1776-1779.

- [53] P. I. Archer, S. A. Santangelo and D. R. Gamelin, Inorganic Cluster Syntheses of TM²⁺-Doped Quantum Dots (CdSe, CdS, CdSe/CdS): Physical Property Dependence on Dopant Locale, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 9808-9818.
- [54] M. H. Du, S. C. Erwin and A. L. Efros, Trapped-Dopant Model of Doping in Semiconductor Nanocrystals, *Nano Lett.*, **2008**, 8, 2878-2882.
- [55] L.J. Zu, A.W. Wills, T.A. Kennedy, E.R. Glaser and D.J. Norris, Effect of Different Manganese Precursors on the Doping Efficiency in ZnSe Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 21969-21975.
- [56] D.V. Talapin, J.S. Lee, M.V. Kovalenko and E.V. Shevchenko, Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 389-458.
- [57] M.D. Regulacio and M.Y. Han, Composition-Tunable Alloyed Semiconductor Nanocrystals, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, 43 (5), 621-630.
- [58] Y. A. Yang, O. Chen, A. Angerhofer and Y. C. Cao, Radial-Position-Controlled Doping in CdS/ZnS Core/Shell Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 12428-12429.
- [59] B.B. Srivastava, S. Jana, N.S. Karan, S. Paria, N.R. Jana, D.D. Sarma and N. Pradhan, Highly Luminescent Mn-Doped ZnS Nanocrystals: Gram-Scale Synthesis, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1, 1454-1458.
- [60] L. Jing, S.V. Kershaw, Y. Li, X. Huang, Y. Li, A.L. Rogach and M. Gao, Aqueous Based Semiconductor Nanocrystals, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 10623-10730.
- [61] J.D. Bryan and D.R. Gamelin, Doped Semiconductor Nanocrystals: Synthesis, Characterization, Physical Properties, and Applications, *chapter 2 in Progress in Inorganic Chemistry*, Edited by Kenneth D. Karlin, **2005**, 54, 47-126.
- [62] X. Peng, F. Ai, L. Yan, E. Ha, X. Hu, S. He and J. Hu, Synthesis strategies and biomedical applications for doped inorganic semiconductor nanocrystals, *Cell Reports Physical Science* **2**, **2021**, 2, 100436.
- [63] L. Jing, K. Ding, S.V. Kershaw, I.M. Kempson, A.L. Rogach and M. Gao, Magnetically engineered semiconductor quantum dots as multimodal imaging probes, *Adv. Mater.*, **2014**, 26, 6367-6386.
- [64] T. Zhou, L. Wei, Y. Xie, Q. Li, G. Hu, Y. Chen, S. Yan, G. Liu, L. Mei and J. Jiao, Effects of Sn doping on the morphology and properties of Fe-doped In₂O₃ epitaxial films, *Nanoscale Res. Lett.*, **2012**, 7, 661.
- [65] T.T.Q. Hoa, N.D. The, S. McVitieb, N.H. Nam, L.V. Vu, T.D. Canh, N.N. Long, Optical properties of Mn-doped ZnS semiconductor nanoclusters synthesized by a hydrothermal process, *Opt. Mater.*, **2011**, 33(3), 308-814.
- [66] Lívia C. de S. Viol, E. Raphael, J. Bettini, J.L. Ferrari and M. A. Schiavon, A Simple Strategy to Prepare Colloidal Cu-Doped ZnSe(S) Green Emitter Nanocrystals in Aqueous Media, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2014**, 31, 1084-1090.
- [67] N. Pradhan and D.D. Sarma, Advances in Light-Emitting Doped Semiconductor Nanocrystals, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, 2(21), 2818-2826.

- [68] W. Chen, J.Z. Zhang and A.G. Joly, Optical Properties and Potential Applications of Doped Semiconductor Nanoparticles, *J. Nanosci. Nanotech.* **2004**, 4(8), 919-947.
- [69] J.F. Suyver, S.F. Wuister, J.J. Kelly and A. Meijerink, Synthesis and Photoluminescence of Nanocrystalline ZnS: Mn²⁺, *Nano Lett.*, **2001**, 1(8), 429-433.
- [70] A. Nag, S. Sapra, C. Nagamani, A. Sharma, N. Pradhan, S. V. Bhat and D. D. Sarma, A Study of Mn²⁺ Doping in CdS Nanocrystals, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 3252-3259.
- [71] L.A. Weaver and D.R. Gamelin, Photoluminescence Brightening via Electrochemical Trap Passivation in ZnSe and Mn²⁺-Doped ZnSe Quantum Dots, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 6819-6825.
- [72] R. Beaulac, P.I. Archer, D.R. Gamelin, Luminescence in colloidal Mn²⁺-doped semiconductor nanocrystals, *J. Solid-State Chem.*, **2008**, 181, 1582-1589.
- [73] A.A. Bol and A. Meijerink, Long-lived Mn²⁺ emission in nanocrystalline ZnS: Mn²⁺, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **1998**, 58(24), R15997-16000.
- [74] B. A. Smith, J. Z. Zhang, A. Joly and J. Liu, Luminescence decay kinetics of Mn²⁺-doped ZnS nanoclusters grown in reverse micelles, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **2000**, 62, 2021-2028.
- [75] J. H. Chung, C. S. Ah and D. J. Jang, Formation and Distinctive Decay Times of Surface- and Lattice-Bound Mn²⁺ Impurity Luminescence in ZnS Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 4128-4132.
- [76] C. de Mello Donega', A.A. Bol and A. Meijerink, Time-resolved luminescence of ZnS: Mn²⁺ nanocrystals, *J. Lumin.*, **2002**, 96, 87-93.
- [77] M. Godlewski, W.E. Lamb and B.C. Cavenett, ODMR investigations of recombination processes in ZnSe: Cu, *Solid State Commun.*, **1981**, 39, 595-599.
- [78] C. Corrado, J.K. Cooper and J.Z. Zhang, Cu-Doped ZnS Nanocrystals: Synthesis, Structure, and Optical Properties, *Sci. Adv. Mater.*, **2012**, 4, 254-265.
- [79] C. Corrado, M. Hawker, G. Livingston, S. Medlin, F. Bridges, J. Zhang, Enhanced Cu emission in ZnS : Cu,Cl/ZnS core-shell nanocrystals, *Nanoscale*, **2010**, 2, 1213-1221.
- [80] N. S. Karan, D. D. Sarma, R. M. Kadam, N. Pradhan, Doping Transition Metal (Mn or Cu) Ions in Semiconductor Nanocrystals, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1(19), 2863-2866.
- [81] J. Huang, Y. Yang, S. Xue, B. Yang, S. Liu, and J. Shen, Photoluminescence and electroluminescence of ZnS:Cu nanocrystals in polymeric networks, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 70 (18), 2335-2337.
- [82] W. Que, Y. Zhou, Y.L. Lam, Y.C. Chan and C.H. Kam, Photoluminescence and electroluminescence from copper doped zinc sulphide nanocrystals/polymer composite, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 73(19), 2727-2729.
- [83] M.Wang, L. Sun, X. Fu, C. Liao, C. Yan, Synthesis and optical properties of ZnS:Cu(II) nanoparticles, *Solid State Commun.*, **2000**, 115, 493-496.

- [84] E. Hao, H. Zhang, B. Yang, H. Ren and J. Shen, Preparation of Luminescent Polyelectrolyte/Cu-Doped ZnSe Nanoparticle Multilayer Composite Films, *J. Colloid Interface Sci.*, **2001**, 238, 285–290.
- [85] J. F. Suyver, T. van der Beek, S.F. Wuister, J.J. Kelly and A. Meijerink, Luminescence of nanocrystalline ZnSe:Cu, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 79 (25), 4222-4224.
- [86] S. Gul, Jason K. Cooper, C. Corrado, B. Vollbrecht, F. Bridges, J. Guo and Jin Z. Zhang, Synthesis, Optical and Structural Properties, and Charge Carrier Dynamics of Cu-Doped ZnSe Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 20864–20875.
- [87] Jan W. Stouwdam and Rene´ A. J. Janssen, Electroluminescent Cu-doped CdS Quantum Dots, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 2916–2920.
- [88] C. Corrado, Y. Jiang, F. Oba, M. Kozina, F. Bridges and J.Z. Zhang, Synthesis, Structural, and Optical Properties of Stable ZnS:Cu,Cl Nanocrystals, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, 3830-3839.
- [89] A.A. Bol, J. Ferwerda, J.A. Bergwerff, A. Meijerink, Luminescence of nanocrystalline ZnS: Cu²⁺, *J. Lumin.*, **2002**, 99, 325–334.
- [90] M.W. Porambo, A.L. Marsh, Synthesis and photoluminescent properties of doped ZnS nanocrystals capped by poly(vinylpyrrolidone), *Opt. Mater.*, **2009**, 31, 1631–1635.
- [91] L. Wanjari, D.P. Bisen, R.K. Tamrakar, Photoluminescence behaviour of Cu doped ZnS Nanoparticles synthesized by wet chemical route method, *Adv. Phys. Lett.*, **2015**, 2, 12-15.
- [92] Y. Zheng, Z. Yang and J.Y. Ying, Aqueous Synthesis of Glutathione-Capped ZnSe and Zn_{1-x}Cd_xSe Alloyed Quantum Dots, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1475–1479.
- [93] Z. Deng, F.L. Lie, S. Shen, I. Ghosh, M. Mansuripur and A.J. Muscat, Water-Based Route to Ligand-Selective Synthesis of ZnSe and Cd-Doped ZnSe Quantum Dots with Tunable Ultraviolet A to Blue Photoluminescence, *Langmuir*, **2009**, 25, 434-442.
- [94] Q. Wang, F. Liu, Q. Jiang, X. Chen, D. Wang, Luminescence of Cu²⁺-doped ZnSe quantum dots with different parameters, *Adv. Mat. Res.* **2011**, 148-149, 1268-1272.
- [95] S. Lia, F. Liub, Q. Wangc, X. Chend, P. Yange, Synthesis and characterization of water-soluble Cu²⁺-doped ZnSe quantum dots, *Adv. Mat. Res.* **2009**, 79-82, 2043-2046.
- [96] G. Xue, W. Chao, N. Lu, S. Xingguang, Aqueous synthesis of Cu-doped ZnSe quantum dots, *Journal of Luminescence*, **2011**, 131, 1300–1304.
- [97] N. Pradhan, D. Goorskey, J. Thessing and X. Peng, An Alternative of CdSe Nanocrystal Emitters: Pure and Tunable Impurity Emissions in ZnSe Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17586-17587.
- [98] S. Jana, B.B. Srivastava, S. Acharya, P.K. Santra, N.R. Jana, D.D. Sarmac and N. Pradhan, Prevention of photooxidation in blue–green emitting Cu doped ZnSe nanocrystals, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 2853–2855.
- [99] A. Tang, L. Yi, W. Han, F. Teng, Y. Wang, Y. Hou and M. Gao, Synthesis, optical properties, and superlattice structure of C(I)-doped CdS nanocrystals, *App. Phys, Let*, **2010**, 97, 033112/1-033112/3.

- [100] B.B. Srivastava, S. Jana and N. Pradhan, Doping Cu in Semiconductor Nanocrystals: Some Old and Some New Physical Insights, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1007–1015.
- [101] A.V. Isarov and J. Chrysochoos, Optical and Photochemical Properties of Nonstoichiometric Cadmium Sulfide Nanoparticles: Surface Modification with Copper (II) Ions, *Langmuir* **1997**, 13, 3142-3149.
- [102] C. Wang, S. Xu, Z. Wang and Y. Cui, Key Roles of Impurities in the Stability of Internally Doped Cu:ZnSe Nanocrystals in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 18486–18493.
- [103] *Thèse de doctorat* de Sheraz Gul, University of California Santa Cruz, **2014**.
- [104] S. Jana, B.B. Srivastava and N. Pradhan, Correlation of Dopant States and Host Bandgap in Dual-Doped Semiconductor Nanocrystals, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 1747–1752.
- [105] P. Kannappan and R. Dhanasekaran, Studies on structural and optical properties of ZnSe and ZnSse single crystals grown by CVT method, *J. Cryst. Growth*, **2014**, 401, 691-696.
- [106] R. Rujkorakarn, Optical properties of ZnS_{1-x}Se_x alloys fabricated by plasma-induced isoelectronic substitution, *J. Appl. Phys.*, **2000**, 87(12), 8557-8560.
- [107] H. Hiramatsu, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono, Heteroepitaxial growth of single-phase zinc blende ZnS films on transparent substrates by pulsed laser deposition under H₂S atmosphere, *Solid State Commun.*, **2002**, 124, 411–415.
- [108] S.B. Trivedia, C.-C. Wanga, S. Kutchera, U. Hommerichb, W. Palosz, Crystal growth technology of binary and ternary II–VI semiconductors for photonic applications, *J. Cryst. Growth*, **2008**, 310, 1099–1106.
- [109] K. Saikia, P. Deba, E. Kalita, Facile synthesis of highly luminescent ZnSe(S) alloyed quantum dot for biomedical imaging, *Curr. Appl. Phys.*, **2013**, 13, 925-930
- [110] G-Y. Lan, Y-W. Lin, Y-F. Huang and H-T. Chang, Photo-assisted synthesis of highly fluorescent ZnSe(S) quantum dots in aqueous solution, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 2661–2666.
- [111] N.H. Yen, N. N. Hai, L.V. Vu, P.T. Dung, N.X. Nghĩa, L. Coolen, P.T. Nga, Synthesis and comparative photoluminescence of CdZnSe/ZnS and CdZnSe/ZnSeS alloy quantum dots, *J. Sci. Tech.*, **2014**, 52, 357-372.
- [112] O. Adegoke, P. Mashazi, T. Nyokong, Patricia B.C. Forbes, Fluorescence properties of alloyed ZnSeS quantum dots overcoated with ZnTe and ZnTe/ZnS shells, *Opt. Mater.*, **2016**, 54, 104–110.
- [113] J-U Kim, J-J Lee, H.S. Jang, D.Y. Jeon, H. Yang, Widely Tunable Emissions of Colloidal ZnxCd_{1-x}Se Alloy Quantum Dots Using a Constant Zn/Cd Precursor Ratio, *Nanosci. Nanotech.*, **2011**, 11, 725–729.
- [114] X. Zhong, Z. Zhang, S. Liu, M. Han and W. Knoll, Embryonic Nuclei-Induced Alloying Process for the Reproducible Synthesis of Blue-Emitting Zn_xCd_{1-x}Se Nanocrystals with Long-Time Thermal Stability in Size Distribution and Emission Wavelength, *J. Phys. Chem.B*, **2004**, 108, 15552-15559.

- [115] X. Wang, X. Ren, K. Kahen, M.A. Hahn, M. Rajeswaran, S.M. Zacher, J. Silcox, G.E. Cragg, A.L. Efros and T.D. Krauss, Non-blinking semiconductor nanocrystals, *Nature*, **2009**, 459, 686–689.
- [116] R.E. Bailey and S. Nie, Alloyed Semiconductor Quantum Dots: Tuning the Optical Properties without Changing the Particle Size, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 7100-7106.
- [117] X.H. Zhong, Y. Y. Feng, Y.L. Zhang, Z.Y. Gu and L. Zou, Alloyed $Zn_xCd_{1-x}S$ Nanocrystals with Highly Narrow Luminescence Spectral Width, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 13559-13563
- [118] W.K. Bae, M.K. Nam, K. Char and S. Lee, Gram-Scale One-Pot Synthesis of Highly Luminescent Blue Emitting $Cd_{1-x}Zn_xS/ZnS$ Nanocrystals, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 5307-5313.
- [119] L.A. Swafford, L.A. Weigand, M.J. Bowers, J.R. McBride, J.L. Rapaport, T.L. Watt, S.K. Dixit, L.C. Feldman and S.J. Rosenthal, Homogeneously Alloyed CdS_xSe_{1-x} Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Composition/Size-Dependent Band Gap, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12299-12306.
- [120] *Thèse de doctorat* de Aurélie Lefrancois, Université de Grenoble, **2006**.
- [121] H. Zhong, S.S. Lo, T. Mirkovic, Y. Li, Y. Ding and G. Scholes, Noninjection gram-scale synthesis of monodisperse pyramidal $CuInS_2$ nanocrystals and their size-dependent properties, *ACS Nano*, **2010**, 4(9), 5253-5262.
- [122] D. Aldakov, A. Lefrançois, P. Reiss, Ternary and quaternary metal chalcogenide nanocrystals: synthesis, properties and applications, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, 1, 3756-3776.
- [123] T. Ogawa, T. Kuzuya, Y. Hamanaka et K. Sumiyama, Synthesis of Ag–In binary sulfide nanoparticles—structural tuning and their photoluminescence properties, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20(11), 2226-2231.
- [124] B. Chen, H. Zhong, W. Zhang, Z. Tan, Y. Li, C. Yu, T. Zhai, Y. Bando, S. Yang et B. Zou, Highly Emissive and Color-Tunable $CuInS_2$ -based Colloidal Semiconductor Nanocrystals: Off-Stoichiometry Effects and Improved Electroluminescence Performance, *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, 22, 2081–2088.
- [125] E. Soheyli, R. Sahraei and G. Nabiyouni, pH-dependent optical properties of N-acetyl-L-cysteine-capped $ZnSe(S)$ nanocrystals with intense/stable emissions, *J Nanopart. Res.*, **2017**, 19, 92.
- [126] K. Saikia, P. Deb and E. Kalita, Sensitive fluorescence response of $ZnSe(S)$ quantum dots: an efficient fluorescence probe, *Phys. Scr.*, **2013**, 87, 065802.
- [127] B. Ke, X. Bai, R. Wang, Y. Shen, C. Cai, K. Bai, R. Zeng, B. Zoub and Z. Chen, Alkylthiol-enabled Se powder dissolving for phosphine-free synthesis of highly emissive, largesized and spherical Mn-doped $ZnSeS$ nanocrystals, *RSC Adv.*, **2017**, 7, 44867–44873.
- [128] J. Zimdars, J. Pilger, M. Entrup, D. Deiting, A.H. Schaferc and M. Bredola, A facile synthesis of alloyed Mn-doped $ZnSeS$ nanoparticles using a modified selenium/sulfur precursor in a one-pot approach, *New J. Chem.*, **2016**, 40, 8465-8470.

- [129] E. Soheyli, R. Sahraei, G. Nabiyouni, A.A. Hatamnia, A. Rostamzad, S. Soheyli, Aqueous-based synthesis of Cd-free and highly emissive Fe-doped ZnSe(S)/ZnSe(S) core/shell quantum dots with antibacterial activity, *J. Colloid Interface Sci.*, **2018**, 529, 520–530.
- [130] H. Nishimura, Y. Lin, M. Hizume, T. Taniguchi, N. Shigekawa, T. Takagi, S. Sobue, S. Kawai, E. Okuno and D-G Kim, Synthesis of Mn-Doped ZnSe-ZnS Alloy Quantum Dots by a Hydrothermal Method, *Chem. Lett.* **2019**, 48, 1081-1083.
- [131] R. Zeng, R. Shen, Y. Zhao, Z. Sun, X. Li, J. Zheng, S. Caob and B. Zouc, Water-soluble, highly emissive, color-tunable, and stable Cu-doped ZnSeS/ZnS core/shell nanocrystals, *Cryst. Eng. Comm.*, **2014**, 16, 3414-3423.
- [132] E. Kheirandish, J.C. Marnocha and N. Kouklin, Controlling opto-electronic characteristics of ternary II–VI alloyed quantum dots: alcohol processing assay, *Mater. Res. Express.* **2020**, 7, 075008.
- [133] M. Mrad, T.B. Chaabane, H. Rinnert, B. Lavinia, J. Jasniewski, G. Medjahdi and R. Schneider, Aqueous Synthesis for Highly Emissive 3-Mercaptopropionic Acid-Capped AIZS Quantum Dots, *Inorg. Chem.*, **2020**, 59(9), 6220–6231.
- [134] H. Qian, X. Qiu, L. Li and J. Ren, Microwave-Assisted Aqueous Synthesis: A Rapid Approach to Prepare Highly Luminescent ZnSe(S) Alloyed Quantum Dots, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 9034-9040.

Chapitre II:

Aqueous synthesis of highly luminescent ternary alloyed Mn-doped ZnSeS quantum dots capped with 2-mercaptopropionic acid

Introduction

L'étude des nanocristaux semiconducteurs dopés a attiré l'attention de nombreux chercheurs en raison de leurs propriétés qui sont généralement bien meilleures que celles des QDs non-dopés. En effet, l'ajout du dopant au cours de la synthèse des QDs permet de les doter de nouvelles fonctionnalités par modulation de leurs propriétés électroniques et optiques, notamment la couleur d'émission de PL qui l'on peut faire varier sur une large gamme spectrale simplement en variant le dopant. Parmi les dopants les plus étudiés, on peut citer les ions Mn^{2+} qui ont l'avantage de conférer aux QDs des propriétés magnéto-optiques, une émission orange ainsi que des rendements quantiques très élevés. Le dopage avec Mn est généralement étudié pour les QDs ayant une large bande interdite, notamment ZnS et ZnSe, ce qui favorise le transfert des porteurs de charge photoinduit du matériau hôte vers les états d'énergie du dopant Mn conduisant à une émission orange différente de celle des QDs non-dopés.

Dans ce chapitre, nous allons présenter le dopage de QDs ternaires $ZnSe_{(1-x)}S_x$ par des ions Mn^{2+} . Jusqu'à cette étude, les QDs $ZnSe_{(1-x)}S_x:Mn$ ayant une émission liée au Mn pure et un rendement quantique très élevé n'ont été préparés que dans un milieu organique, à haute température en utilisant le dodécane-thiol comme ligand. Ce procédé est complexe, coûteux et nécessite un transfert de phase des QDs en milieux aqueux pour permettre leur utilisation notamment dans les applications biologiques.

La synthèse en milieu aqueux est une alternative pour la préparation de QDs $ZnSe_{(1-x)}S_x:Mn$ directement solubles dans l'eau. De plus, cette méthode est plus simple, moins coûteuse et utilise des réactifs moins toxiques que ceux utilisés en milieu organique.

Dans ce chapitre, nous présenterons une nouvelle méthode de synthèse en milieu aqueux des QDs cœurs $ZnSe_{0,5}S_{0,5}:Mn$ et cœurs/coquille $ZnSe_{0,5}S_{0,5}:Mn/ZnS$ et décrirons les propriétés optiques et structurales des nanocristaux obtenus. Les résultats obtenus sont comparables à ceux des QDs préparés en milieu organique et montrent que les QDs $ZnSe_{0,5}S_{0,5}:Mn/ZnS$ ont un fort potentiel dans différentes applications comme l'imagerie et la détection.

Aqueous synthesis of highly luminescent ternary alloyed Mn-doped ZnSeS quantum dots capped with 2-mercaptopropionic acid

Abstract

Highly photoluminescent and water dispersible ternary alloyed Mn-doped ZnSe_{0.5}S_{0.5} and core/shell Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS quantum dots (QDs) with pure dopant emission were synthesized through a simple aqueous route using thiolactic acid (2-MPA) as a capping ligand. Transmission electron microscopy and X-ray diffraction show that Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} nanocrystals are of spherical shape, with a diameter of 2.4 nm and a cubic zinc blende structure. With the overcoating of the ZnS shell, the particle size increases to 3.7 nm, which confirms the epitaxial growth of the shell on Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} cores. The photoluminescence (PL) quantum yield depends on the Mn loading and reaches 22% for Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} cores doped with 10% Mn and 41% after the growth of ZnS at the surface of the cores due to the effective elimination of surface-trap states. Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs exhibit also long PL lifetimes (up to 681 μs) indicating that the emission originates from the spin forbidden Mn²⁺ ⁴T₁ → ⁶A₁ transition. Electron paramagnetic resonance and X-ray photoelectron spectroscopy results suggest that Mn²⁺ ions are located at the interface of core/shell Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs. Further, the stability of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs was also investigated along with their transfer in organic phase using octanethiol.

Keywords: Quantum dots; Mn-doped ZnSe_{0.5}S_{0.5}; core/shell Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS; 2-mercaptopropionic acid; Photoluminescence; Stability

II. 1. Introduction

In recent years, doped semiconductor nanocrystals (quantum dots, QDs) have attracted high interest due to the novel properties like optical, electronic or magnetic brought to QDs by the dopant [1-4]. Doping QDs with Mn^{2+} ions allows the engineering of nanocrystals with an emission usually located between 570 and 590 nm originating from the ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ transition of Mn^{2+} ions in the host material [1-8]. Large bandgap QDs doped with Mn^{2+} exhibit a high Stokes shift that avoids self-absorption and the photoluminescence (PL) is of higher thermal stability than conventional binary or ternary semiconductor QDs which makes Mn-doped QDs of high potential for light-emitting diodes (LEDs) or laser applications [9]. Moreover, the PL lifetime of Mn-doped QDs is in the ms scale which allows to easily distinguish the dopant related emission from the background, which is of high interest for bio-applications [5,10,11].

Mn-doping is usually performed using wide bandgap semiconductors like ZnO, ZnS or ZnSe as host materials because the doping allows to tune their PL emission to the visible range but also due to the lower cytotoxicity of these QDs compared to Cd^{2+} -based ones. Mn-doped ZnS or ZnSe QDs can be prepared in organic or aqueous phase via the growth-doping or the nucleation-doping strategies, the latter being of high interest to uniformly dope the host nanocrystals [12-14]. High quality Mn:ZnS and Mn:ZnSe QDs with pure dopant emission and PL quantum yields (QYs) up to 50% are usually prepared at high temperature on organic medium using fatty acids or amines or tri-n-butylphosphine as capping agents [15-19].

Aqueous phase synthesis is an alternative method to produce Mn-doped ZnS or ZnSe QDs and affords dots dispersible in water without any ligand exchange or encapsulation. Moreover, the aqueous phase synthesis is cheaper and uses fewer toxic reagents than syntheses conducted in organic phase. However, the PL QYs of these QDs are lower than those prepared in organic media (values are usually below 24%) [20-23]. A dual emission of the dopant and of the host material is also sometimes observed. The PL QY of water dispersible Mn:ZnS or Mn:ZnSe QDs can markedly be increased by introducing a ZnS shell at their surface [24]. When the shelling is conducted at high temperature under hydrothermal conditions or under microwave irradiation, S^{2-} ions diffuse from the shell into the ZnSe core to form ternary alloyed ZnSeS core QDs capped by a ZnS shell [25]. The formation of gradient alloyed ZnSe/ZnSeS with improved optical properties was also observed after the irradiation of thioacid-capped ZnSe QDs due to the light induced decomposition of the thiol-based ligand that generates S^{2-} ions [26]. Due to their high stability and enhanced PL QYs, ZnSeS and core/shell ZnSeS/ZnS QDs have been demonstrated to be of high potential for lasers, sensing and bioimaging [27-30].

Mn:ZnSeS and Mn:ZnSeS/ZnS QDs with PL QYs up to 50% and exhibiting pure dopant emission can be prepared at high temperature in organic media via the nucleation-doping strategy [31-33]. Only one recent report describes the hydrothermal synthesis of Mn:ZnSeS QDs with a dual dopant and defect related PL emissions and the PL QY of these nanocrystals was not provided [34].

We report here a new and easy aqueous synthesis of 2-MPA-capped Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} and Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs exhibiting PL QYs up to 41% for the core/shell nanocrystals, value that favourably compares with hydrophobic Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs prepared in organic phase after their transfer to water. Moreover, Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} and Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs show almost pure dopant emission located at ca. 580 nm. Electron paramagnetic resonance (EPR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results suggest that the dots were formed via a growth doping mechanism and that the Mn²⁺ dopant is localized at the interface between the core and the shell. Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} and Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs were also demonstrated to be of high stability under UV irradiation. Ligand exchanges can also be conducted on these nanocrystals without alteration of their optical properties.

II. 2. Experimental section

II.2.1. Materials

Zinc nitrate hexahydrate Zn(NO₃)₂·6H₂O (> 99.0%, Sigma Aldrich), manganese acetate tetrahydrate Mn(OAc)₂·4H₂O (99%, ABCR), thiolactic acid, 2-MPA (95%, Sigma Aldrich), 3-mercaptopropionic acid, 3-MPA (> 99%, Sigma Aldrich), selenium powder (99.5+%, Sigma Aldrich), sodium borohydride (99%, Sigma Aldrich), sodium sulfide nonahydrate (98.0% min, Alfa Aesar), 1-octanethiol (98%, Alfa Aesar), L-glutathione reduced GSH (> 98.0%, Sigma Aldrich), N-acetyl-L-cysteine NAC (> 99%, Sigma Aldrich) and 2-dimethylaminoethanethiol hydrochloride DMAT (95%, Acros Organics) were used without further purification.

II.2.2. Synthesis of Mn-doped ZnSe_{0.5}S_{0.5} cores

A one-pot three-steps method was developed for the preparation of Mn²⁺-doped ZnSe_{0.5}S_{0.5} cores. The following synthetic protocol describes the preparation of the 10% Mn²⁺-doped cores. In a three-necked flask, the metal precursors (0.75 mmol of Zn(NO₃)₂ and 0.075 mmol of Mn(OAc)₂) and 2-MPA (100 μL, 1.147 mmol) are solubilized in 20 mL of ultrapure water at room temperature. The pH of the solution is adjusted to 7 by adding dropwise a 1M NaOH aqueous solution and oxygen is removed from the reaction medium by bubbling with argon for 30 min. In another reaction flask, the NaHSe solution was prepared by reacting 0.215 mmol of

Se(0) with 7.93 mmol of NaBH₄ in 4 mL of ultra-pure water. The solution becomes colorless after 10 min of stirring under argon. The NaHSe solution is then quickly injected into the reaction flask and stirring is maintained for 15 min. Next, Na₂S·9H₂O (0.215 mmol) in 2 mL of water was quickly injected into the above mixture which is further stirred for 5 min at room temperature. Finally, the reaction mixture was heated at 100°C under argon. During the growth of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs, aliquots were taken at various time intervals for UV-visible absorption and fluorescence analyses. After cooling to a room temperature, Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs were recovered by adding ethanol to the reaction mixture followed by centrifugation (1700g for 15min). Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs were purified by washing with ethanol (2 x 20 mL).

II.2.3. Overcoating Mn-doped ZnSe_{0.5}S_{0.5} cores with a ZnS shell

After a growth time of 7 h at 100°C, a ZnS shell was deposited at the surface of Mn-doped ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs. A monolayer of ZnS can be considered as a shell that measures 0.27 nm (the distance between consecutive planes in bulk cubic ZnS) along the major axis of the prolate-shaped dots [35]. Thus, one additional layer should increase the diameter by 0.54 nm. The amount of Zn²⁺ and S²⁻ precursors required for the introduction of one monolayer was determined by the number of surface atoms of a given size of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs. Considering that core ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs have an average diameter of ca. 2.4 nm (based on TEM experiments), one injection of Zn(NO₃)₂ and of Na₂S·9H₂O/2-MPA stock solutions can be considered to be a one monolayer addition. The ZnS shell cannot be assumed to coat the nanocrystals evenly to make up a perfect monolayer because the shape of the nanocrystals is not a perfect sphere.

To the Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} crude cores at 100 °C were simultaneously added via two syringes 0.65 mL of a 0.15 M Zn(NO₃)₂ solution and 0.65 mL of a 0.1 M Na₂S·9H₂O/0.04 M 2-MPA solution (pH adjusted to 7). The same operation is repeated every hour. An injection of Zn²⁺ and S²⁻/2-MPA precursors is considered to allow the addition of a monolayer to the surface of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} cores. Aliquots were taken before each injection and the UV-visible absorption and fluorescence spectra were recorded to monitor the growth of the shell. When the reaction was completed, the core/shell Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs were precipitated with ethanol, collected by centrifugation (1700 g for 15 min) and washed with ethanol (2 x 20 mL).

II.2.4. Photostability experiments

The photostability was evaluated by continuously irradiating an aqueous dispersion of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs with a Hg-Xe lamp for 1 h (light intensity of 50 mW/cm²). The optical properties were monitored by UV-visible and fluorescence spectroscopy.

II.2.5. Phase transfer

The phase transfer method reported by Tsay *et al.* [36] was used to transfer Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs from an aqueous medium to an organic medium, with slight modifications. To 2-MPA-capped Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS dispersed in water was added octanethiol (1 mL) and acetone (1.9 mL) used as interfacial solvent. The mixture was vigorously stirred and heated for 3 h at 60°C. A complete phase separation was observed. The organic layer containing octanethiol-capped Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs was separated, diluted with toluene (4 mL) and further refluxed at 100°C for 4 h to repair the surface defects generated by the ligand exchange. Finally, after cooling to room temperature, QDs were precipitated with ethanol, recovered by centrifugation (1700 g for 15 min) and washed with ethanol (2 x 20 mL).

II.2.6. Characterization

Transmission electron microscopy (TEM) and high-resolution (HR-TEM) measurements were performed on a Philips CM200 instrument operating at 200 kV. A drop of the QDs dispersed in water was deposited onto a carbon film-supported copper grid. The powder X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded using a Panalytical X'Pert Pro MPD diffractometer using Cu K α radiation ($\lambda = 0.15418$ nm). The dried samples were placed on a silicon zero-background sample holder and the XRD patterns were recorded at room temperature. XRD patterns were analyzed using TOPAS (Bruker AXS, Version 4-2). Hydrodynamic QDs sizes, polydispersity indexes (PDI), and Zeta potential measurements were determined by dynamic light scattering (DLS) on a Zetasizer Nano ZS (green laser beam 532 nm) (Malvern Panalytical, UK), Cuvette DTS1070. Thermogravimetric analysis (TGA) was conducted under air atmosphere from room temperature to 800°C at a heating rate of 10°C/min using a TGA/DSC1 STAR equipment (MettlerToledo). Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) measurements were conducted on a Varian 720-ES equipment.

FT-IR absorption spectra were recorded on a Bruker ALPHA spectrometer. UV-visible absorption spectra were obtained with a Thermo Scientific Evolution 220 UV-visible spectrophotometer and photoluminescence (PL) emission spectra were recorded on a Horiba Fluoromax-4 Jobin Yvon spectrofluorometer. PL spectra were spectrally corrected and PL QYs were determined relative to Rhodamine 6G in ethanol (PL QY = 94%). For the time resolved photoluminescence (TR-PL) experiments, the QDs were pumped by the 355 nm line of a frequency-tripled YAG (yttrium aluminum garnet):Nd laser. The laser pulse frequency, energy and duration were typically equal to 10 Hz, 50 μ J and 10 ns, respectively. The PL signal was

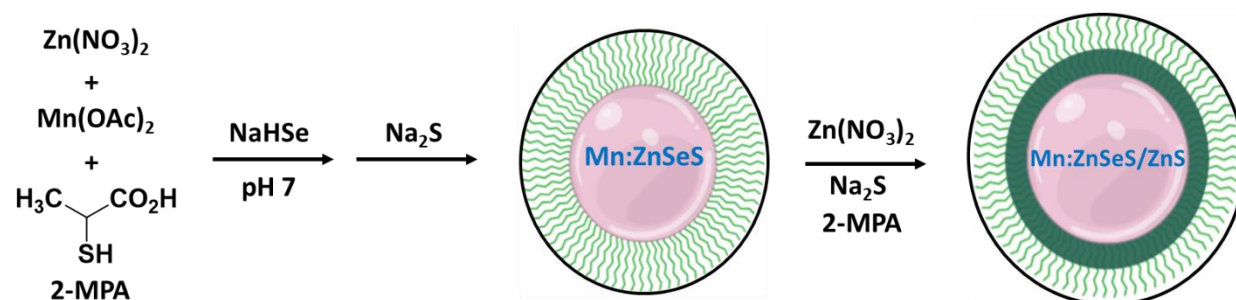
analysed by a monochromator equipped with a 600 grooves/mm grating and by a photomultiplier tube cooled at 190 K. The rise time of the detector is equal to around 3 ns.

X-band EPR spectra were recorded in non-saturating conditions on a Bruker ELEXSYS 500 spectrometer equipped with an Oxford instrument continuous-flow liquid-helium cryostat and a temperature control system. Typical conditions were: $T = 20$ K, 5 G amplitude modulation, $\nu = 9.402$ GHz and microwave power = 0.63 mW.

II.3. Results and discussion

II.3.1. Synthesis and optical properties of Mn-doped ZnSe_{0.5}S_{0.5}@2-MPA QDs

Mn-doped ZnSe_{0.5}S_{0.5} core QDs were prepared by reacting an aqueous solution of Zn(NO₃)₂, Mn(OAc)₂ and the ligand 2-MPA with NaHSe and Na₂S at room temperature followed by heating at 100°C (Scheme II.1).



Scheme II.1: Schematic illustration for the aqueous-phase synthesis of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs

In preliminary experiments, we first evaluated the influence of the reactant ratio on the optical properties of Mn:ZnSe_(1-x)S_x QDs using 2-MPA as ligand and found that the highest PL intensity was obtained using a Zn/Se/S ratio of 1/0.28/0.28. The structure of the ligand was also varied. Experiments were conducted at pH 7 using thiolactic acid (2-MPA), 3-mercaptopropionic acid (3-MPA), N-acetylcysteine (NAC) and glutathione (GSH) as capping ligands. As can be seen in Figure II.1, only the use of 2-MPA afforded Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs exhibiting almost pure dopant related emission at 582 nm. Using 3-MPA, NAC or GSH, a host surface defect-related emission located at 477 nm for 3-MPA and NAC and at 437 nm for GSH can be observed associated to the Mn²⁺ emission.

These results suggest that the use of 3-MPA, NAC and GSH affords nanocrystals in which the energy transfer from the $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ host to the Mn^{2+} dopant is not optimal. The signals at 477 and 437 nm are ascribed to Zn vacancies (V_{Zn}) and S or Se vacancies (V_{S} or V_{Se}), respectively [37,38]. Noteworthy is also the significant shift of the Mn^{2+} PL emission when varying the structure of the ligand (560, 581, 582 and 625 nm using NAC, 2-MPA, 3-MPA and GSH, respectively) which is related to the Mn^{2+} cations location in $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ QDs or to Mn-Mn interactions [16,39].

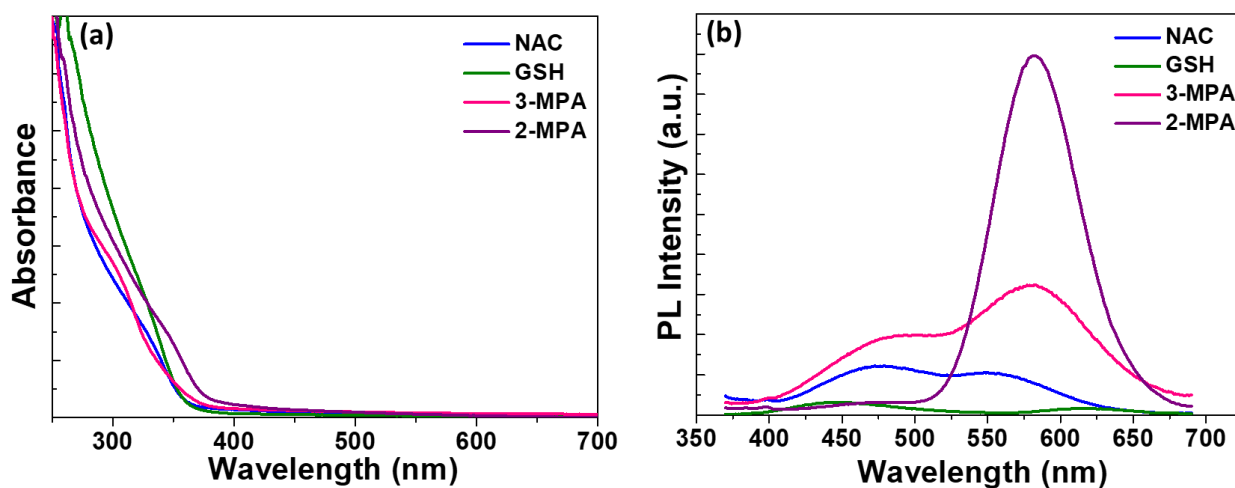


Figure II.1: (a) UV-visible absorbance and (b) PL emission spectra of $\text{Mn}:\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ QDs using NAC, GSH, 3-MPA or 2-MPA as capping ligand

Another important result observed in these preliminary tests is that undoped $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ QDs prepared using 2-MPA as ligand exhibit almost no fluorescence (data not shown) while a strong defect state emission at 484 nm was observed when using 3-MPA (Figure II.2). Despite its structural similarities with 3-MPA, 2-MPA has very scarcely been used as ligand for the stabilization of QDs and no data are available related to its interactions with metal salts used to engineer the dots [40-42]. When adding the Mn^{2+} dopant in the reaction medium, almost pure dopant emission is observed after the injection of NaHSe and Na_2S , suggesting that 2-MPA-capped MnSeS nuclei or related species are responsible for the PL emission observed.

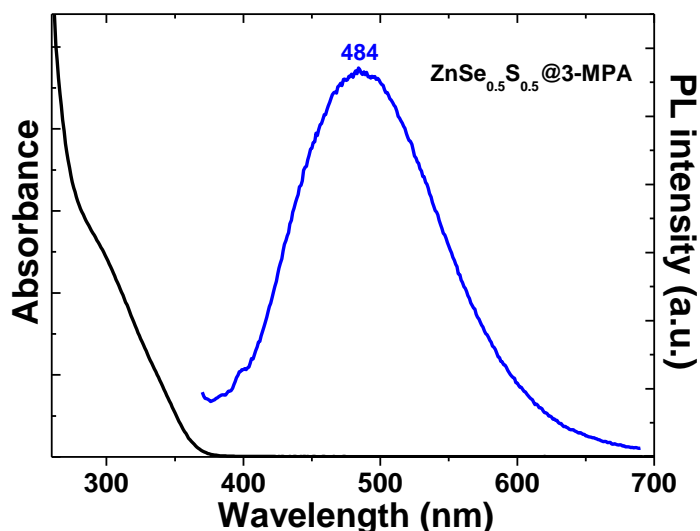


Figure II.2: UV-visible absorbance and PL emission spectra of 3-MPA-capped $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ QDs

The FT-IR spectrum of pure 2-MPA shows signals at 2555 cm^{-1} (S-H stretching) and at 1699 cm^{-1} (C=O stretching) (Figure II.3). The SH signal disappears upon mixing with $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ and two signals characteristic of the asymmetric and of the symmetric stretching of carboxylate metal salts COOM (M = Zn or Mn) can be observed at 1563 and 1353 cm^{-1} , respectively [43].

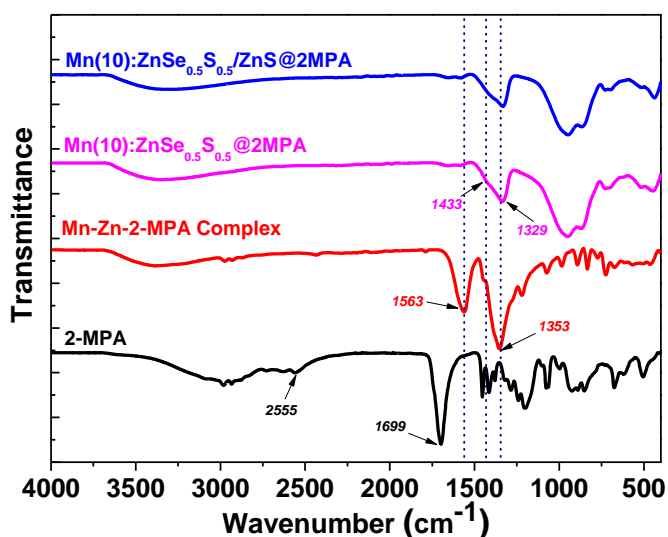


Figure II.3: FT-IR spectra of 2-MPA, of the Mn-Zn-2-MPA complex and of 2-MPA capped Mn (10): $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ and Mn(10): $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{ZnS}$ QDs

As no PL is observed in the absence of Mn, we privilege the formation of bi- or polynuclear complexes like **2** and **3** rather than the monometallic complex **1** to be the species in solution

before the addition of NaHSe and Na₂S (Figure II.4) [44,45]. The signals of the carboxylate function are markedly shifted to 1433 and 1329 cm⁻¹ in Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} and Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs indicating that such metal-2-MPA complexes remain present at the surface of the dots after the growth step.

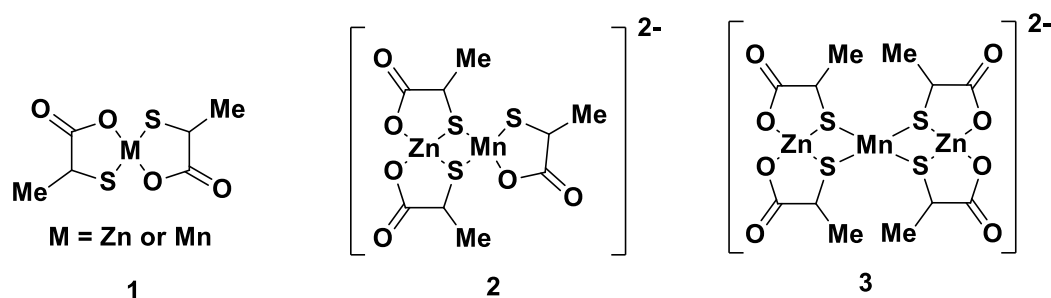


Figure II.4: Structures of the complexes formed between 2-MPA, Zn(NO₃)₂ and Mn(OAc)₂

Using 2-MPA as ligand, the influence of the pH of the reaction medium was also investigated. The highest PL intensity was observed at pH 7 and decreased significantly at pH 5 and especially at pH 9 (Figure II.5).

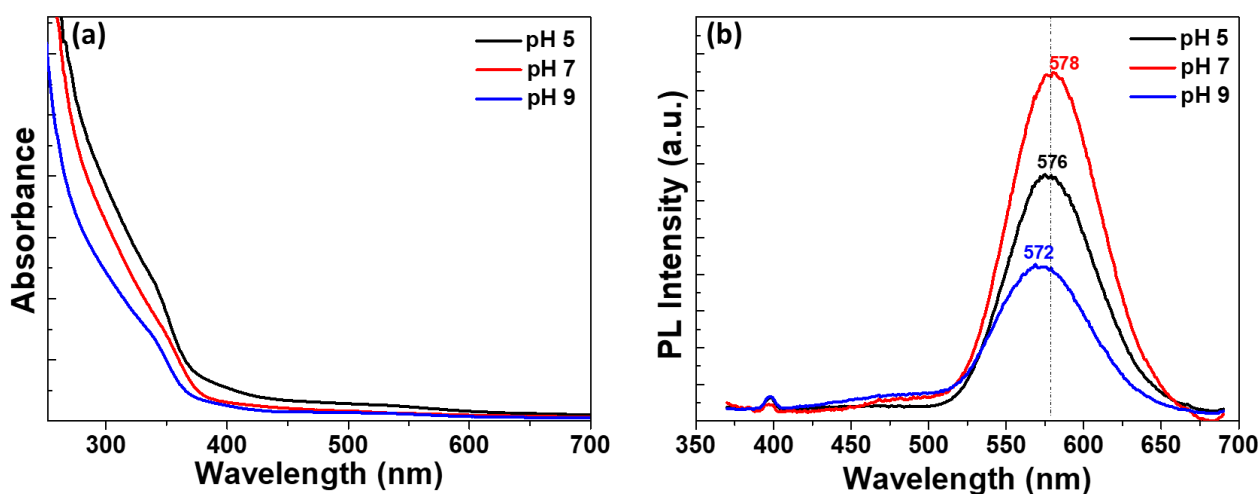


Figure II.5: (a) UV-visible absorption and (b) PL emission spectra of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs when varying the pH of the reaction medium

The changes of pH during the synthesis had no influence on the crystallinity of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs which exhibit a zinc blende structure (*vide infra*) (Figure II.6). The pH value of 7 was kept in all further experiments.

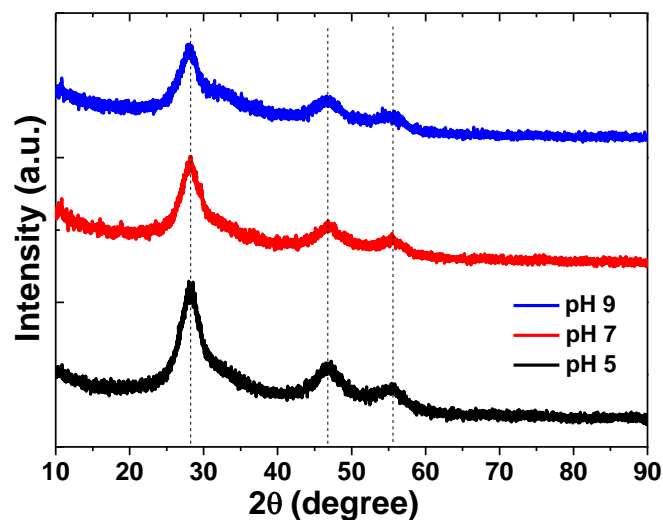


Figure II.6: XRD patterns of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs when varying the pH of the reaction medium

Figure II.7 shows the temporal evolution of UV-visible and the PL emission spectra of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs (10% doping) during their growth at 100°C. The adsorption edge is located at ca. 380 nm. The first exciton absorption peak appearing as a shoulder shift from 338 to 347 nm during the 7 h of heating, indicating the growth of the ZnSe_{0.5}S_{0.5} core (Figure II.7-a). The ⁴T₁ → ⁶A₁ emission of Mn²⁺ appears after 2 h of heating suggesting that both the formation rate of MnSeS nuclei and/or Mn-containing 2-MPA complexes and their incorporation into the ZnSe_{0.5}S_{0.5} host material are slow (Figure II.7-b), which agrees well with results obtained for Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs prepared at high temperature in organic media [31]. A large Stokes shift of ca. 240 nm can be observed due to the high energy difference between the bandgap of the ZnSe_{0.5}S_{0.5} host and the Mn²⁺ ⁴T₁ → ⁶A₁ d-d transition. The PL intensity increases gradually until 7 h, which confirms the successful incorporation of Mn²⁺ in the ZnSe_{0.5}S_{0.5} host. Moreover, only a very weak defect related emission centered at ca. 480 nm can be observed for ZnSe_{0.5}S_{0.5}, indicating the efficient energy transfer between the ZnSe_{0.5}S_{0.5} host and the dopant. Extending the heating over 7 h caused a decrease of the PL intensity likely due to the increase of surface defects.

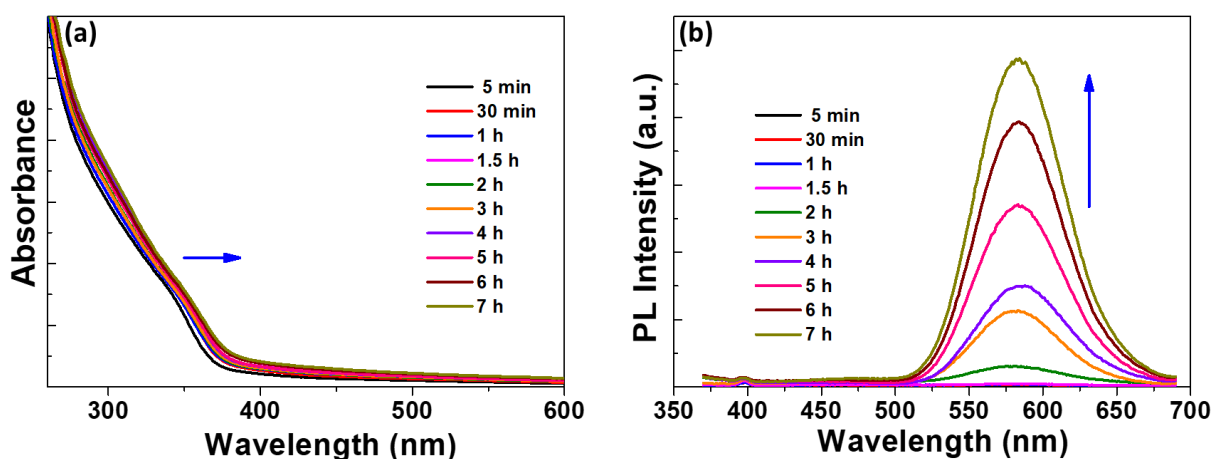


Figure II.7: Temporal evolution of (a) UV-visible and (b) PL emission spectra of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs during the synthesis at 100°C

Figure II.8-a shows the PL emission spectra of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs when varying the loading in Mn²⁺ (1.25, 2.5, 5, 10 and 15 mol% relative to Zn²⁺). The PL intensity increases with the Mn²⁺ concentration and reaches its maximum for the 10% doping. A slight shift of the PL emission maximum from 574 to 580 nm is also observed with the increase of the Mn loading, which originates from Mn-Mn interactions in Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} nanocrystals [5]. Simultaneously, the PL QY increases with the loading in Mn (values of 5.1, 6.3, 17.7 and 22% were measured for the doping percentages of 1.25, 2.5, 5 and 10%, respectively). Further increasing the Mn²⁺ concentration was found to be deleterious on the PL QY (15.1% for the sample doped with 15% Mn) likely due to a self-quenching caused by the proximity of Mn²⁺ emission centers in the QDs [5]. No defects were generated in the ZnSe_{0.5}S_{0.5} crystal lattice by the Mn²⁺ loading as demonstrated by XRD (*vide infra*). Noteworthy is also that the amount of Mn²⁺ incorporated in ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs is markedly lower than the nominal Mn²⁺ value as observed by XPS analysis (*vide infra*). The actual doping percentages are of 0.31, 0.57, 1.33 and 1.66% for initial loading of 1.25, 2.5, 5 and 10% Mn²⁺. The amounts of Zn and Mn elements were also quantified using ICP-OES. Mn/Zn ratios of 0.29/100, 0.51/100, 1.40/100 and 1.65/100 were determined for feed ratios of 1.25/100, 2.5/100, 5/100 and 10/100, respectively. These results are in good agreement with XPS analyses and confirm the low reactivity of 2-MPA-capped MnSeS nuclei or 2-MPA-Mn complexes that only weakly incorporate into the ZnSe_{0.5}S_{0.5} host material.

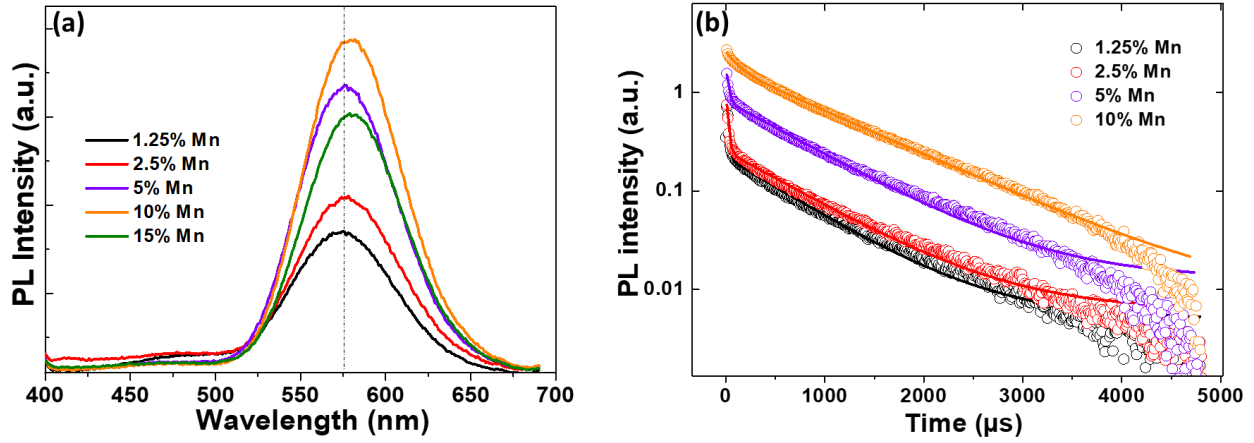


Figure II.8: (a) PL emission spectra of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs when varying the Mn²⁺ dopant percentage (reactions were conducted at pH 7 and the heating time was fixed at 7 h), (b) PL decay curves of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs when varying the Mn²⁺ loading. Spectra were recorded at the maximum emission wavelength and an excitation of 355 nm was used

Time-resolved PL decay measurements were conducted to understand the PL emission mechanism. The PL decays were recorded at the PL maximum of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs when varying the dopant concentration from 1.25 to 10% and are shown in Figure II.8-b. The data were best fitted to a bi-exponential function $I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$, where τ_1 and τ_2 are the time constants of the PL and A_1 and A_2 the normalized amplitudes of the components. The average lifetime τ_{av} was determined using the formula $\tau_{av} = (A_1\tau_1 + A_2\tau_2)/(A_1 + A_2)$. The time constants are given in Table II.1. The PL decays are characterized by a short lifetime τ_1 varying from 14 to 122 ns and a long lifetime τ_2 varying from 700 μ s to ca. 1 ms with the increase of the Mn²⁺ doping. The fast lifetime corresponds to the defect state emission eventually combined with a non-radiative decay and the slow one to the spin forbidden Mn²⁺ $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$ transition of the electrons in the ZnSe_{0.5}S_{0.5} host [7,19]. The A_2 contribution is significantly higher for the 5 and 10% doping in Mn, which agrees well with the PL QYs determined for the dots. Finally, the average lifetime τ_{av} are of ca. 85 μ s for 1.25 and 2.5 doping in Mn²⁺ but markedly increase for the 5 and 10% doping to 295 and 681 μ s, which agrees well with values reported in the literature for Mn-doped ZnSe_{0.5}S_{0.5} [33] and Mn-doped ZnS or ZnSe QDs [16].

Table II.1: Time constant τ_1 and τ_2 and the contributions of decays A_1 and A_2 of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs when varying the dopant percentage from 1.25 to 10%

Sample	A_1 (%)	τ_1 (ns)	A_2 (%)	τ_2 (μ s)	τ_{av} (μ s)
Mn(1.25):ZnSe _{0.5} S _{0.5}	87.57	14.1	12.43	701	87.113
Mn(2.5):ZnSe _{0.5} S _{0.5}	88.74	17.7	11.26	758	85.376
Mn(5):ZnSe _{0.5} S _{0.5}	62.15	21.4	37.85	781	295.625
Mn(10):ZnSe _{0.5} S _{0.5}	29.84	122	70.16	972	681.943

II.3.2. Optical properties of core/shell Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs

The epitaxial growth of a ZnS shell at the surface of the Mn (10):ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs was conducted by simultaneously injecting Zn(NO₃)₂ and Na₂S/2-MPA aqueous solutions each hour into the reaction mixture at 100°C after 7 h of core growth (Scheme II.1). Each injection corresponds to a monolayer of ZnS grown at the periphery of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs. ZnS is a wide bandgap semiconductor ($E_{g,bulk} = 3.7$ eV) and core/shell Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs will be of type-I [24]. The ZnS shell should not only constitute a barrier protecting the optically active Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} core from the surrounding aqueous medium but also passivate surface trap states and thus improve the PL QY [24]. During the shell growth, a redshift of both UV-visible absorption (from 360 to 367 nm) and of PL emission spectra (from 582 to 586 nm) was observed, which clearly indicates the deposition of the ZnS shell without any diffusion of S²⁻ or substitution of Mn²⁺ by Zn²⁺ into the ZnSe_{0.5}S_{0.5} core (Figure II.9-a and b). These anion and cation exchanges would result in a blue shift of the UV-visible absorption spectra and to a decrease of the Mn²⁺ related emission, respectively. An increase of the PL intensity was observed until five monolayers of ZnS were added at the surface of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}. A marked increase of the PL QY from 22% to 41% was also observed after the shell growth due to the promotion of radiative recombination pathways. Further increasing the thickness of the ZnS shell caused a decrease of the PL QY likely due to the weak lattice contraction observed after introduction of the ZnS shell at the surface of the ZnSe_{0.5}S_{0.5} core (a values of 0.551 and 0.542 nm were determined for Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} and Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} /ZnS QDs, respectively, see Figure II.S1 and Figure II.S2 in the supporting information).

The PL decay curves of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} and Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs are presented in Figure II.9-c and, as previously, were fitted by a biexponential function. The PL lifetime parameters are summarized in Table II.2. A slight decrease of the long PL lifetime τ_2 is observed after introduction of the ZnS shell from 972 μ s for Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs to 792 μ s for Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs. As the PL QY of core/shell QDs is significantly enhanced and as surface defects and traps are expected to be removed, the decrease of the PL lifetime may arise from a modification of the Mn²⁺ local environment due to the introduction of the ZnS shell. In addition, a partial diffusion of Mn²⁺ ions from the ZnSe_{0.5}S_{0.5} core to the ZnS shell cannot be excluded.

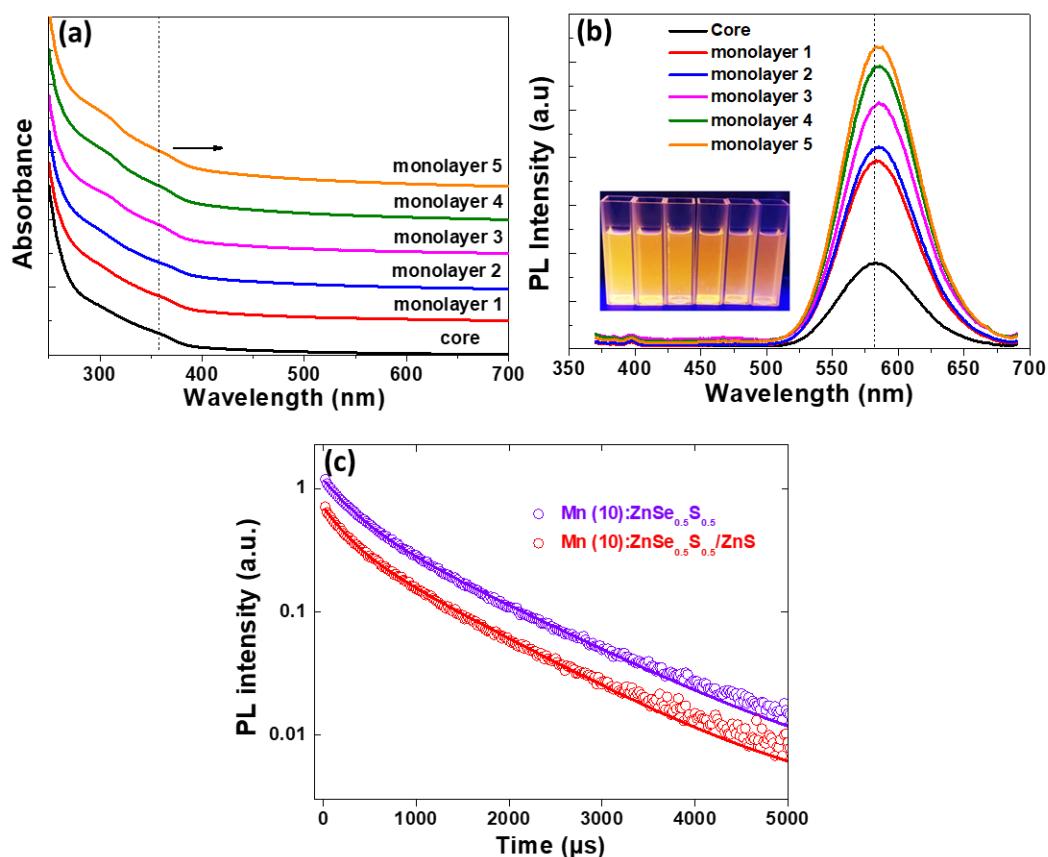


Figure II.9: Temporal evolution of (a) UV-visible and (b) PL emission spectra of Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs during the shell growth and (c) PL decay curves of Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5} and Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs. Spectra were recorded at the maximum emission wavelength and an excitation wavelength of 355 nm was used. The inset of (b) is a digital picture taken under UV light illumination of Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs during the deposition of the ZnS shell

Table II.2: Time constants τ_1 and τ_2 and the contributions of decays A_1 and A_2 of the 10% Mn-doped $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ cores and the 10% Mn-doped $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{ZnS}$ core/shell QDs

Sample	A_1 (%)	τ_1 (ns)	A_2 (%)	τ_2 (μs)	τ_{av} (μs)
Mn(10):$\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$	29.84	122	70.16	972	681.943
Mn(10):$\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{ZnS}$	31.54	111.6	68.46	792	542.209

II.3.3. Structural properties of Mn: $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ and core/shell Mn: $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{ZnS}$ QDs

II.3.3.1. EPR measurements

Electron paramagnetic resonance (EPR) was further used to investigate the local environment around the Mn^{2+} dopant in Mn: $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ QDs (Figure II.10). The six-line hyperfine structure originating from the interaction between the electronic spin and the ^{55}Mn nuclear spin ($I = 5/2$) can only clearly be observed for $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ QDs doped with 1.25% Mn. The A value is high (ca. 88 G) indicating that Mn^{2+} ions are most likely in an octahedral environment, and thus located near the surface of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ QDs, which agrees well with the presence of Mn-2-MPA complexes observed by FT-IR [16]. Much lower values of A were measured for Mn^{2+} ions substituting Zn^{2+} ions at the tetrahedral sites in ZnS or ZnSe nanocrystals (68.4 and 66.1 G, respectively) [12,16,46,47]. Moreover, while in the latter case sharp peaks are observed, a significant line broadening is observed for all our EPR spectra. This line broadening very likely results from significant g-strain due to slight variations of the Mn-2-MPA complex environment at the surface of the QDs, again as opposed to Mn^{2+} substitution in tetrahedral site where no g-strain (sharp peaks) is observed. Additionally, the more pronounced line broadening observed for higher loading very likely originates from Mn-Mn interactions, suggesting increasing proximity between the Mn^{2+} ions at the surface of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ QDs. The signal of Mn^{2+} is still present after the ZnS shell growth, indicating that Mn^{2+} ions do not diffuse out of the $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{ZnS}$ nanocrystals.

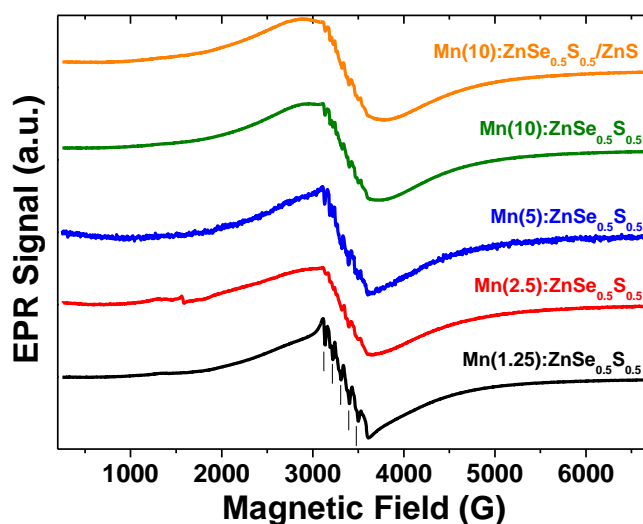


Figure II.10: EPR spectra recorded at 20 K of ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs loaded with 1.25, 2.5, 5 or 10% Mn²⁺ and of core/shell Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs

II.3.3.2. XRD measurements

Figure II.11 shows the powder XRD patterns of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs when varying the Mn²⁺ loading from 1.25 to 10% and of the core/shell Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs. The peaks located at 28.2, 46.8 and 55.5° can be attributed to the (111), (220) and (311) planes of the cubic zinc blende phase of the ZnSe_{0.5}S_{0.5} host material and their broadness is indicative of the small size of the nanocrystals. The diffraction peaks are located between those of cubic ZnSe (JCPDS No 03-065-9603) and of cubic ZnS (JCPDS No 04-004-2829), which confirms the formation of the ternary alloyed ZnSe_{0.5}S_{0.5} host (the standard XRD patterns of bulk zinc blende ZnS and ZnSe are shown at the bottom of Figure II.6). No significant changes in XRD patterns were observed when increasing the Mn²⁺ dopant percentage, indicating that the ZnSe_{0.5}S_{0.5} crystal lattice is well preserved after the doping and that their compositions are similar. The XRD pattern of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} and Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs fits well with that of the host with a ZnSe_{0.5}S_{0.5} composition (Figure II.S1 and II.S2 for the experimental and calculated data) indicating that both Se²⁻ and S²⁻ incorporate similarly in the crystal lattice. After introduction of the ZnS shell, the diffraction peaks further shift to the cubic ZnS phase, which is consistent with previous reports [27,31].

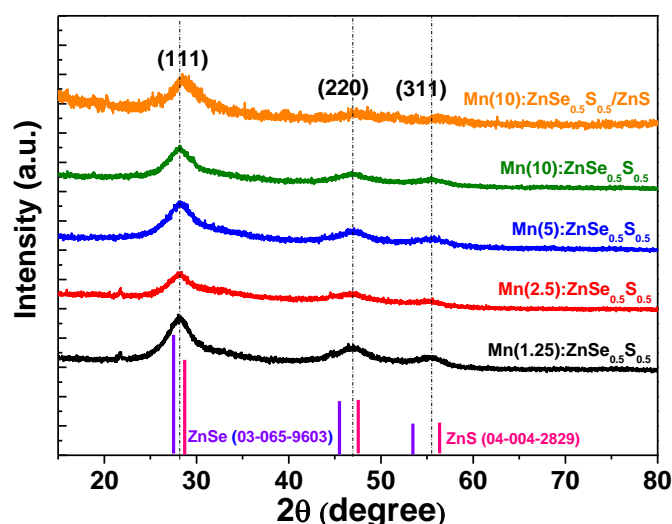


Figure II.11: XRD patterns of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs when varying the Mn²⁺ dopant percentage and of core/shell Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs

II.3.3.3. TEM and HR-TEM measurements

TEM and HR-TEM measurements were conducted to determine the size and the structure of Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5} and Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs. For both samples, particles with a nearly spherical shape and a well crystalline structure can be observed. The average diameter of Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs was determined to be 2.4 nm ± 0.8 nm (Figure II.12-a). After ZnS shelling, the average particles diameter increases to 3.7 nm ± 0.9 nm (Figure II.12-b). Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS core/shell QDs retain the nearly monodisperse size distribution of the Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5} cores, which indicates the successful epitaxial growth of the ZnS shell on Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5} cores. Considering a thickness of 0.27 nm for a monolayer of ZnS, the thickness of the ZnS shell at the periphery of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs is estimated to be between 2 and 3 monolayers, value lower than the theoretical number of monolayers deposited at the surface of the cores. Well-resolved lattice fringes indicate the crystalline structure of both QDs. The interplanar distance measured for the Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} and Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs is of 0.31 nm (Figure II.12-c and e), value close to the (111) plane of zinc blende ZnSe (0.327 nm) and ZnS (0.312 nm) [29]. The cubic structure of the dots was further confirmed by the selected area electron diffraction patterns (Figure II.12-d and f). It should also be noted that no obvious crystal interface could be observed in Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs due to the close lattice constants of ZnSeS and ZnS.

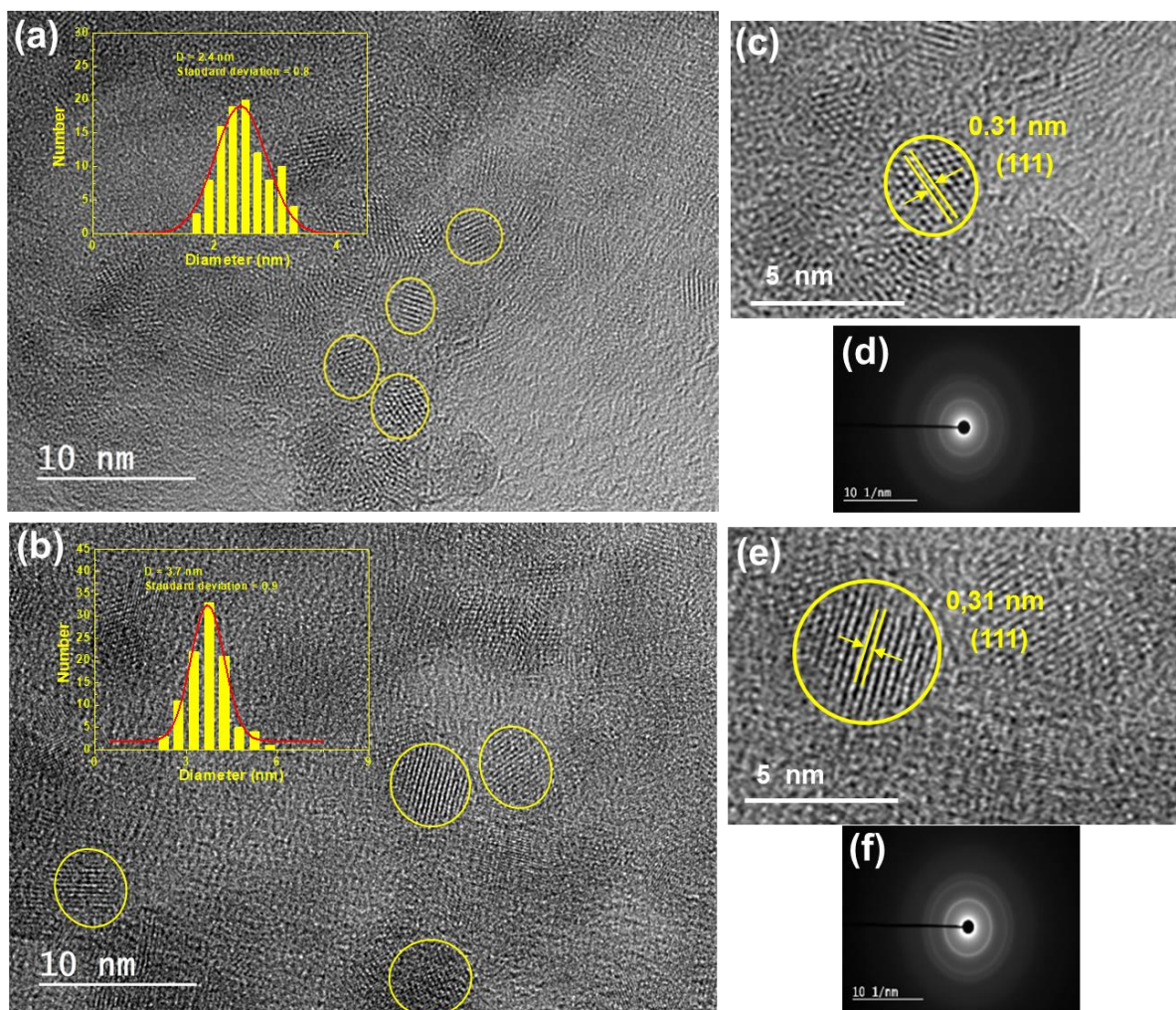


Figure II.12: TEM and HR-TEM images of (a,c) core Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5} and of (b,e) core/shell Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs. The insets of (a) and (b) are the size distribution histograms and (d,f) are the SAED patterns

II.3.3.4. XPS measurements

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were further conducted to investigate the chemical state as well as the elemental composition of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} and of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs (Figure II.13 and II.14, respectively). As shown in the overview spectrum of the Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs selected as a representative, only Zn, Se, S and Mn elements which compose the core of the nanocrystals as well as O and C elements present in the 2-MPA ligand can be detected (Figure II.13). The Zn 2p_{3/2} signal is located at 1021.42 eV, which corresponds to Zn⁺². The broad signal observed for Se originates from the overlap of Se 3d_{5/2} (53.49 eV) and Se 3d_{3/2} (54.35 eV) peaks. The energy splitting of 0.86 eV confirms that Se is in the -2 chemical state and bound to Zn [19,32,48]. The signal of S can be deconvoluted into four components, 161.40 and 162.60 eV for S 2p_{3/2} and S 2p_{1/2} in the lattice, respectively,

and 163.70 and 164.90 eV for S 2p_{3/2} and S 2p_{1/2} of the 2-MPA ligand, respectively [32]. The separation between S 2p_{3/2} and S 2p_{1/2} peaks is of 1.2 eV, indicating that S is present in the -2 state. Finally, the Mn 2p_{3/2} signal is of low intensity and located at 639.06 eV.

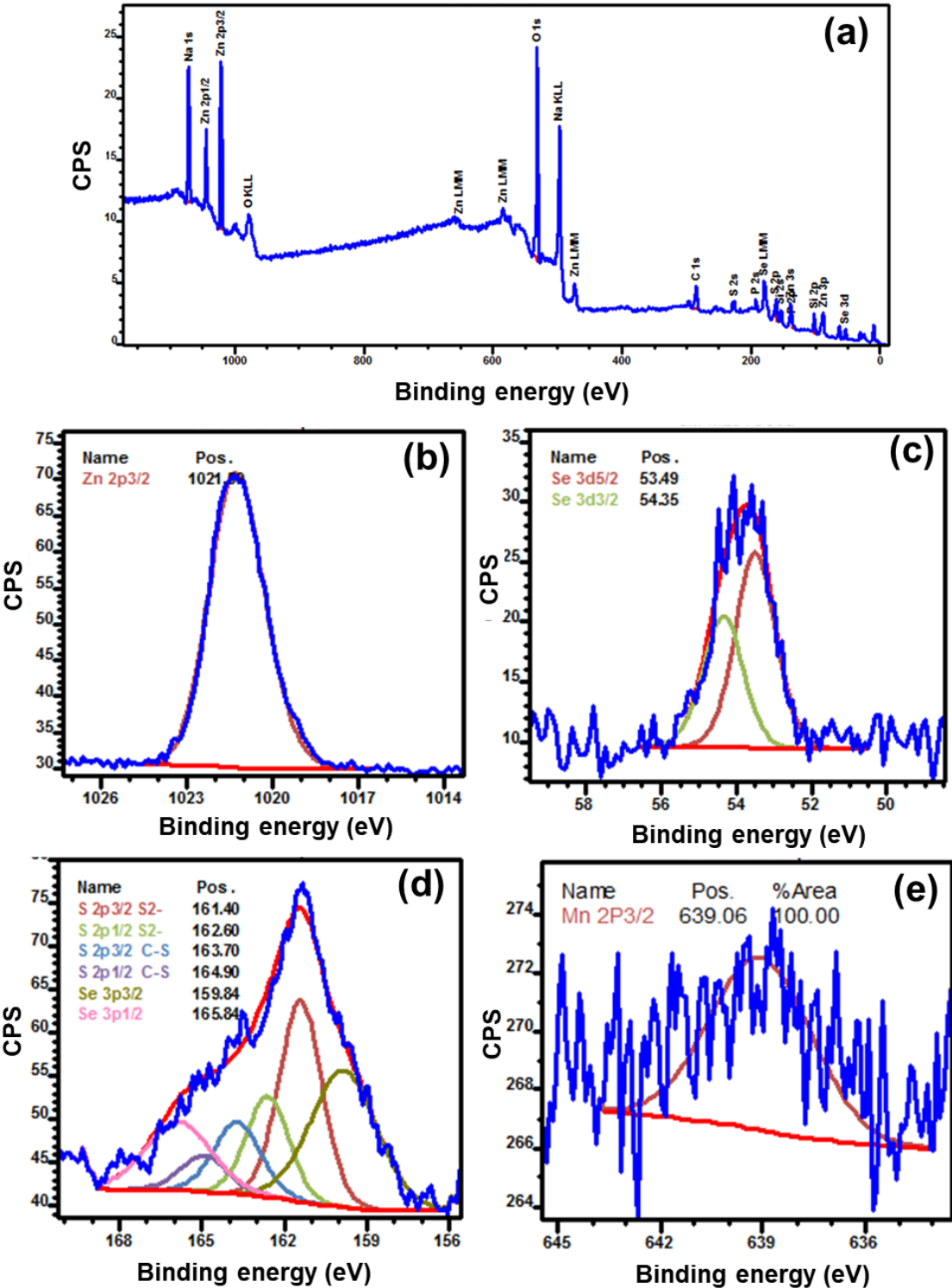


Figure II.13: (a) Overview spectrum and high-resolution XPS spectra of (b) Zn 2p, (c) Se 3d, (d) S 2p, and (e) Mn 2p for Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs

XPS overview and HR spectra of core/shell Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS@2-MPA QDs are shown in Figure II.14 and no marked changes in the binding energies were observed for Zn, Se, and S compared to the native Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5} core.

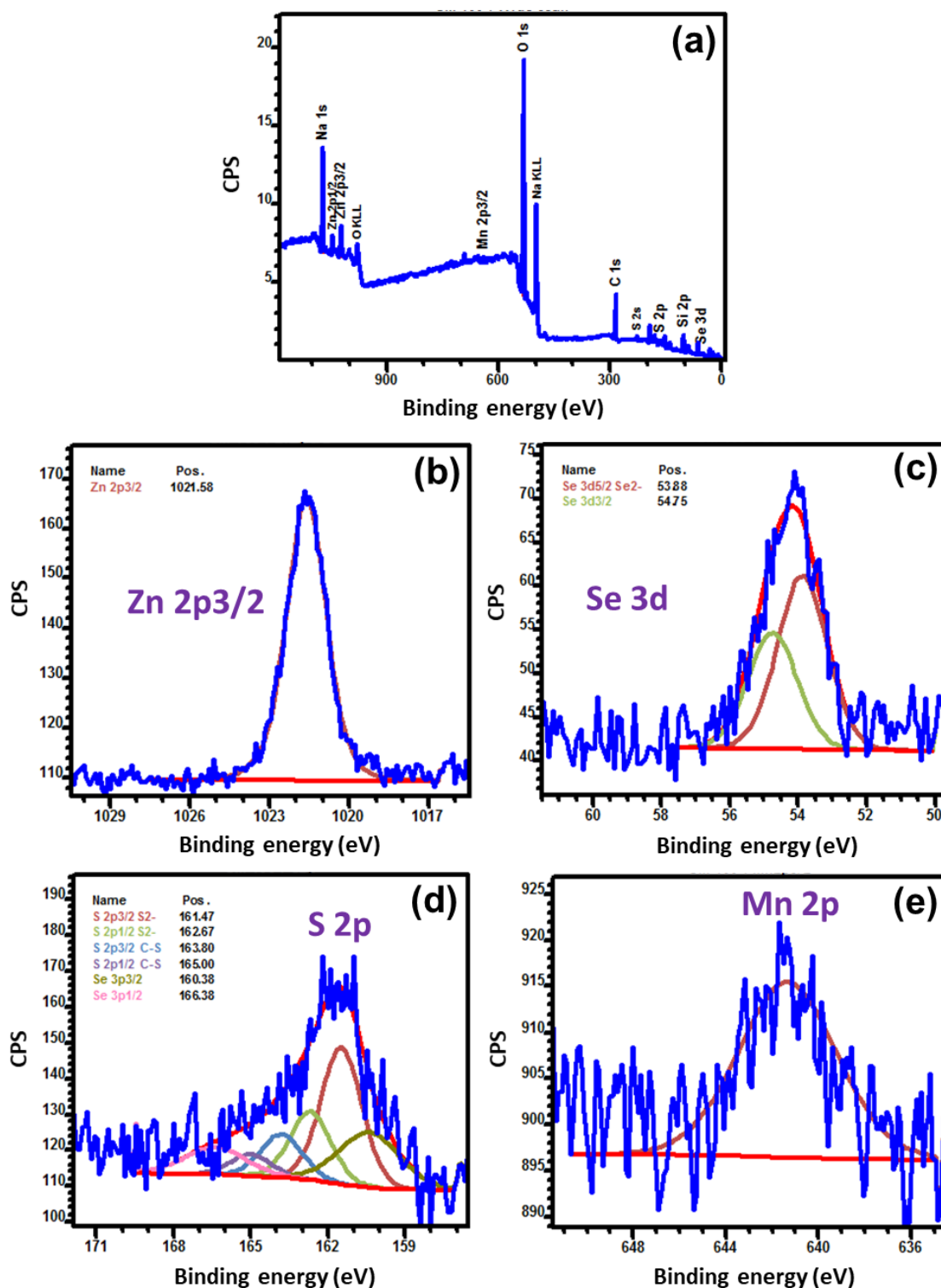


Figure II.14: (a) Overview spectrum and high-resolution XPS spectra of (b) Zn 2p, (c) Se 3d, (d) S 2p and (e) Mn 2p for Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs

The decrease of the Se/Zn atomic ratio (from 0.37 to 0.24) and the increase of the S/Zn atomic ratio (from 0.83 to 1.37) further confirm the successful growth of the ZnS shell at the surface of ZnSe_{0.5}S_{0.5} core. A significant shift to a higher binding energy was observed for Mn 2p_{3/2} (from 639.06 to 641.25 eV), indicating that Mn²⁺ ions are likely located at the interface between the ZnSe_{0.5}S_{0.5} core and the ZnS shell and bound to S rather than to Se (Figure II.15) [49].

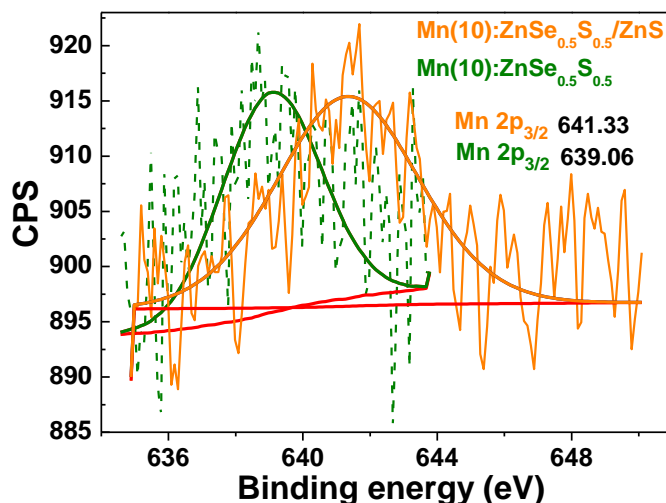


Figure II.15: High-resolution XPS spectra of Mn 2p for Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5} and Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs

II.3.4. Stability of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs

II.3.4.1. Influence of pH

The influence of the pH on the PL intensity of a colloidal dispersion of Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS@2-MPA QDs was first evaluated (Figure II.16). Aqueous 0.1 M solutions of NaOH or HCl were used to adjust the pH of the starting neutral dispersion. The PL intensity of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS@2-MPA QDs increased gradually with the pH and reached its maximum at pH 11-12. A progressive decline of the PL intensity is observed until pH 5 followed by a fast drop due the protonation of the carboxylate function of 2-MPA (pK_a = 4.35). QDs precipitate below pH 4 and the fluorescence disappears.

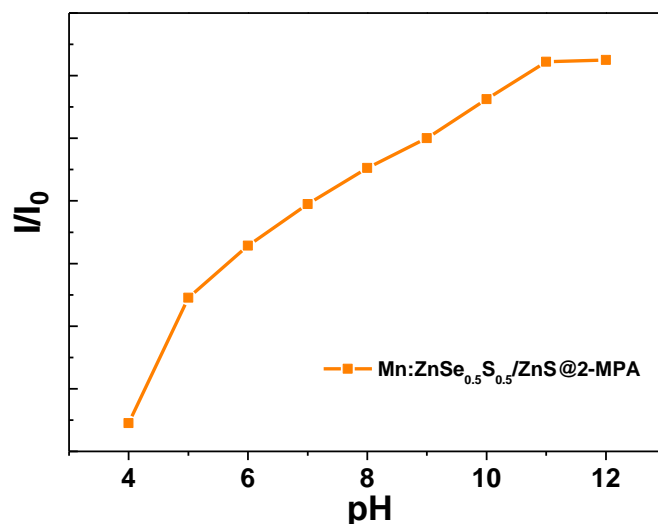


Figure II.16: PL intensity of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS@2-MPA QDs versus pH

II.3.4.2. Photostability

The photostability of Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}@2-MPA and Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS@2-MPA QDs was also investigated under the continuous irradiation of Hg-Xe light (intensity of 50 mW/cm²) under open air condition and at room temperature and the UV-visible absorption and PL emission spectra obtained for both type of QDs are shown in [Figure II.17](#).

A continuous increase of the PL intensity was observed for both QDs during the irradiation likely due to the partial decomposition of Zn²⁺-2-MPA complexes adsorbed at the surface of the QDs and/or of the 2-MPA ligand into S²⁻ ions followed by the deposition of an extra ZnS shell at the surface of the dots ([Figure II.17-e](#)). These results show that the ZnS shell introduced after synthesis as well as that formed during irradiation improves the dopant emission and protects the QDs from photobleaching.

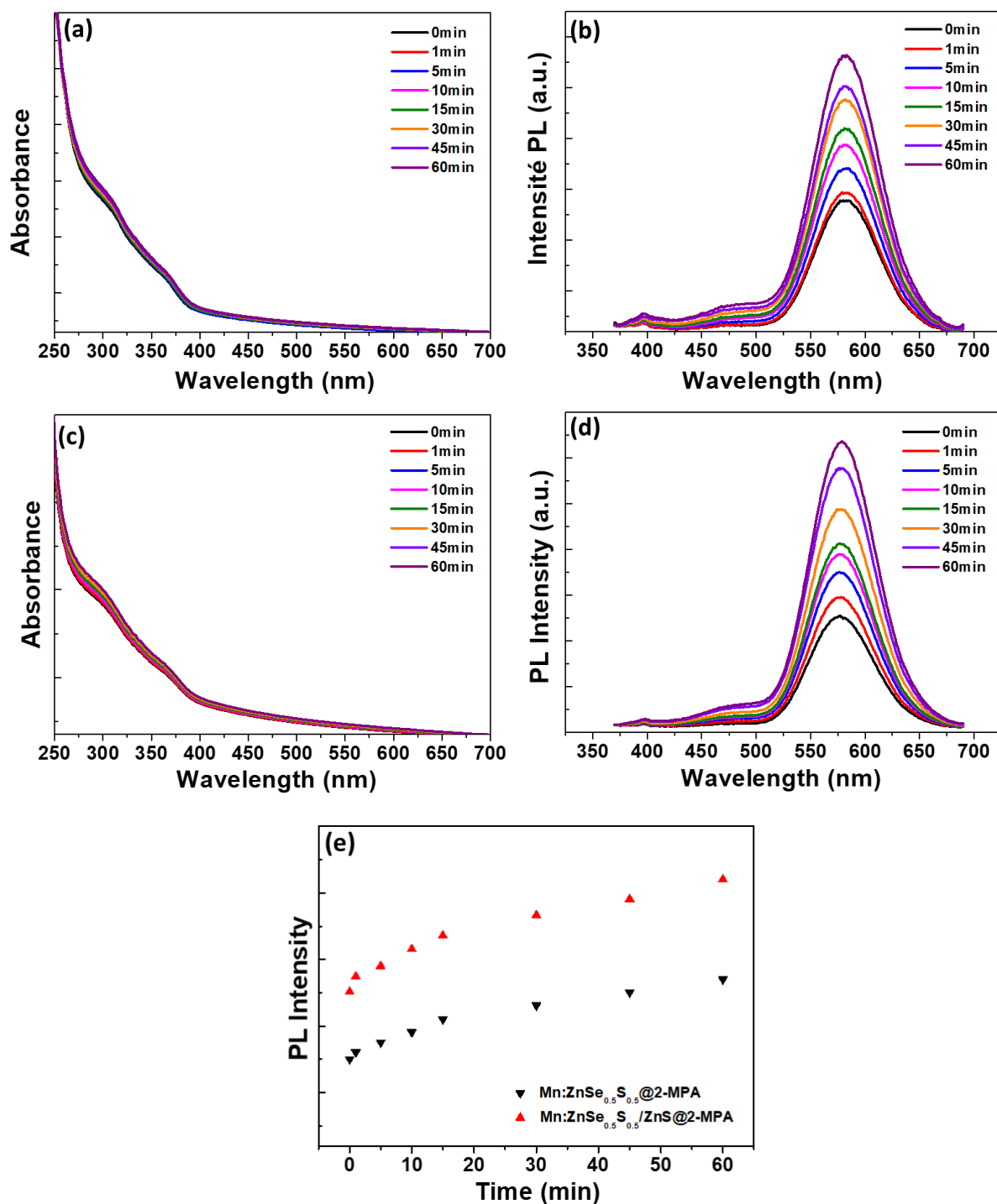


Figure II.17: Time evolution of UV-visible and PL emission spectra of (a,b) Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs and of (c,d) Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs, during the irradiation with a Hg/Xe lamp (intensity 50 mW/cm²). (e) The comparison of the time evolution of PL emission during the irradiation between Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs and Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs

II.3.4.3. DLS measurements

As prepared Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs exhibit a relatively high hydrodynamic diameter of ca. 24 nm (Figure II.18-a) with a polydispersity index (PDI) of ca. 0.22, suggesting a slight agglomeration of the dots in aqueous solution despite of their relatively high negative Zeta potential of -34 mV (Figure II.18-b).

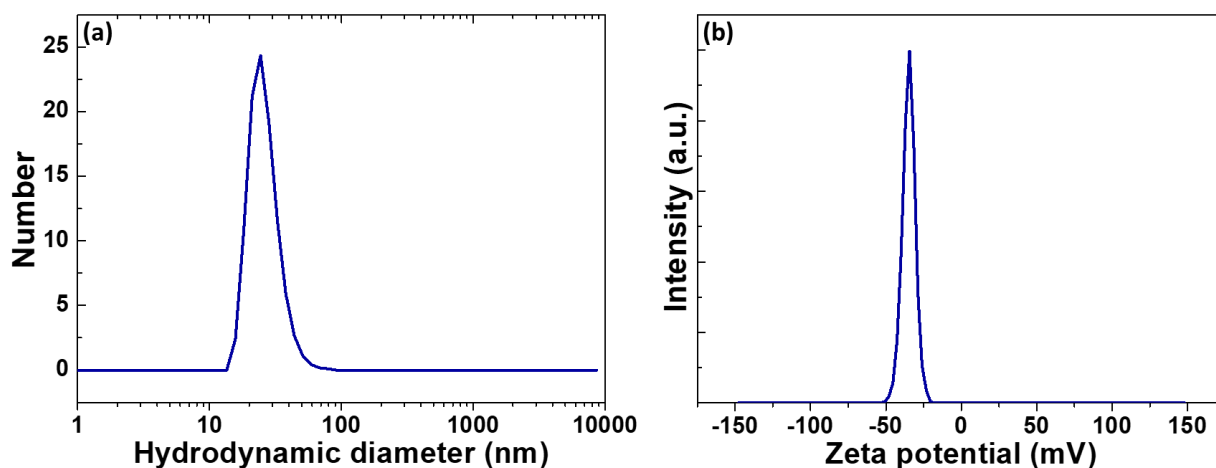


Figure II.18: (a) Hydrodynamic diameter and (b) Zeta potential of Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS@2-MPA QDs

II.3.4.4. Colloidal stability of QDs

When stored at room temperature in the dark or under room light, the QDs were found to be stable for at least two weeks as indicated by UV-visible absorption and PL emission spectra (Figure II.19). As can be seen, an increase of the PL intensity was observed for the dots exposed to light, which is in good agreement with photostability studies (Figure II.19-c). However, precipitates start to appear after that period of a storage. This may originate from the weak surface coverage in 2-MPA and/or from the presence of Zn-2-MPA complexes at the periphery of the dots that mask their negative charge.

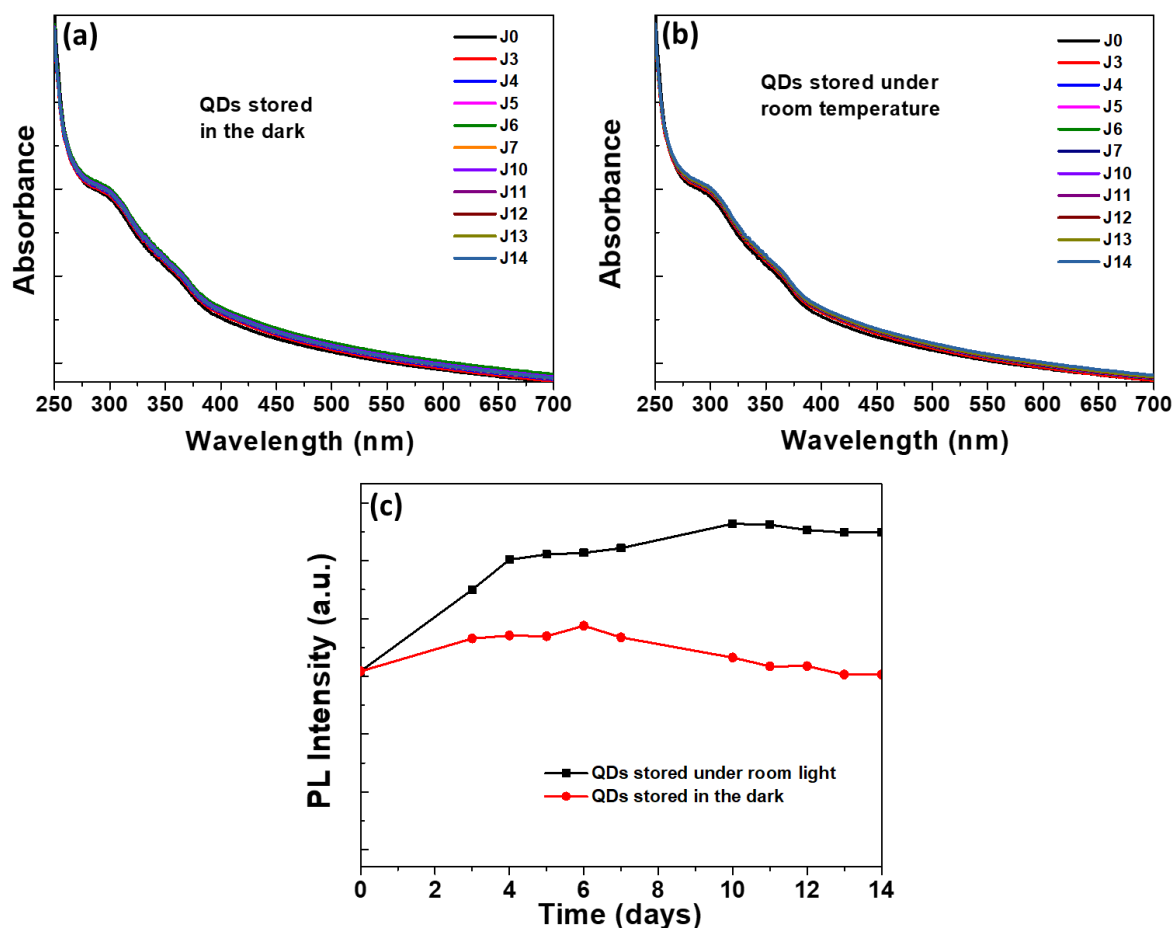


Figure II.19: (a,b) UV-visible absorption spectra and (c) intensity of PL emission spectra during the storage of Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS@2-MPA QDs in the dark or under room light (temperature of ca. 20°C)

II.3.4.5. Coating of QDs with additional ligands

- **Optical results**

To increase the ligand density, Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS@2-MPA QDs were treated at 100°C for 3h with aqueous solutions of GSH, NAC or 2-dimethylaminoethanethiol (DMAT) that will anchor via their thiol function to surface Zn atoms (Figure II.20-a). A marked improvement of the colloidal stability was observed and no precipitate could be detected upon storage for up to 6 months. Moreover, the PL intensity of Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs increased significantly, which confirms the reduction of surface defects by the enhanced ligand coverage (Figure II.20-b).

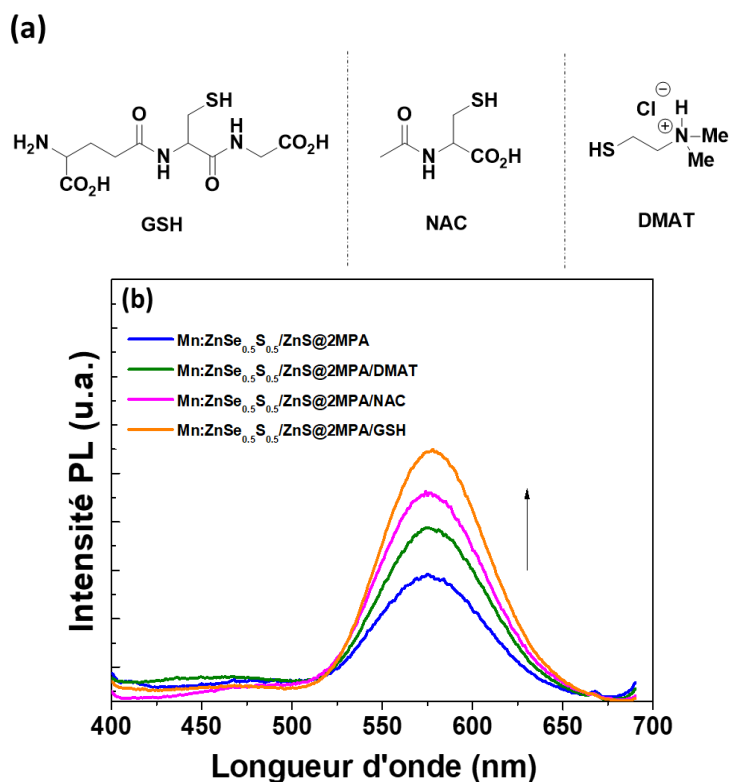


Figure II.20: (a) Chemical structures of GSH, NAC and DMAT and (b) PL emission spectra of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs after treatment with GSH, NAC or DMAT

- FT-IR results

The asymmetric and symmetric signals of free carboxylate functions at 1580 and 1387 cm⁻¹ can be observed in the FT-IR spectra of the nanocrystals treated with GSH, NAC and DMAT, which further confirms the successful ligand capping (Figure II.21).

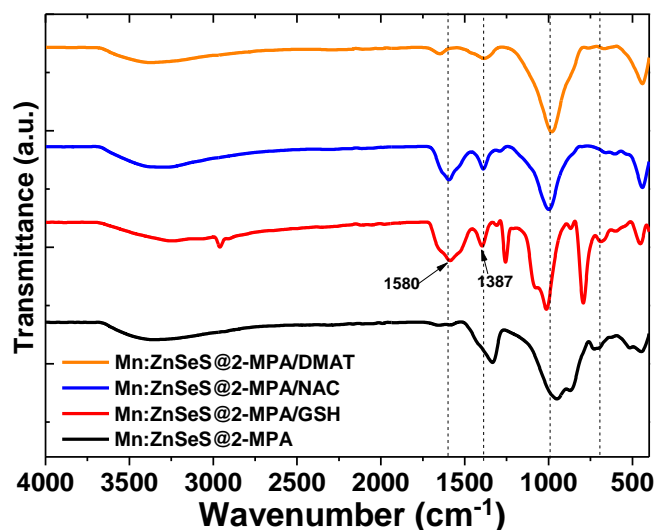


Figure II.21: FT-IR spectra of 2-MPA, 2-MPA/GSH, 2-MPA/NAC and 2-MPA/DMAT-capped Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs

- **TGA results**

Thermogravimetric analyses (TGA) of 2-MPA and 2-MPA/GSH-capped QDs are shown in [Figure II.22](#). For 2-MPA-capped QDs, a gradual weight loss is observed between 100 and 400°C due to the thermal decomposition of 2-MPA and of Zn²⁺-2-MPA complexes anchored at the surface of the dots. The remaining mass is of ca. 81% and corresponds to Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS nanocrystals. The weight loss is higher for 2-MPA/GSH-capped QDs (48%) which confirms that the dots are covered by a thicker shell of ligand.

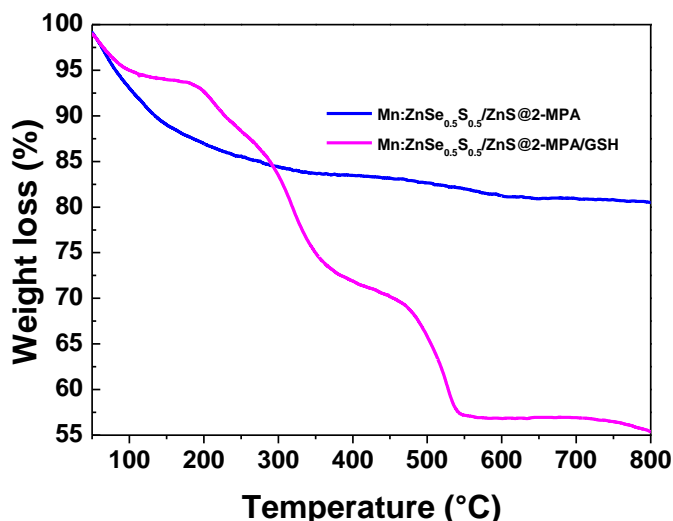


Figure II.22: TGA traces of 2-MPA and 2-MPA/GSH-capped Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs

- **Electrophoretic mobility**

Finally, the electrophoretic mobility of the native 2-MPA-capped QDs was also compared to that of QDs treated with DMAT, NAC or GSH on a cellulose acetate sheet in a borate buffer solution (pH 9.1) ([Figure II.23](#)). The migration of QDs treated with DMAT is weak and almost similar to that of 2-MPA-capped QDs suggesting that their surface charge is neutral due to the presence of the negatively charged 2-MPA and of the positively charged DMAT ligands. Results obtained with DMAT also suggest that the 2-MPA ligand remains at the surface of the dots and is not displaced by GSH, NAC or DMAT. 2-MPA/NAC and 2-MPA/GSH-capped QDs migrate much faster than those only covered with 2-MPA indicating that their negative charge is significantly higher.

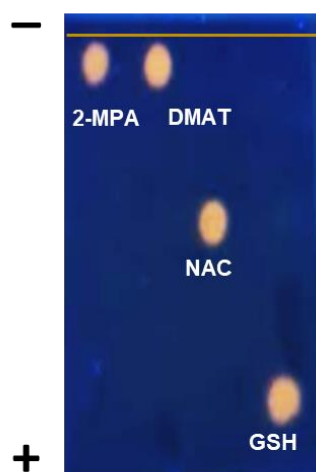


Figure II.23: Electrophoretic mobility of 2-MPA, DMAT, NAC and GSH-capped Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs on a cellulose acetate sheet

II.3.5. Phase Transfer

Tuning the surface polarity of QDs is of high interest for numerous applications and depends on the ligand structure, that enables the dispersion of QDs either in polar or in nonpolar solvents. Hydrophobic QDs may be required for various applications like LED devices, functionalized surfaces and even biological applications [50,51]. To demonstrate that the hydrophilicity and the hydrophobicity of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs can be tuned, 2-MPA was exchanged with octanethiol in a water/toluene mixture using acetone as interfacial solvent [34]. After 3h heating at 60°C, the dots were fully transferred from the aqueous to the organic phase (Figure II.24-a). Next, to repair the surface defects generated by the ligand exchange, the toluene layer containing the QDs was further refluxed at 110°C for 4h. No significant changes were observed in the shape of UV-visible and PL emission spectra but the PL QY increased from 41% for 2-MPA-capped QDs to 46.7% for octanethiol-functionalized ones (Figure II.24-b).

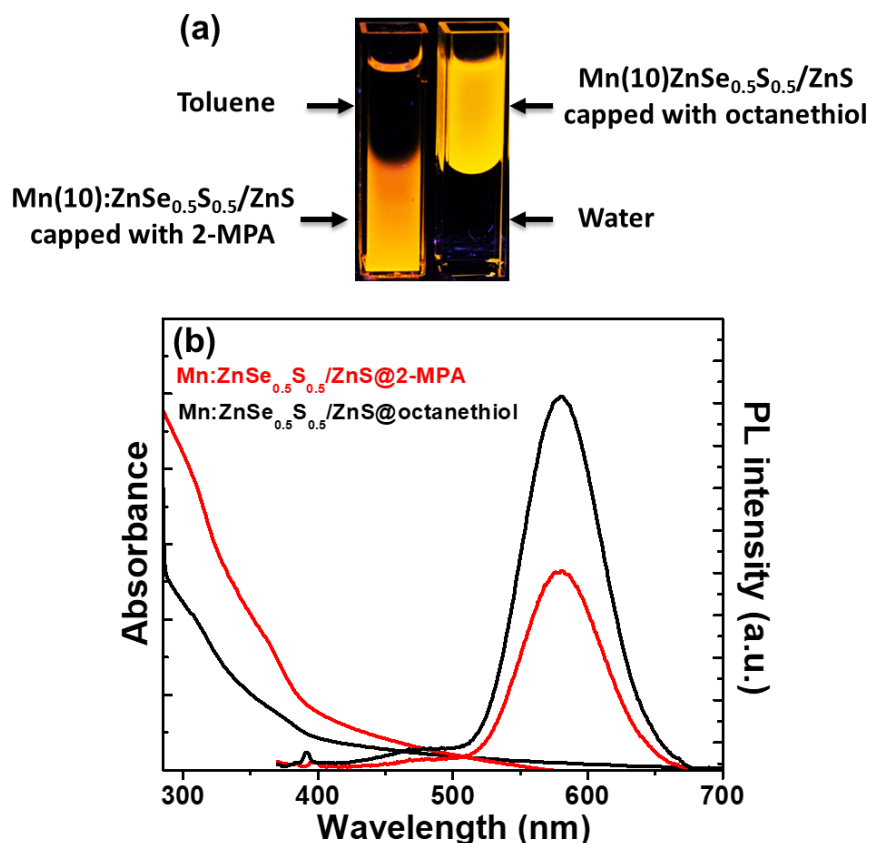


Figure II.24: (a) Digital photograph taken under UV light illumination of Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs in a biphasic water/toluene mixture before and after the ligand exchange and (b) UV-visible absorption and PL emission spectra of Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS core/shell QDs before (red line) and after (black line) phase transfer using octanethiol

The replacement of 2-MPA by octanethiol was demonstrated by FT-IR by the disappearance of the symmetric carboxylate stretching at 1336 cm⁻¹ and the appearance of C-H stretching vibrations at 2923 and 2854 cm⁻¹ (Figure II.25).

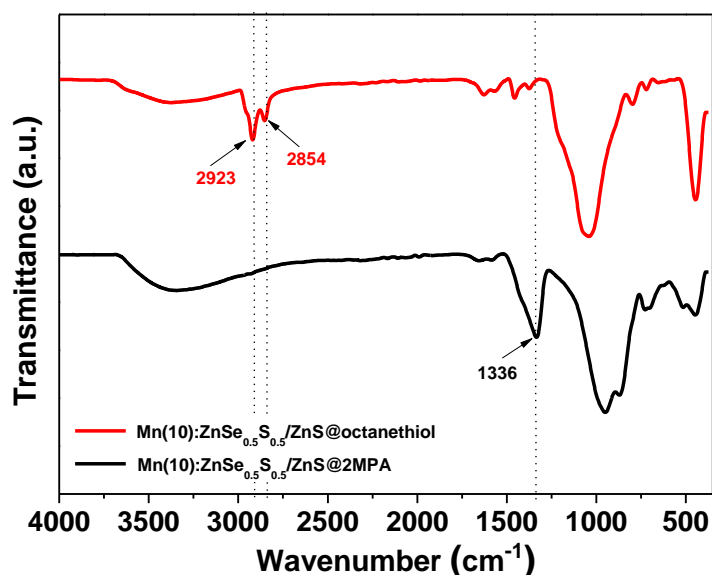


Figure II.25: FT-IR spectra of Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs before and after ligand exchange with octanethiol

II. 4. Conclusion

A facile and environmentally friendly aqueous synthesis of ternary alloyed Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} and core/shell Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs was developed using 2-MPA as ligand. The obtained nanocrystals are of small size (2.4 and 3.7 nm for core and core/shell QDs, respectively) and exhibit a high crystallinity. High quantum efficiencies of 22 and 41% for Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} and Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs, respectively, were observed and the dots are of high photostability. Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs exhibit also long PL lifetimes (up to 681 μ s) indicating that the emission originates from the spin forbidden Mn²⁺ ⁴T₁ \rightarrow ⁶A₁ transition. The optical properties of the dots are well retained after ligand exchange, further demonstrating their stability. Thus, the present study shows that Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs have a wide scope in various applications like biological imaging and sensing.

II. 5. Supporting information

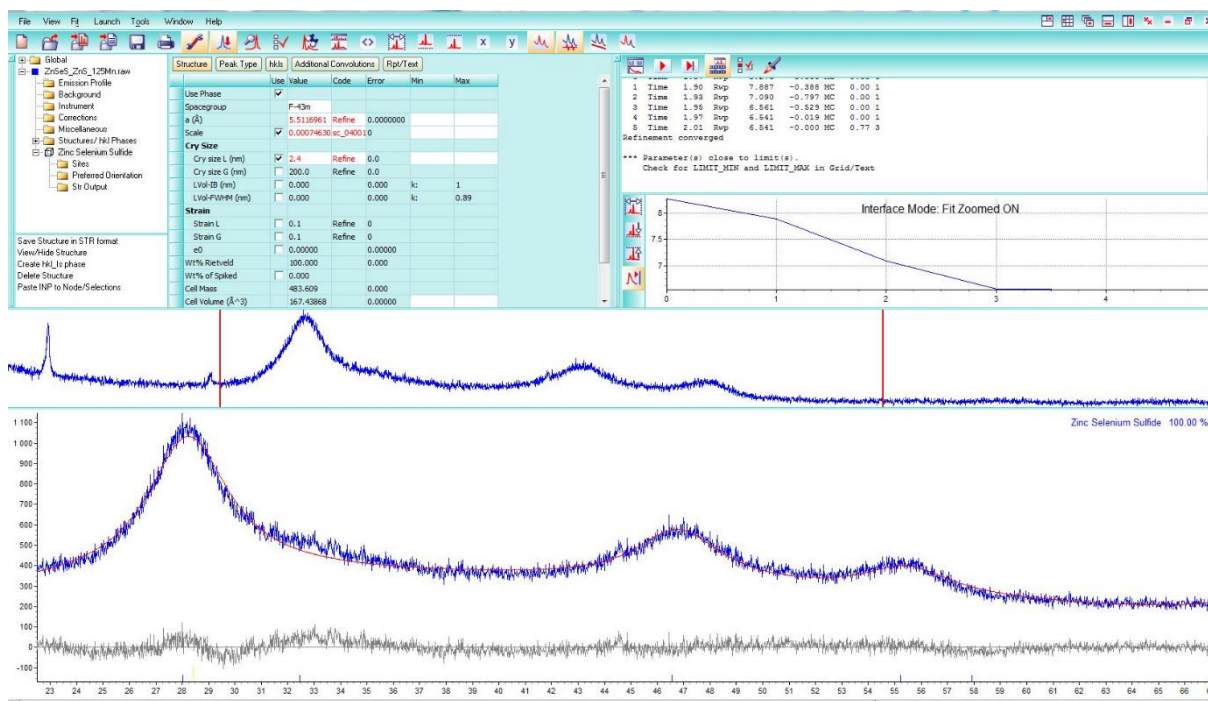


Figure II.S1: Measured (blue line) and calculated (red line) XRD patterns of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs. The grey line corresponds to the difference between measured and calculated XRD patterns

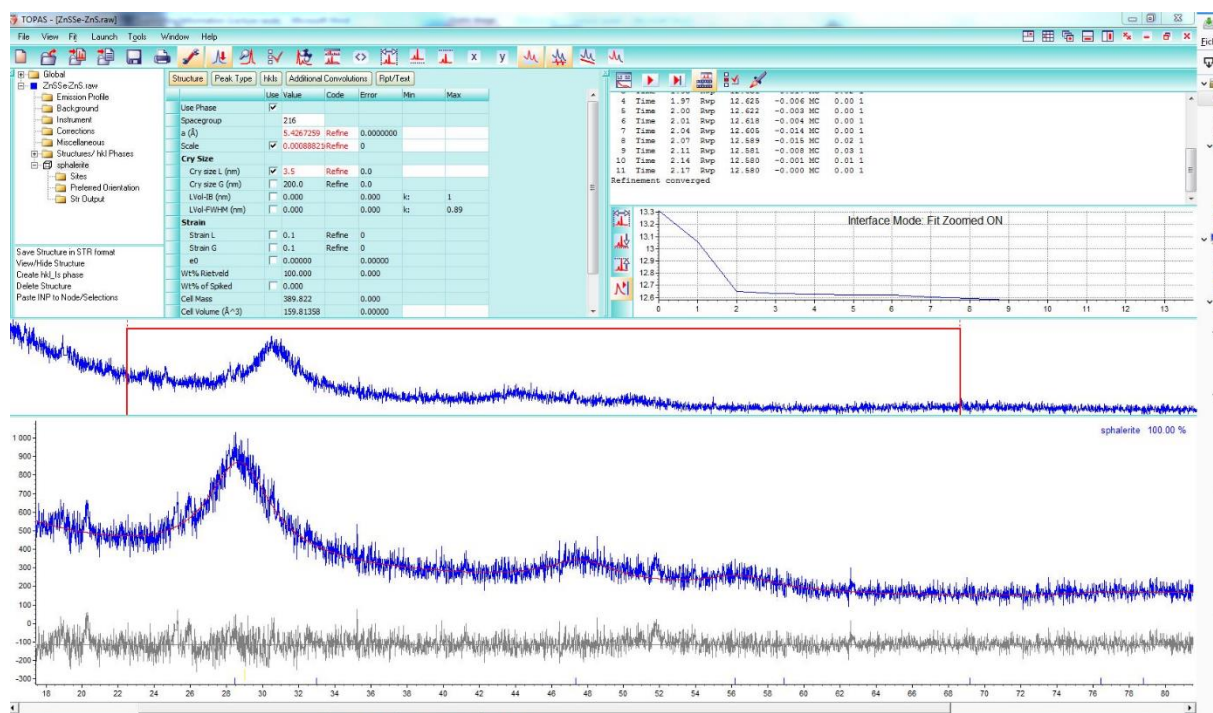


Figure II.S2: Measured (blue line) and calculated (red line) XRD patterns of core/shell Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs. The grey line corresponds to the difference between measured and calculated XRD patterns

II. 6. References

- [1] N.S. Karan, D.D. Sarma, R.M. Kadam, N. Pradham, Doping Transition Metal (Mn or Cu) Ions in Semiconductor Nanocrystals, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1, 2863-2866.
- [2] D.J. Norris, A.L. Efros, S.C. Erwin, Doped Nanocrystals, *Science*, **2008**, 319, 1776-1779.
- [3] P. Wu, X.-P. Yan, Doped quantum dots for chemo/biosensing and bioimaging, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 5489-5521.
- [4] M. Makkar, R. Viswanatha, Frontier challenges in doping quantum dots: synthesis and characterization, *RSC Adv.*, **2018**, 8, 22103-22112.
- [5] M. Geszke, M. Murias, L. Balan, G. Medjahdi, J. Korczynski, M. Moritz, J. Lulek, R. Schneider, Folic acid-conjugated core/shell ZnS:Mn/ZnS quantum dots as targeted probes for two photon fluorescence imaging of cancer cells, *Acta Biomaterialia*, **2011**, 7, 1327-1338.
- [6] A. Aboulaich, L. Balan, J. Ghanbaja, G. Medjahdi, C. Merlin, R. Schneider, Aqueous Route to Biocompatible ZnSe:Mn/ZnO Core/Shell Quantum Dots Using 1-Thioglycerol As Stabilizer, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 3706–3713.
- [7] A. Aboulaich, M. Geszke, L. Balan, J. Ghanbaja, G. Medjahdi, R. Schneider, Water-Based Route to Colloidal Mn-Doped ZnSe and Core/Shell ZnSe/ZnS Quantum Dots, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 10940–10948.
- [8] N. Pradham, Mn-Doped Semiconductor Nanocrystals: 25 Years and Beyond, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, 10, 2574-2577.
- [9] X. Yuan, J. Zheng, R. Zeng, P. Jing, W. Ji, J. Zhao, W. Yang, H. Li, Thermal stability of Mn²⁺ ion luminescence in Mn-doped core–shell quantum dots, *Nanoscale*, **2014**, 6, 300-307.
- [10] M. Geszke-Moritz, H. Piotrowska, M. Murias, L. Balan, M. Moritz, J. Lulek, R. Schneider, Thioglycerol-capped Mn-doped ZnS quantum dot bioconjugates as efficient two-photon fluorescent nano-probes for bioimaging, *J. Mater. Chem. B*, **2013**, 2013, 698-706.
- [11] L. Chang, X. He, L. Chen, Y. Zhang, Mercaptophenylboronic acid-capped Mn-doped ZnS quantum dots for highly selective and sensitive fluorescence detection of glycoproteins, *Sens. Actuators B*, **2017**, 243, 72-77.
- [12] D.J. Norris, N. Yao, F.T. Clarnock, T.A. Kennedy, High-Quality Manganese-Doped ZnSe Nanocrystals, *Nano Lett.*, **2001**, 1, 3-7.
- [13] N. Pradham, D. Goorskey, J. Thessing, X. Peng, An Alternative of CdSe Nanocrystal Emitters: Pure and Tunable Impurity Emissions in ZnSe Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 17586-17587.

- [14] N. Pradham, X.G. Peng, Efficient and Color-Tunable Mn-Doped ZnSe Nanocrystal Emitters: Control of Optical Performance via Greener Synthetic Chemistry, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 3339-3347.
- [15] B.B. Srivastava, S. Jana, N.S. Karan, S. Paria, N.R. Jana, D.D. Sarma, N. Pradham, Highly Luminescent Mn-Doped ZnS Nanocrystals: Gram-Scale Synthesis, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1, 1454-1458.
- [16] B. Yang, X. Shen, H. Zhang, Y. Cui, J. Zhang, Luminescent and Magnetic Properties in Semiconductor Nanocrystals with Radial-Position-Controlled Mn²⁺ Doping, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 15829-15834.
- [17] L.-J. Zhang, X.-C. Shen, H. Liang, F.-Y. Chen, H.-J. Huang, Phosphine-free synthesis of ZnSe:Mn and ZnSe:Mn/ZnS doped quantum dots using new Se and S precursors, *New J. Chem.*, **2014**, 38, 448-454.
- [18] J.H. Yu, J. Kim, T. Hyeon, J. Yang, Facile synthesis of manganese (II)-doped ZnSe nanocrystals with controlled dimensionality, *J. Chem. Phys.*, **2019**, 151, 244701.
- [19] J. Selvaraj, A. Mahesh, V. Asokan, V. Baskaralingam, A. Dhayalan, T. Paramasivam, Phosphine-Free, Highly Emissive, Water-Soluble Mn:ZnSe/ZnS Core-Shell Nanorods: Synthesis, Characterization, and in Vitro Bioimaging of HEK293 and HeLa Cells, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2018**, 1, 371-383.
- [20] C. Wang, X. Gao, Q. Ma, X. Su, Aqueous synthesis of mercaptopropionic acid capped Mn²⁺-doped ZnSe quantum dots, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 7016-7022.
- [21] B. Dong, L. Cao, G. Su, W. Liu, Facile Synthesis of Highly Luminescent Water-Soluble ZnSe:Mn/ZnS Core/Shell Doped Nanocrystals with Pure Dopant Emission, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 12258-12264.
- [22] B.T. Luong, E. Hyeong, S. Ji, N. Kim, Green synthesis of highly UV-orange emitting ZnSe/ZnS:Mn/ZnS core/shell/shell nanocrystals by a three-step single flask method, *RSC Adv.*, **2012**, 2, 12132-12135.
- [23] C. Wang, S. Xu, Y. Wang, Z. Wang, Y. Cui, Aqueous synthesis of multilayer Mn:ZnSe/Cu:ZnS quantum dots with white light emission, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 660-666.
- [24] P. Reiss, M. Protière, L. Li, Core/shell semiconductor nanocrystals, *Small*, **2009**, 5, 154-168.
- [25] H. Qian, X. Qiu, L. Li, J. Ren, Microwave-Assisted Aqueous Synthesis: A Rapid Approach to Prepare Highly Luminescent ZnSe(S) Alloyed Quantum Dots, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 9034-9040.

- [26] A. Shavel, N. Gaponik, A. Eychmuller, Efficient UV-Blue Photoluminescing Thiol-Stabilized Water-Soluble Alloyed ZnSe(S) Nanocrystals, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 5905-5908.
- [27] E. Soheyli, R. Sahraei, G. Nabiyouni, F. Nazari, R. Tabaraki, B. Ghaemi, Luminescent, low-toxic and stable gradient-alloyed Fe:ZnSe(S)@ZnSe(S) core:shell quantum dots as a sensitive fluorescent sensor for lead ions, *Nanotechnology*, **2018**, 29, 445602.
- [28] K. Saikia, P. Deb, E. Kalita, Sensitive fluorescence response of ZnSe(S) quantum dots: an efficient fluorescence probe. *Phys. Scr.* **2013**, 87, 065802.
- [29] K. Yu, A. Hrdina, J. Ouyang, D. Kingston, X. Wu, D.M. Leek, X. Liu, C. Li, Ultraviolet ZnSe_{1-x}S_x Gradient-Alloyed Nanocrystals via a Noninjection Approach, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, 4, 4302-4311.
- [30] R. Zeng, R. Shen, Y. Zhao, Z. Sun, X. Li, J. Zheng, S. Cao, B. Zou, Water-soluble, highly emissive, color-tunable and stable Cu-doped ZnSeS/ZnS core/shell nanocrystals, *Cryst. Eng. Comm.* **2014**, 16, 3414-3423.
- [31] R. Zeng, T. Zhang, G. Dai, B. Zou, Highly Emissive, Color-Tunable, Phosphine-Free Mn:ZnSe/ZnS Core/Shell and Mn:ZnSeS Shell-Alloyed Doped Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 3005-3010.
- [32] J. Zimdars, J. Pilger, M. Entrup, D. Deiting, A.H. Schäfer, M. Bredol, A facile synthesis of alloyed Mn-doped ZnSeS nanoparticles using a modified selenium/sulfur precursor in a one-pot approach, *New J. Chem.* **2016**, 40, 8465-8470.
- [33] B. Ke, X. Bai, R. Wang, Y. Shen, C. Cai, K. Bai, R. Zeng, B. Zou, Z. Chen, Alkylthiol-enabled Se powder dissolving for phosphine-free synthesis of highly emissive, large-sized and spherical Mn-doped ZnSeS nanocrystals, *RSC Adv.* **2017**, 7, 44867-44873.
- [34] H. Nishimura, Y. Lin, M. Hizume, T. Taniguchi, N. Shigekawa, T. Takagi, S. Sobue, S. Kawai, E. Okuno, D. Kim, Synthesis of Mn-Doped ZnSe-ZnS Alloy Quantum Dots by a Hydrothermal Method, *Chem. Lett.* **2019**, 48, 1081-1083.
- [35] S. Ithurria, P. Guyot-Sionnest, B. Mahler, B. Dubertret, Mn²⁺ as a radial pressure gauge in colloidal core/shell nanocrystals, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 265501.
- [36] J.M. Tsay, M. Pflughoefft, L.A. Bentolila, S. Weiss, Hybrid Approach to the Synthesis of Highly Luminescent CdTe/ZnS and CdHgTe/ZnS Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1926-1927.
- [37] C. Ye, X. Fang, G. Li, L. Zhang, Origin of the green photoluminescence from zinc sulfide nanobelts, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 3035-3037.

- [38] S. Wageh, Z. Su Ling, X. Xu-Rong, Growth and optical properties of colloidal ZnS nanoparticles, *J. Cryst. Growth*, **2003**, 255, 332-337.
- [39] C. Gan, Y. Zhang, D. Battaglia, X. Peng, M. Xiao, Fluorescence lifetime of Mn-doped ZnSe quantum dots with size dependence, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 241111.
- [40] H.Y. Acar, R. Kas, E. Yurtsever, C. Ozen, I. Lieberwirth, Emergence of 2MPA as an effective coating for highly stable and luminescent quantum dots, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 10005-10012.
- [41] D. Vasudevan, A. Trinchi, S.G. Hardin, I.S. Cole, Fluorescent heavy metal cation sensing with water dispersible 2MPA capped CdSe/ZnS quantum dots, *J. Lumin.* **2015**, 166, 88-92.
- [42] N. Mahapatra, A. Mandal, S. Panja, M. Halder, Emergence of the selective ultra-sensing of Ag(I): Thiolactic acid as efficient capping agent for cadmium chalcogenide quantum dots in modulating photoluminescence and metal reception, *Sens. Actuators B*, **2017**, 240, 543-552.
- [43] T. Rajh, D.M. Tiede, M.C. Thurnauer, Surface modification of TiO₂ nanoparticles with bidentate ligands studied by EPR spectroscopy, *J. Non-Cryst. Solids*, **1996**, 205-207, 815-820.
- [44] M. Aguilar, S. Alegret, E. Casassas, Complex formation between Cd(II) and 2-mercaptopropionic acid in 3.0 M NaClO₄ at 25°C, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, 39, 733-737.
- [45] A.D. Patel, J.D. Joshi, Synthesis, characterization and antimicrobial activities of nickel (II), zinc(II) and cadmium(II) chelates with 2,2'-bipyridylamine and thio acids, *Synth. React. Inorg. Met. -Org. Chem.* **1995**, 25, 991-1010.
- [46] B.J. Park, W.B. Im, W.J. Chung, H.S. Seo, J.T. Ahn, Internal pressure effect on cathodoluminescence enhancement of ZnS:Mn²⁺ synthesized by a sealed vessel, *J. Mater. Res.* **2007**, 22, 2838-2844.
- [47] L. Zu, A.W. Wills, T.A. Kennedy, E.R. Glaser, D.J. Norris, Effect of Different Manganese Precursors on the Doping Efficiency in ZnSe Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 21969-21975.
- [48] J.J. Wang, Y.Q. Wang, F.F. Cao, Y.G. Guo, L.J. Wan, Synthesis of Monodispersed Wurtzite Structure CuInSe₂ Nanocrystals and Their Application in High-Performance Organic-Inorganic Hybrid Photodetectors, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 12218.
- [49] K. Qi, R. Selvaraj, U. Jeong, S.M.Z. Al-Kindy, M. Sillanpaa, Y. Kim, C.-w. Tai, Hierarchical-like multipod γ -MnS microcrystals: Solvothermal synthesis, characterization and growth mechanism, *RSC Adv.* **2015**, 5, 9618-9620.
- [50] F. Aldeek, C. Mustin, L. Balan, T. Roques-Carnes, M.-P. Fontaine-Aupart, R. Schneider, Surface-engineered quantum dots for the labeling of hydrophobic microdomains in bacterial biofilms, *Biomaterials*, **2011**, 32, 5459-5470.

[51] K.C. Elbert, D. Jishkariani, Y. Wu, J.D. Lee, B. Donnio, C.B. Murray, Design, self-assembly, and switchable wettability in hydrophobic, hydrophilic, and Janus dendritic ligand-gold hybrid materials, *Chem. Mater.* **2017**, 29, 8737-8746.

Chapitre III:

Highly Luminescent and Photostable Core/shell/shell ZnSeS/Cu:ZnS/ZnS Quantum Dots Prepared via a Mild Aqueous Route

Introduction

Le dopage avec des ions Cu^{2+} est un des dopages les plus étudiés pour les QDs binaires à large bande interdite tels que ZnSe et ZnS. À la différence de Mn qui est caractérisé par une émission orange (580-600 nm) liée à la transition d-d entre les niveaux ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ et qui est indépendante de la forme, de la taille et de la nature des QDs, le dopage avec Cu se caractérise par une émission liée à la transition entre la bande de conduction (BC) du matériau hôte vers le niveau T_2 de Cu. Cette relaxation dépend du type de QDs, de la largeur de la bande interdite des QDs hôtes ainsi que de la concentration du dopant et peut couvrir une large gamme spectrale allant du vert au rouge.

Le dopage des QDS ternaires ZnSeS avec des ions Cu^{2+} a été beaucoup moins étudié que le dopage avec Mn^{2+} . Seules deux études rapportent la synthèse des QDs ZnSeS dopés Cu et, dans les deux cas, le dopage est réalisé dans le cœur.

Dans ce chapitre, nous présentons une nouvelle méthode de synthèse de QDs $\text{ZnSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}$ dopés Cu dans laquelle le dopant est introduit lors de la croissance de la coquille ZnS à la surface des QDs cœurs $\text{ZnSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}$. Deux autres coquilles ZnS ont été rajoutées à la surface de ces QDs pour former une structure cœur/coquille:dopée/coquille/coquille $\text{ZnSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}/\text{ZnS}:\text{Cu}/\text{ZnS}/\text{ZnS}$. La synthèse de ces QDs est réalisée en milieu aqueux en utilisant une méthode adaptée à celle décrite dans le chapitre précédent mais en utilisant le 3-MPA comme ligand. Nous avons notamment étudié l'effet de la position du dopant ainsi que de sa concentration sur les propriétés optiques des QDs. Enfin, nous avons étudié la photostabilité des QDs $\text{ZnSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}/\text{ZnS}:\text{Cu}/\text{ZnS}$ qui constitue un point clé en raison du phénomène de photooxydation des QDs en présence de lumière et d'oxygène.

Highly Luminescent and Photostable Core/shell/shell ZnSeS/Cu:ZnS/ZnS Quantum Dots Prepared via a Mild Aqueous Route

Salima Mabrouk ^{a,b}, Hervé Rinnert ^c, Lavinia Balan^d, Jordane Jasniewski ^e, Sébastien Blanchard ^f, Ghouti Medjahdi ^c, Rafik Ben Chaabane ^b, Raphaël Schneider ^{a,*}

^a Université de Lorraine, CNRS, LRGP, F-54000 Nancy, France

^b Laboratoire Interfaces et Matériaux Avancés, LIMA, LR011ES55, Faculté des Sciences de Monastir, Avenue de l'environnement, 5019, Tunisie

^c Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000 Nancy, France

^d CEMHTI-UPR 3079 CNRS, Site Haute Température, 1D avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans, France

^e Université de Lorraine, LIBio, F-54000 Nancy, France

^f Sorbonne Université, CNRS, Institut Parisien de Chimie Moléculaire, IPCM, F-75005 Paris, France

Abstract

An aqueous-phase synthesis of 3-mercaptopropionic acid (3-MPA)-capped core/shell/shell ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs was developed. The influence of the Cu-dopant location on the photoluminescence (PL) emission intensity was investigated and the results show that the introduction of the Cu dopant in the first ZnS shell affords QDs exhibiting the highest PL quantum yield (25%). The influence of the Cu-loading in the dots on the PL emission was also studied and a shift from blue-green to green was observed with the increase of the Cu doping from 1.25 to 7.5%. ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs exhibit an average diameter of 2.1 ± 0.3 nm and are stable for weeks in aqueous solution. Moreover, the dots were found to be photostable under the continuous illumination of a Hg-Xe lamp and in the presence of oxygen, indicating their high potential for applications such as sensing or bio-imaging.

Keywords

Core/shell/shell ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS quantum dots, dopant location, optoelectronic properties, (photo) stability.

III.1. Introduction

Over the past two decades, semiconductor nanocrystals, also called quantum dots (QDs), have attracted high attention due to their outstanding electronic and optical properties and the associated applications (LEDs, solar cells, lasers, photoluminescent probes, ...). [1-3] Heavy metal containing QDs like CdSe, CdTe or PbS have been extensively studied because both their absorption and their photoluminescence (PL) emission can be spanned over the whole visible region and in the near infrared. However, the toxicity of Cd and Pb, listed as Class A elements, severely limits the potential applications of Cd- or Pb-based QDs for numerous applications.

Recently, transition metal doped wide bandgap QDs like ZnS or ZnSe have gained high interest as alternatives to heavy metal containing QDs not only due to their lower toxicity but also due to their new optical properties [4-7]. Indeed, the doping generates deep trap levels acting as PL centers which confers to the dots exceptional properties like long PL excited state lifetime, high quantum efficiency and large Stokes shift that minimize the self-absorption [4-7]. Moreover, doped ZnS or ZnSe QDs exhibit higher chemical, photo- and thermal stability than conventional Cd- or Pb-based binary QDs [8,9].

Ternary QDs like ZnSeS offer many advantages compared to binary ones because their electronic and optical properties can be tuned by varying their diameter and their composition but also due to their high stability [10-13]. The doping of ZnSeS QDs with Mn^{2+} has recently attracted interest but the PL emission tunability is relatively limited as the exciton photo-generated in the ZnSeS host recombines with the lower lying states of the Mn^{2+} ion (${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ transition), which leads to a characteristic orange emission [13-17]. The use of Cu^{2+} as dopant in ZnSeS QDs has been less investigated despite the interest of these nanocrystals for many applications like bioimaging or sensing as their PL emission is more color tunable than Mn^{2+} -doped QDs [18,19]. Only two reports describe the aqueous-phase synthesis of Cu-doped ZnSeS QDs, in both cases the Cu dopant is located in the ZnSeS core. De S. Viol *et al.* reported the preparation of 3-mercaptopropionic (3-MPA)-capped Cu:ZnSe QDs. Due to the partial decomposition of the 3-MPA ligand and the associated release of S^{2-} anions in the course of the synthesis (100°C for 24 h), S^{2-} ions diffuse into the ZnSe core to produce Cu:ZnSe(1-x)S_x QDs emitting at 515 nm [20]. A similar strategy was used by Zeng *et al.* except that the reaction was conducted in an autoclave at 180°C, which favors more the decomposition of 3-MPA and the formation of the alloyed ZnSeS core [21]. Noteworthy is also that both synthetic methods do not allow to control the Se/S atomic ratio in the ZnSeS alloyed core as S^{2-} is produced *in situ* and its concentration will depend on the rate of decomposition of the MPA ligand.

A few studies showed that the location of the Cu dopant within the QDs affects the PL intensity and the PL lifetime of the dopant [22-24]. For Cu-doped CdSe QDs prepared in organic phase, the formation of Cu⁺ antisite defects increases with the distance from the QD center while for Cu²⁺, an opposite trend is found [24]. Thus, Cu⁺ and Cu²⁺ impurities should preferentially be incorporated closer to the QD center and nearer to the QD surface, respectively. For Cu-doped ZnS or ZnSe QDs prepared in aqueous phase using a Cu²⁺ complex and Na₂S or NaHSe as Cu, S and Se precursors, respectively, the situation is more complex as Cu²⁺ is usually reduced into Cu⁺ during the synthesis by S²⁻ or Se²⁻ ions [19,20,25]. After excitation with UV light, Cu⁺ binds with the hole in the valence band of the ZnS or ZnSe host generating a transient Cu²⁺ acceptor state. Next, the electron promoted into the conduction band recombines with the hole trapped in the Cu²⁺ d state, which leads to light emission and in the reformation of Cu⁺.

In this paper, a systematic study of the influence of the dopant position, of its concentration, and of the thickness of the ZnS shell on the optical properties of Cu-doped core/shell ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs is described. Our results show that a high PL quantum yield of 25% could be achieved by doping the first ZnS shell with 2.5% Cu and by depositing two monolayers of ZnS at the periphery of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS QDs. Moreover, the PL emission could be tuned from 480 to 510 nm by increasing the dopant loading from 0 to 7.5%. Finally, we demonstrate that ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs are photostable in the presence of oxygen.

III.2. Materials and methods

III.2.1. Materials

Zinc nitrate hexahydrate Zn(NO₃)₂•6H₂O (> 99.0%, Sigma-Aldrich), 3-mercaptopropionic acid (> 99%, Sigma-Aldrich), selenium powder (99.5+%, Sigma-Aldrich), sodium borohydride (99%, Sigma-Aldrich), sodium sulfide nonahydrate Na₂S•9H₂O (98.0% min, Alfa Aesar) and copper(II) acetate monohydrate Cu(OAc)₂•H₂O (≥ 99.0 %, Merck) were used as received.

III.2.2. Experimental section

- *Synthesis of core/shell/shell ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs :*

A typical synthesis of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs doped with 2.5% Cu is described: Zn(NO₃)₂ (0.75 mmol) and 3-MPA (100 μL, 1.147 mmol) are dissolved in 20 mL of water until a homogeneous solution is obtained. Next, the pH of the solution is adjusted to 11 with 1M NaOH before being deoxygenated by Ar bubbling for 30 min. Separately, NaHSe is prepared by reacting Se(0) (0.215 mmol) with NaBH₄ (7.93 mmol) in 4 mL of water. The colorless solution obtained after 10 min of stirring under argon is quickly injected to the

Zn(NO₃)₂ and 3-MPA solution under continuous stirring for 15 min. Next, Na₂S•9H₂O (0.215 mmol) in 2 mL of water is injected and the solution mixed for 5 min at room temperature. Finally, the reaction mixture was brought to boiling for 4h to obtain ZnSe_{0.5}S_{0.5} core QDs.

For the Cu-doped ZnS shell growth on ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs, 0.65 mL of a 0.15M Zn(NO₃)₂ solution containing Cu(OAc)₂ (0.0187 mmol) and 0.65 mL of a 0.1M Na₂S•9H₂O/0.04M 3-MPA solution (pH adjusted to 11) were added dropwise using two syringes to the solution containing ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs. After 1h heating at 100°C under stirring, a second ZnS shell was deposited via the same method. After another 1h of heating, a third ZnS shell was added at the periphery.

One injection of Zn²⁺ and S²⁻ precursors allows the installation of a ZnS monolayer to the surface of ZnSe_{0.5}S_{0.5} cores. After cooling, the final ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS:Cu/ZnS QDs are purified by precipitation using ethanol followed by centrifugation (1700g for 15 min). QDs were further washed with ethanol (2 x 20 mL) before being dried at room temperature before characterization.

- **Photostability experiments:**

The photostability of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs was assessed by irradiating for 1h an aqueous dispersion of the dots with a Hg-Xe lamp (irradiance of 50 mW/cm²). The Fluorescein organic dye was used as reference.

III.2.3. Characterization

Transmission electron microscopy (TEM), high-resolution (HR-TEM) images and selected-area electron diffraction (SAED) analyses were conducted on a Philips CM200 instrument operating at 200 kV. X-ray diffraction (XRD) measurements were conducted at room temperature using a Panalytical X'Pert Pro MPD diffractometer using Cu K α radiation ($\lambda = 0.15418$ nm). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed using a Gammatdata Scienta SES 200-2 spectrometer. A Zeta-sizer Nano ZS (Malvern Panalytical, UK), equipped with a He/Ne ion green laser ($\lambda = 532$ nm), has been used in a backscattering configuration (173 °) to determine the hydrodynamic diameter, the polydispersity indexes (PDI) and Zeta potentials of QDs. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed under O₂ atmosphere from room temperature to 800°C (heating rate of 10°C/min) using a TGA/DSC1 STAR equipment (Mettler-Toledo). The Fourier transform infrared (FT-IR) transmittance spectra of QDs were recorded on a Bruker ALPHA spectrometer.

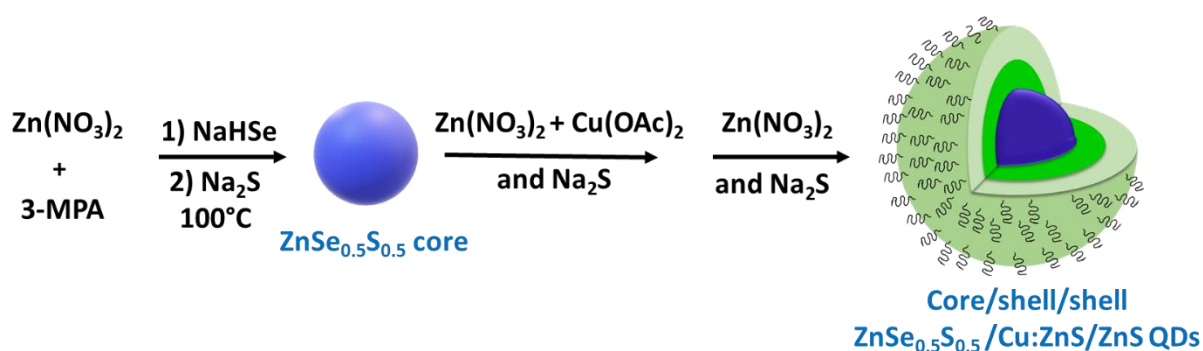
UV-visible absorption spectra were obtained using a Thermo Scientific Evolution 220 spectrophotometer. PL measurements were performed using Horiba Fluoromax-4 Jobin Yvon

spectrometer. PL spectra were corrected and PL QYs were measured using Fluorescein as a reference standard (PL QY = 95% in a 0.1 M NaOH solution). The [PL decay curves](#) were recorded using a excitation of 10 ns pulses at 355 nm emitted by YAG:Nd laser. The PL signal was measured by a InGaAs/InP photomultiplier tube. The rise time of the detector is of ca. 3 ns. The Cu dopant concentration of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs after purification and acid digestion was determined by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry ([ICP-OES, Varian 720-ES equipment](#)). Electron Spin Resonance ([ESR](#)) measurements were carried out at 20 K in non-saturating conditions using a Bruker ELEXSYS 500 spectrometer. Typical measurement conditions were microwave power 0.63 mW, microwave frequency 9.409 GHz and modulation amplitude 5G.

III.3. Results and discussion

III.3.1. Synthesis and optical properties of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs

ZnSe_(1-x)S_x/Cu:ZnS/ZnS QDs were prepared in aqueous phase at 100°C using 3-MPA as capping ligand as described in [Scheme III.1](#).



Scheme III.1: Schematic representation of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs synthesis

First, the influence of the Se/S ratio on the optical properties of the alloyed ZnSe_(1-x)S_x core was evaluated. As can be seen on [Figure III.1](#), the onset of the absorption shifts to higher wavelengths with the increase of the Se content due to the larger bandgap of ZnS (3.7 eV) compared to ZnSe (2.7 eV). No well-defined excitonic peak could be observed likely due to the distribution of vibrational states in ZnSe_(1-x)S_x QDs, which is a common feature for ternary nanocrystals [26].

The PL emission shows a signal located at ca. 395 nm belonging to the $\text{ZnSe}_{(1-x)}\text{S}_x$ excitonic radiative recombination associated to a broad signal centered at ca. 480 nm corresponding to the defect-related emission emanating from $\text{ZnSe}_{(1-x)}\text{S}_x$ nanocrystals. The band-edge PL is weak for QDs prepared with Se/S ratios of 25/75 and 50/50 but much more intense for the dots prepared with a Se/S ratio of 75/25. $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ QDs prepared with a Se/S ratio of 50/50 and exhibiting an almost pure and strong defect-related emission were further used in this study.

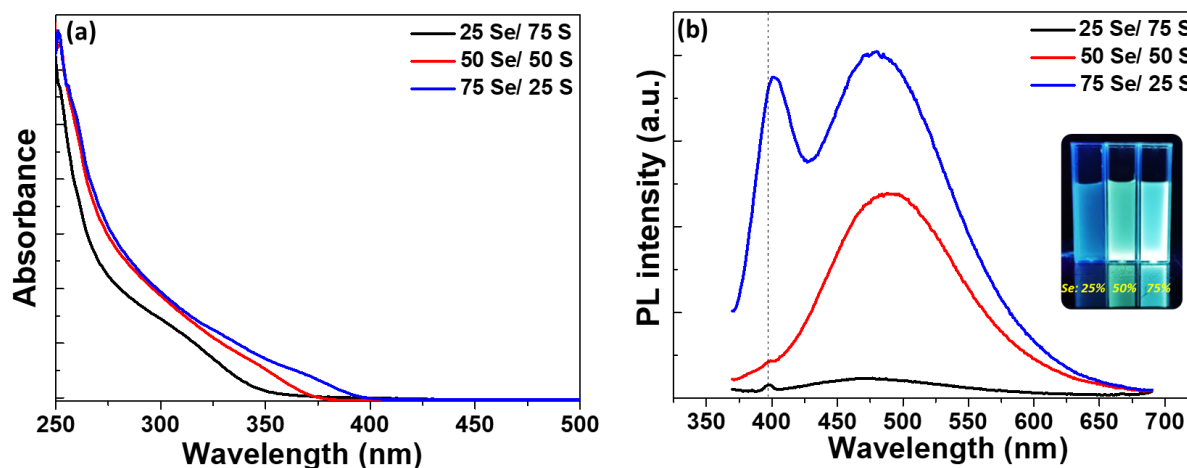


Figure III.1: (a) UV-visible absorption and (b) PL emission spectra of $\text{ZnSe}_{(1-x)}\text{S}_x$ QDs when varying the Se/S molar ratio. The inset of (b) is a photograph taken under UV illumination of aqueous dispersions of the dots

The synthesis evolution of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ QDs was monitored by UV-visible and PL emission spectroscopy (Figure III.2). After reaching a temperature of 100°C , an absorption signal at ca. 350 nm and a PL emission at 480 nm could immediately be observed. The absorption signal slightly red-shifted upon prolonging the reaction time at 100°C , indicating the growth of the $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ nanocrystals. The PL emission wavelength is not affected by the reaction time but the PL intensity gradually increased during the first 4h and then slightly decreased likely due to the introduction of defects during extended heating. A reaction time of 4h was selected in further experiments.

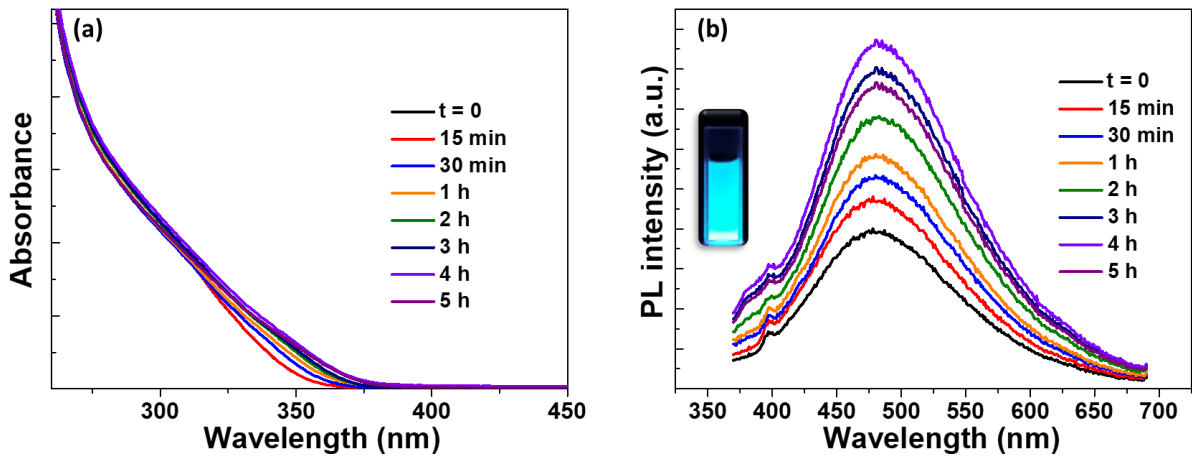


Figure III.2: (a) UV-visible absorption and (b) PL emission spectra at different reaction stages. The inset of (b) is a photograph taken under UV illumination of aqueous dispersions of the dots

Finally, we investigated the influence of the pH on the optical properties of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ QDs (Figure III.3). No significant changes on the band-edge emission and on the trap emission were observed when the pH of the precursor solution was varied from 7 to 11. However, both the growth is the more pronounced and the PL intensity is the highest when conducting the reaction at pH 11 likely due to the higher solubility of Zn-3-MPA complexes at basic pH. The pH value was fixed at 11 in latter experiments.

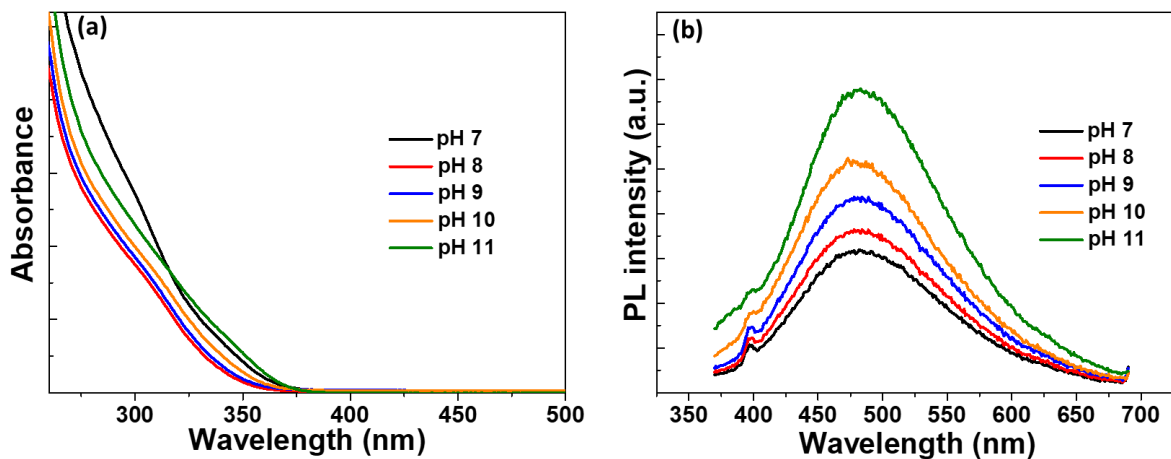


Figure III.3: (a) UV-visible absorption and (b) PL emission spectra of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ QDs when varying the pH of the reaction. Reactions were conducted for 4 h using a Se/S ratio of 50/50

The Cu-doping of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ QDs and the influence of the dopant location were next investigated (Figure III.4). Upon doping of the $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ core with 2.5% Cu, a shift of the PL emission from 480 to 486 nm and an increase of the PL QY from 10 to 13% were observed, indicating that Cu was introduced in the dots. However, $\text{Cu}:\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ QDs suffer from a modest photostability likely due to the oxidation of Cu^+ under irradiation in the presence of oxygen. This led us to investigate the doping in the ZnS shell deposited at the surface of the $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ core. Using this strategy, a significant increase of the PL QY to 17% was reached. Noteworthy is that no significant shift of the PL emission was observed by doping Cu in the $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ core or in the ZnS shell, suggesting that the energy level of Cu was not modified by this change of the local environment. A significant PL redshift was observed when Cu was introduced in the second or in the third ZnS monolayer covering the $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ core (496 and 509 nm, respectively) but the PL intensity decreased as shown in Figure III.4-b likely due to weaker protection of Cu luminescent centers by the thinner ZnS shell.

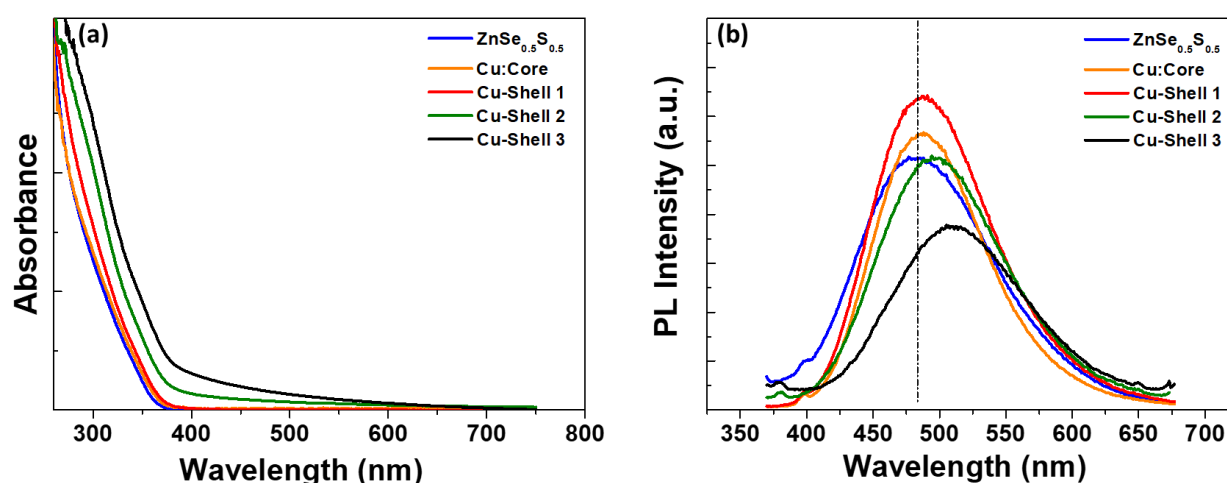


Figure III.4: (a) UV-visible absorption and (b) PL emission spectra when varying the location of the Cu dopant in the dots

As previously indicated, the PL QY of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}$ QDs is of 17%. The PL QY of the dots could further be increased to 21 and 25% by depositing 1 and 2 monolayers (ML) of ZnS at the periphery of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}$ QDs, respectively, indicating that ZnS shells passivate the surface of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}$ QDs without introducing further defects. This shelling was accompanied by a gradual shift of the PL emission from 488 nm for $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}$ QDs to 495 and 505 nm for $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ (1ML) and $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ (2ML), respectively, and by a slight shift of the UV-visible absorption edge which further confirms the increase in size of the nanocrystals (Figure III.5). The PL QY slightly decreased by further

increasing the shell thickness, likely due to strain-induced interfacial defect sites caused by the lattice mismatch between the $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ core and the ZnS shell.

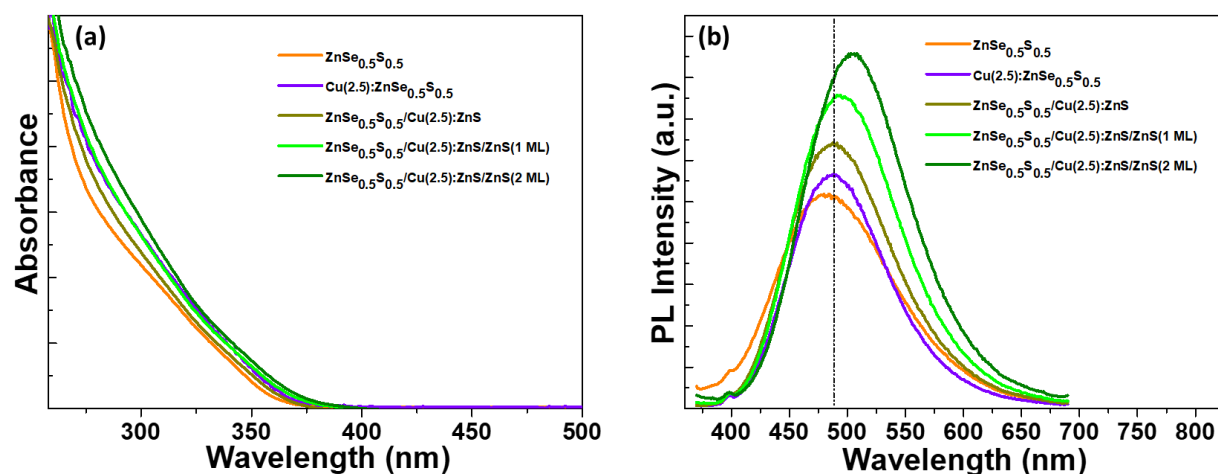


Figure III.5: (a) UV-visible absorption and (b) PL emission spectra of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$, $\text{Cu}(2.5):\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$, $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}(2.5):\text{ZnS}$ and $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}(2.5):\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs

The dopant loading was also found to play a key role for tailoring the PL properties of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs. [Figure III.6-a and b](#) show the UV-visible and the PL emission spectra of the dots when varying the Cu loading (1.25, 2.5, 5 and 7.5%). As the concentration of Cu increases, the absorption tail shifts towards higher wavelengths due to the narrowed bandgap associated with the Cu level located within the $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ bandgap. Simultaneously, the PL emission shifts from 490 nm (1.25% Cu) to 510 nm (7.5% Cu). A photograph taken under UV light irradiation confirms the greener emission with the increase of the Cu loading ([inset of Figure III.6-b](#)).

The shift of the Cu-related emission to higher wavelengths is consistent with previous reports [21,27]. It is likely that the substitutional defects generated by the Cu doping induce both an asymmetric atomic arrangement and an electron cloud distribution and thus an asymmetric crystal field. The density and the energy level of these defects likely depends on the Cu-loading and, based on the results described in [Figure III.6-a,b](#), we can assume that a decrease in defect-related energy levels occurs when the dopant concentration increases ([Figure III.6-c](#)). These defects may trap electrons after their photo-excitation from the valence band to the conduction band. The recombination of these defects located at a lower energy level when the Cu load increases induces a shift of the PL emission towards longer wavelengths as observed in [Figure III.6-b](#).

The PL intensity is an increasing function of the Cu concentration up to 2.5% due to the incorporation of Cu luminescent centers in the nanocrystals. The highest PL QY (25%) was measured for the sample doped with 2.5% Cu, suggesting that this dopant concentration favors the transfer of photogenerated electrons in the defect states to the T₂ level. By further increasing the Cu loading, a decrease of the PL intensity was observed likely due to a concentration quenching effect originating from non-radiative energy transfers between neighboring Cu⁺ ions.

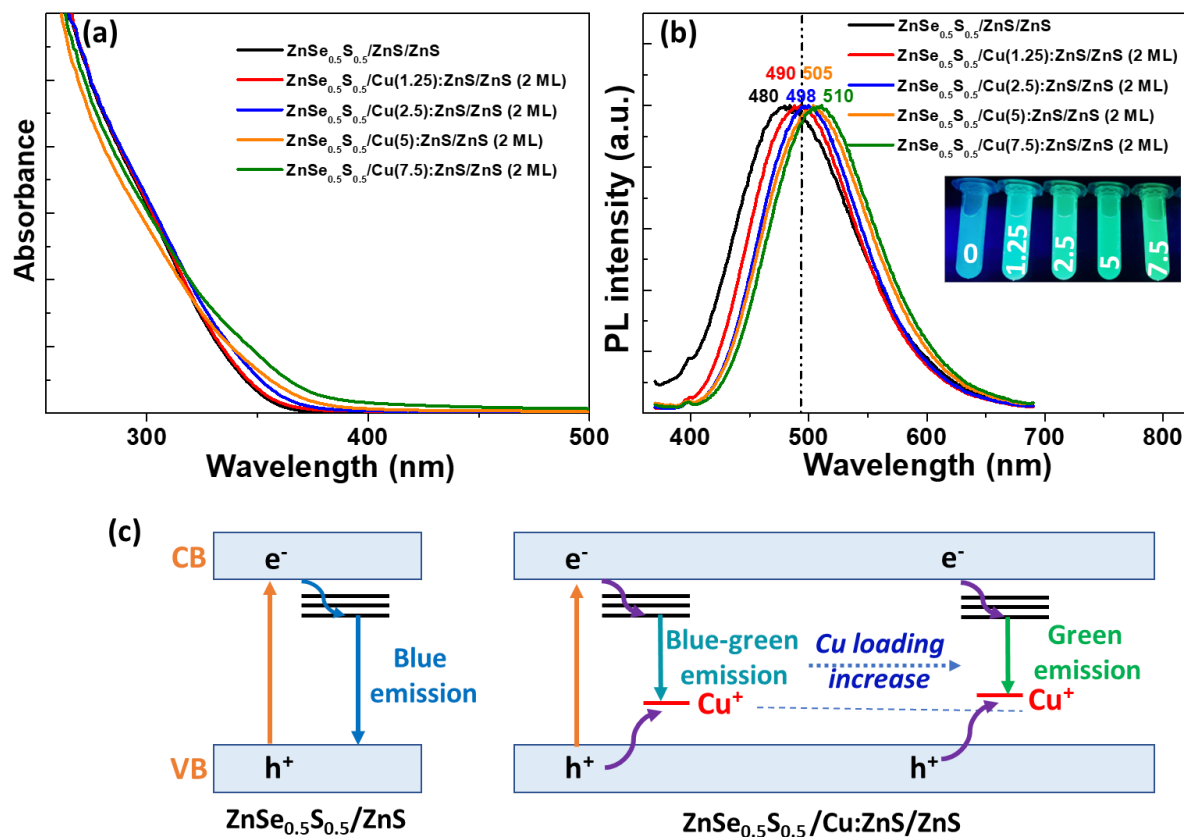


Figure III.6: (a) UV-visible absorption and (b) normalized PL emission spectra of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs when varying the dopant concentration from 1.25 to 7.5 mol%. The inset of (b) is a photograph taken under UV illumination of aqueous dispersions of the dots. (c) Schematic representation of PL emission mechanisms of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS and ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS QDs and of the shift from blue-green to green emission when increasing the Cu loading

The PL decay profiles of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs when increasing the concentration of Cu from 1.25 to 7.5% were recorded to get information on the kinetics of the emission (Figure III.7). The PL decays were best fitted using a tri-exponential function using the equation $I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3)$, where τ_1 , τ_2 and τ_3 are the time constants of the PL and A_1 , A_2 and A_3 the amplitudes of the components. The average lifetime τ_{av} was determined using the formula $\tau_{av} = (A_1\tau_1 + A_2\tau_2 + A_3\tau_3)/(A_1 + A_2 + A_3)$ and all parameters are

listed in Table III.1. Due to the presence of additional energy Cu *d*-states, the excited state lifetime of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs (ca. 0.29 μs) is longer than both that of the corresponding undoped QDs (0.22 μs) and of core/shell Cu-doped ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS doped in the core (0.164 μs) previously described [21]. The average PL lifetime of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs of ca. 0.29 μs agrees well with those determined for Cu-doped QDs and indicates that the PL emission mostly originates from the Cu dopant-related transition and not from excitonic recombination or from defect states [28,29]. The short lifetime (τ_1) corresponds to surface defect states and the two longer PL decays (τ_2 and τ_3) may be associated either to the Cu-related emission or to the intrinsic defects (electron transition from donor to acceptor states like Zn vacancies and S or Se dangling bonds) located within the bandgap as previously described for Cu-doped ZnS or ZnSe nanocrystals [30,31]. For QDs doped with 1.25% of Cu, the long decay lifetimes are slightly higher than for other Cu doping content, but the contribution of surface defects is also marked for these nanocrystals, which may explain the lower PL QY (21%) of the QDs compared to the sample doped with 2.5% Cu (PL QY of 25%). For QDs doped with 2.5% Cu, the PL contribution related to the τ_3 component is high compared to the other two components, which could suggest that τ_3 corresponds to the Cu-related transition whereas τ_2 to the donor-acceptor transition. The τ_3 values slightly increase for the samples doped with 5 and 7.5% Cu but the relative contributions markedly decrease compared to the dots doped with 2.5% Cu, which may explain the decrease of PL QYs observed for these samples (17 and 13% for QDs doped with 5 and 7.5% Cu, respectively).

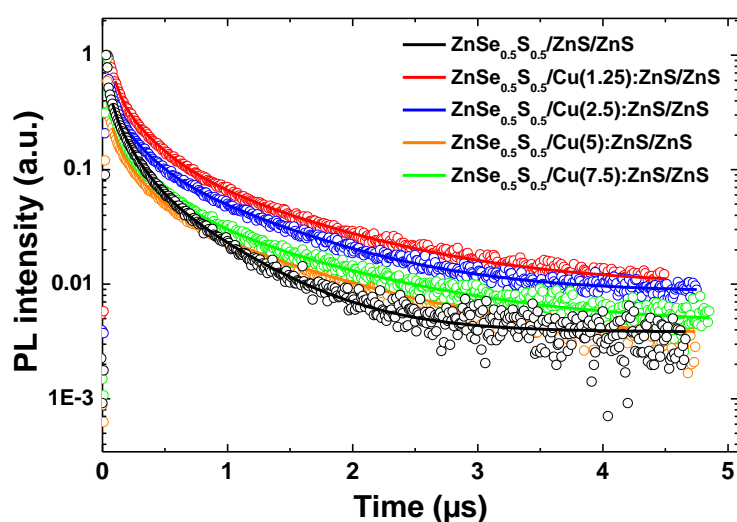


Figure III.7: PL decay curves of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS (2ML) QDs when varying the Cu dopant concentration. PL decay curves were measured at the maximum of the PL emission signals (see Figure III. 6-b)

Table III.1: PL decay lifetimes of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS when varying the Cu loading from 0 to 7.5%

Cu doping (%)	A₁ (%)	τ₁ (μs)	A₂ (%)	τ₂ (μs)	A₃ (%)	τ₃ (μs)	τ_{av} (μs)
0	19.80	0.0335	56.07	0.1430	24.13	0.5589	0.2221
1.25	38.23	0.0543	43.30	0.3721	18.47	0.9687	0.3023
2.5	33.80	0.0397	42.88	0.1883	23.32	0.8427	0.2907
5	37.83	0.0467	44.43	0.2124	17.47	0.9735	0.2847
7.5	47.17	0.0622	37.46	0.0622	15.37	1.0777	0.2949

III.3.2. Structure characterizations of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs

III.3.2.1. ICP-OES results

The actual concentration of the Cu dopant was determined by ICP-OES analysis. For loadings in Cu of 1.25, 2.5, 5 and 7.5%, the actual concentrations after synthesis and purification were found to be 0.37, 0.77, 1.70 and 3.06%, respectively, indicating that Cu⁺ ions are difficult to insert into the crystalline network of the first ZnS shell.

III.3.2.2. TEM and HR-TEM results

A representative TEM image of the dots doped with 2.5% Cu is shown on [Figure III.8-a](#) along with the SAED pattern and a HR-TEM image as the insets. ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu(2.5):ZnS/ZnS (2ML) QDs exhibit a nearly spherical morphology and their average diameter is of 2.1 ± 0.3 nm as shown in the size distribution graph in [Figure III.8-b](#). The lattice spacing measured is of 0.31 nm, value in accordance with the (111) diffraction plane of cubic zinc blende ZnSe (0.327 nm) and ZnS (0.312 nm). The SAED pattern shows three concentric rings that can be assigned to the (111), (220) and (311) reflecting planes of the cubic zinc blende structure.

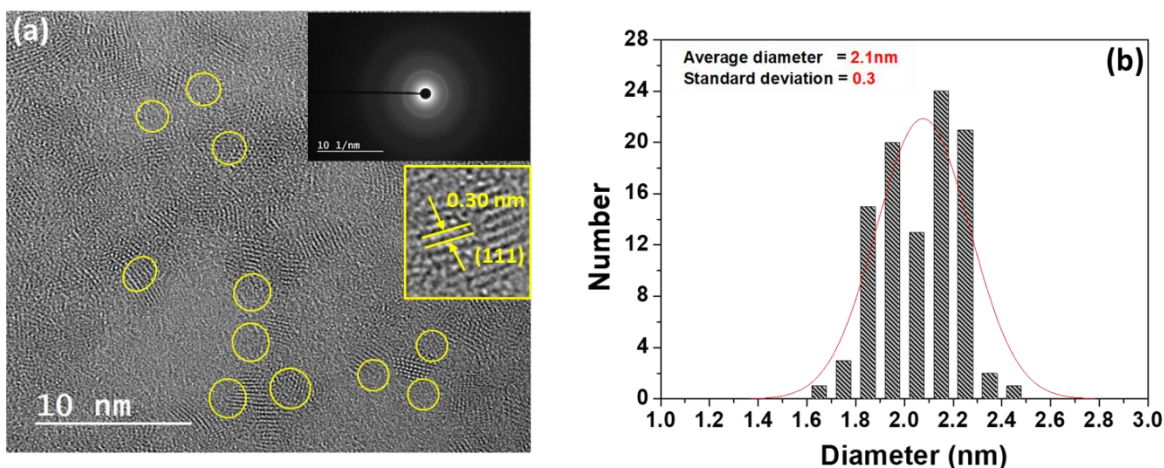


Figure III.8: (a) HR-TEM image of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}(2.5):\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs and (b) the particle size distribution of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}(2.5):\text{ZnS}/\text{ZnS}$ (2ML) QDs determined by TEM

III.3.2.3. XRD results

XRD patterns recorded when varying the dopant concentration (Figure III.9) confirm that the dots are of zinc blende structure (see JCPSC No 04-021-6302 for zinc sulfide selenide with a Se/S stoichiometry of 1/1) and that S^{2-} and Se^{2-} are well incorporated in the $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ core. The broad diffraction peaks further indicate the nanocrystalline nature of the samples. The diffraction peaks are located between those of cubic zinc blende ZnS and ZnSe, further confirming the successful preparation of the alloyed ZnSeS core. Although the ionic radius of Cu^+ (0.06 nm) is smaller than that of Zn^{2+} (0.074 nm), the introduction of Cu into the dots only slightly affects their crystalline structure and only a weak increase of the "a" lattice parameter from 0.5435 to 0.5454 nm is detected when the dopant loading was increased from 0 to 7.5%.

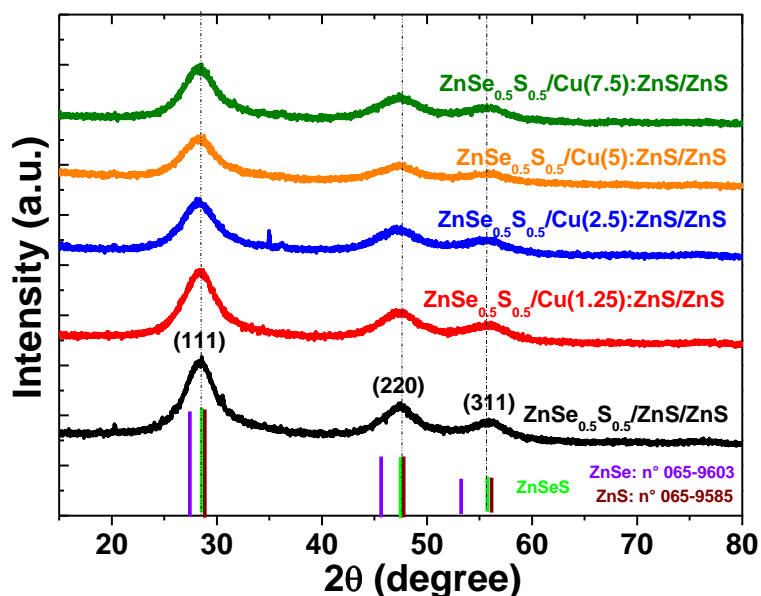


Figure III.9: XRD patterns of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{ZnS}/\text{ZnS}$ and $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs

III.3.2.4. XPS results

XPS was further used to investigate the composition and the oxidation states of the elements in $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs. The XPS survey spectrum confirms the presence of Zn, Se, S, Cu, C, O and Na elements in the dots (Figure III.10-a). The binding energy of Zn $2p_{3/2}$ is located at 1021.62 eV, which is typical of Zn^{2+} (Figure III.10-b). For S (Figure III.10-c), the signals at 161.59 and 162.79 eV correspond to S $2p_{3/2}$ and S $2p_{1/2}$ of S^{2-} in the $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{ZnS}$ crystal lattice while the peaks at 163.50 and 164.70 eV correspond to S $2p_{3/2}$ and S $2p_{1/2}$ of the 3-MPA capping ligand, which indicate that S is in the (-2) oxidation state. XPS peaks observed at 53.79 and 54.64 eV can be attributed to Se $3d_{5/2}$ and Se $3d_{3/2}$ and confirm that Se is in the (-2) oxidation state (Figure III.10-d). The small shifts in the peak position of Zn, Se and S towards higher binding energies compared to literature likely originate from interactions with the Cu^+ dopant. For Cu (Figure III.10-e), one signal at 932.34 eV corresponding to the $2p_{3/2}$ of Cu^+ can be observed [32], indicating that Cu^{2+} is reduced into Cu^+ by Na_2S or NaHSe during the synthesis of the dots. The signal observed for C 1s at 284.99, 287.99, 288.82 and 286.67 eV correspond to C-C, C-H, C-O and C=O bonds, respectively, in the 3-MPA ligand (Figure III.10-f). Finally, the O 1s signal is observed at 531.73 eV (Figure III.10-g).

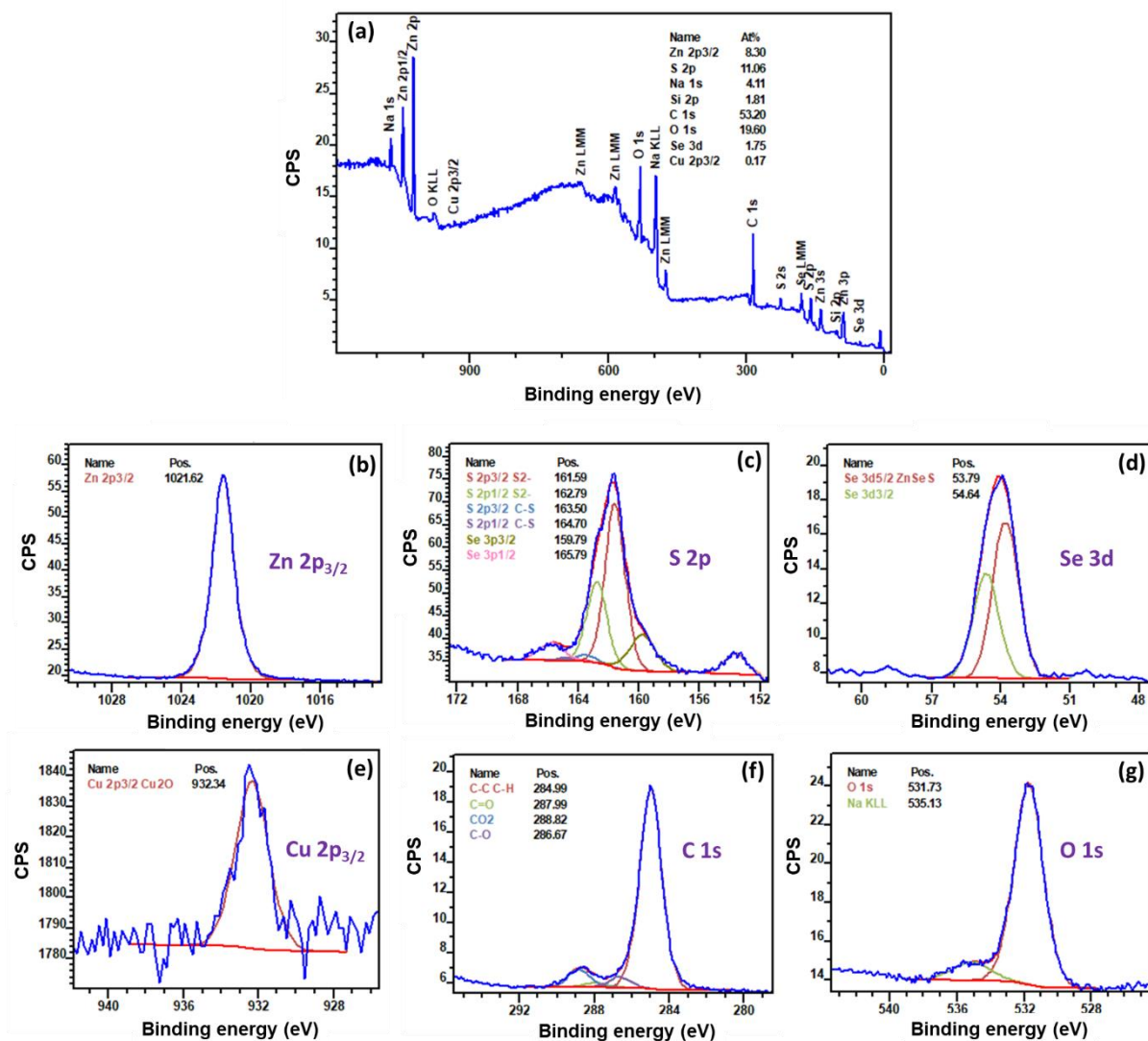


Figure III.10: (a) XPS overview spectrum of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu(2.5):ZnS/ZnS QDs and HR XPS spectra of (b) Zn 2p, (c) S 2p, (d) Se 3d, (e) Cu 2p, (f) C 1s and (g) O 1s

III.3.2.5. ESR results

The reduction of Cu²⁺ into Cu⁺ was confirmed by ESR (Figure III.11). The ESR spectra of the QDs doped with 5 or 7.5% Cu show a very weak signature around g=2 (3350 G). Although this clearly originates from traces of Cu²⁺ [33], the intensity is much too small compared to the content of Cu and is thus clearly in agreement with most of the Cu²⁺ having been reduced into Cu⁺ during the synthesis. The poorly resolved signal also suggests that several different environments exist around remaining Cu²⁺ ions.

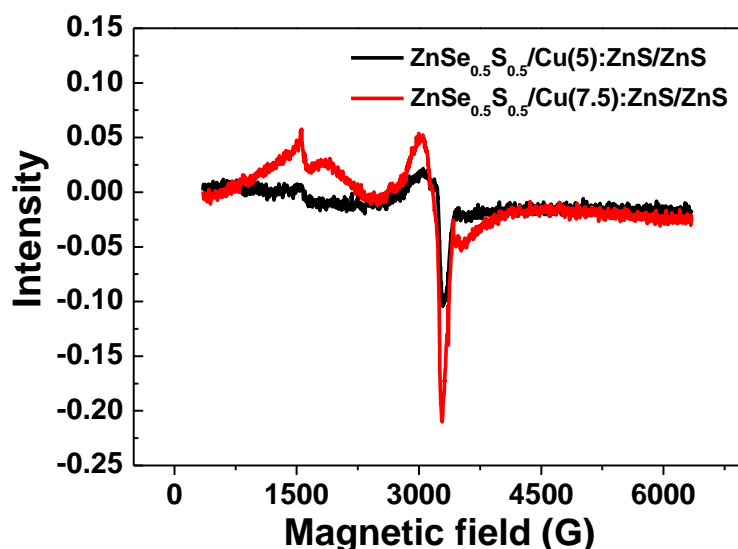


Figure III.11: ESR spectra of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}(5)$ and $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}(7.5)$:ZnS/ZnS QDs recorded at room temperature

III.3.2.6. TGA results

Thermogravimetric analyses (TGA) of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs show a gradual weight loss of ca. 15% between 100 and 550°C originating from the removal of chemisorbed water molecules and from the decomposition of the 3-MPA ligand (Figure III.12). The second weight loss observed above 600°C could be assigned to the partial decomposition of the inorganic core. These results show that a thick shell of ligand covers $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs and ensures their good dispersibility in aqueous media (*vide infra*).

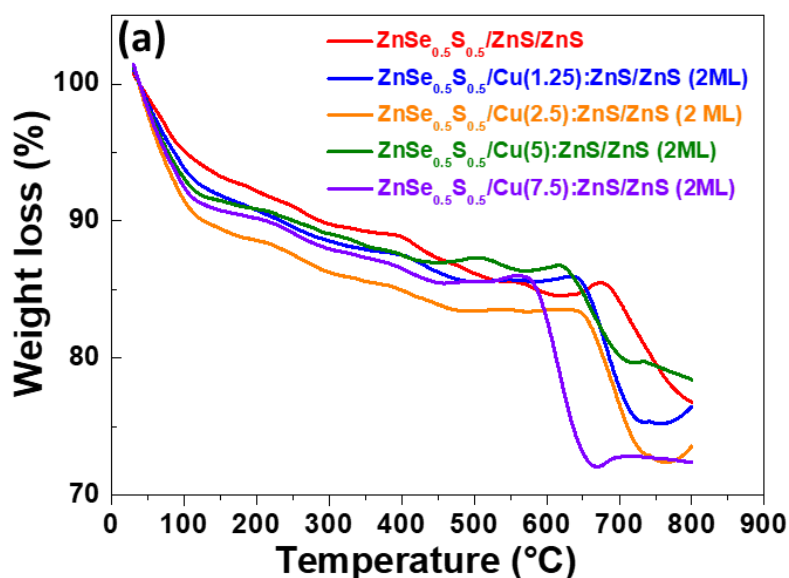


Figure III.12: TGA curves of undoped and $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs

III.3.2.7. FT-IR results

The capping of the QDs by the 3-MPA ligand was further confirmed by FT-IR (Figure III.13). Pure 3-MPA exhibits a broad signal at ca. 3038 cm^{-1} (O-H stretching), two peaks at 2665 and 2576 cm^{-1} (S-H stretchings) and signals at 1698 and 1405 cm^{-1} (asymmetric and symmetric stretching modes of the C=O function, respectively). The S-H stretchings disappear in QDs spectra which confirms that 3-MPA is linked to the surface Zn atoms via the thiol function. The asymmetric and symmetric vibrations of the carboxylate CO_2^- group can be observed at 1563 and 1393 cm^{-1} , respectively, for $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs.

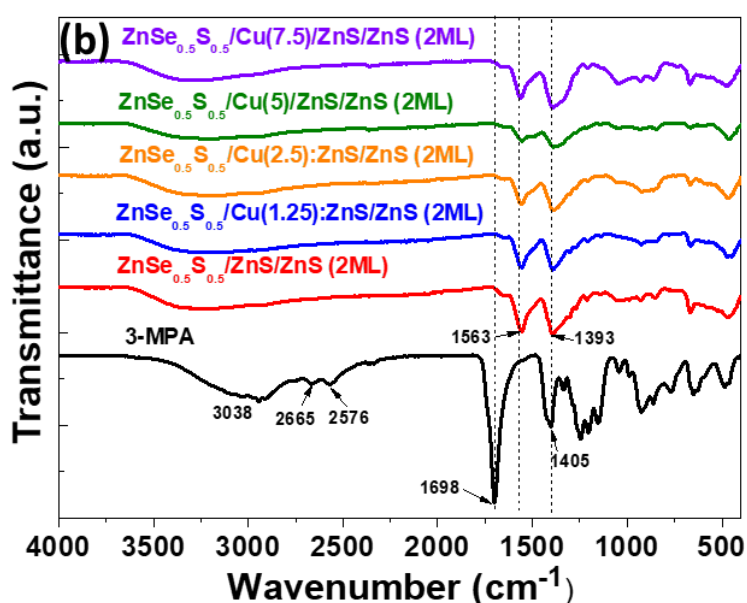


Figure III.13: FT-IR spectra of 3-MPA and of undoped and $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs

III.3.2.8. DLS results

DLS was used to determine the size distribution profile of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs in aqueous solution. A representative DLS analysis of the dots doped with 2.5% Cu shows that their average hydrodynamic diameter is of ca. $20 \pm 2.5\text{ nm}$ (Figure III.14-a). This value is significantly higher than that of the inorganic core determined by TEM ($2.1 \pm 0.3\text{ nm}$) and suggests that QDs assemble into clusters of a few nanocrystals in solution despite of their negative Zeta potential ($-76 \pm 4\text{ mV}$) (Figure III.14-b).

$\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs show no tendency to aggregate after dispersion at high concentration in aqueous solution and no alteration of their optical properties was noticed. In dilute solution, the irreversible detachment of the 3-MPA ligand originating from the impaired dynamic equilibrium of detachment and rebinding of 3-MPA favors the agglomeration of the

dots due to insufficient repulsive electrostatic forces and a decrease of their PL QY is observed [34].

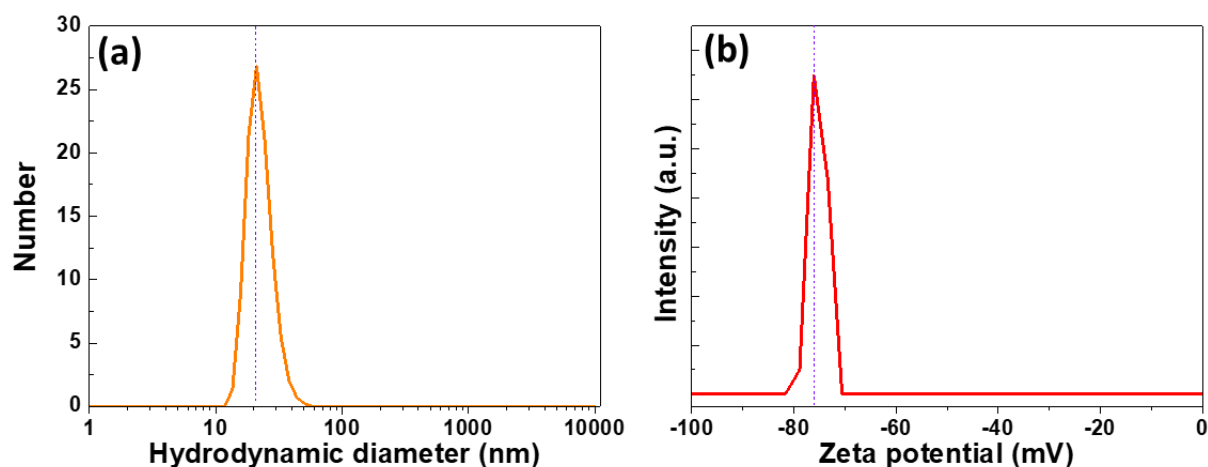


Figure III.14: (a) DLS hydrodynamic diameter and (b) Zeta potential of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs

III.3.3. Photostability of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs

We also evaluated the photostability of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu(2.5):ZnS and ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu(2.5):ZnS/ZnS QDs and of fluorescein upon illumination with a Hg-Xe lamp (intensity of 50 mW/cm² at the surface of the QDs or fluorescein aqueous solution) and in the presence of oxygen. As can be seen in Figure III.15, the nanocrystals remain well photoluminescent during the 60 min of irradiation (a slight decrease of the PL intensity can only be observed after 75 min of irradiation). The photo-enhancement (by a factor of 5-15%) observed during the first 10 min of irradiation likely originates from the partial decomposition of the 3-MPA ligand followed by the association of S²⁻ anions released with Zn²⁺ surface atoms to create a ZnS extra shell that further improves the optical properties of the dots.

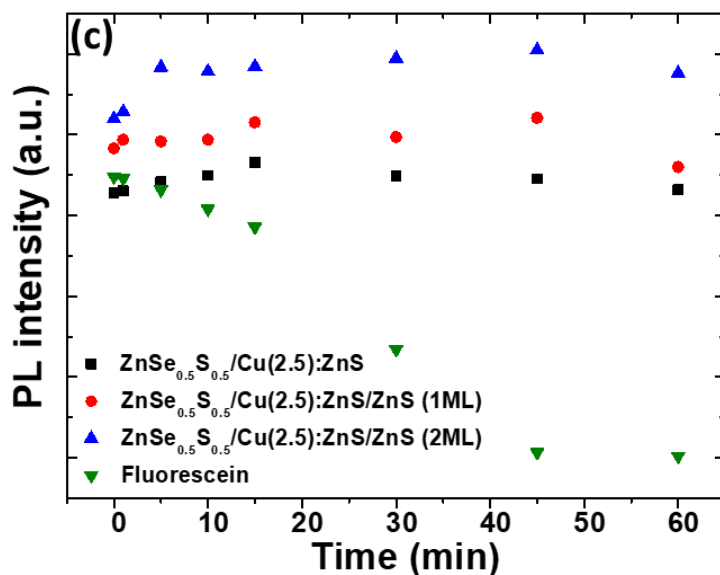


Figure III.15. Photostability of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}(2.5):\text{ZnS}$, $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}(2.5):\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs and of fluorescein under the continuous illumination of a Hg-Xe lamp (irradiance of $50 \text{ mW}/\text{cm}^2$)

No shift was observed in the UV-visible absorption and PL emission spectra of the QDs indicating that the Cu dopant was well protected from photo-oxidation (Figure III.16 and 17). Under the same illumination conditions, fluorescein is fully bleached in 45 min, which shows the interest of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs compared to organic dyes for applications in which long term PL stability and high brightness are required.

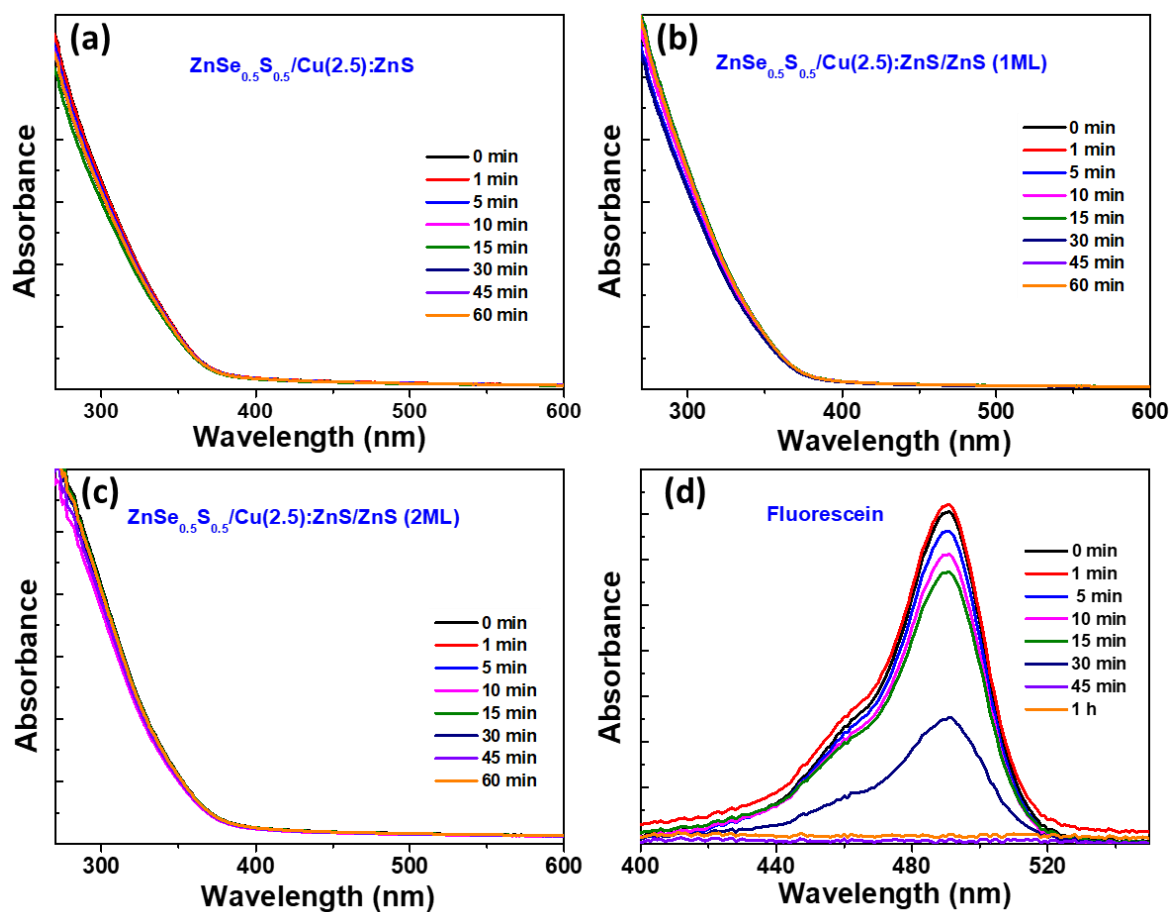


Figure III.16. Evolution of UV-visible absorption spectra of (a) ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu(2.5):ZnS, (b-c) of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu(2.5):ZnS/ZnS QDs and of (d) fluorescein during the continuous irradiation of a Hg/Xe lamp

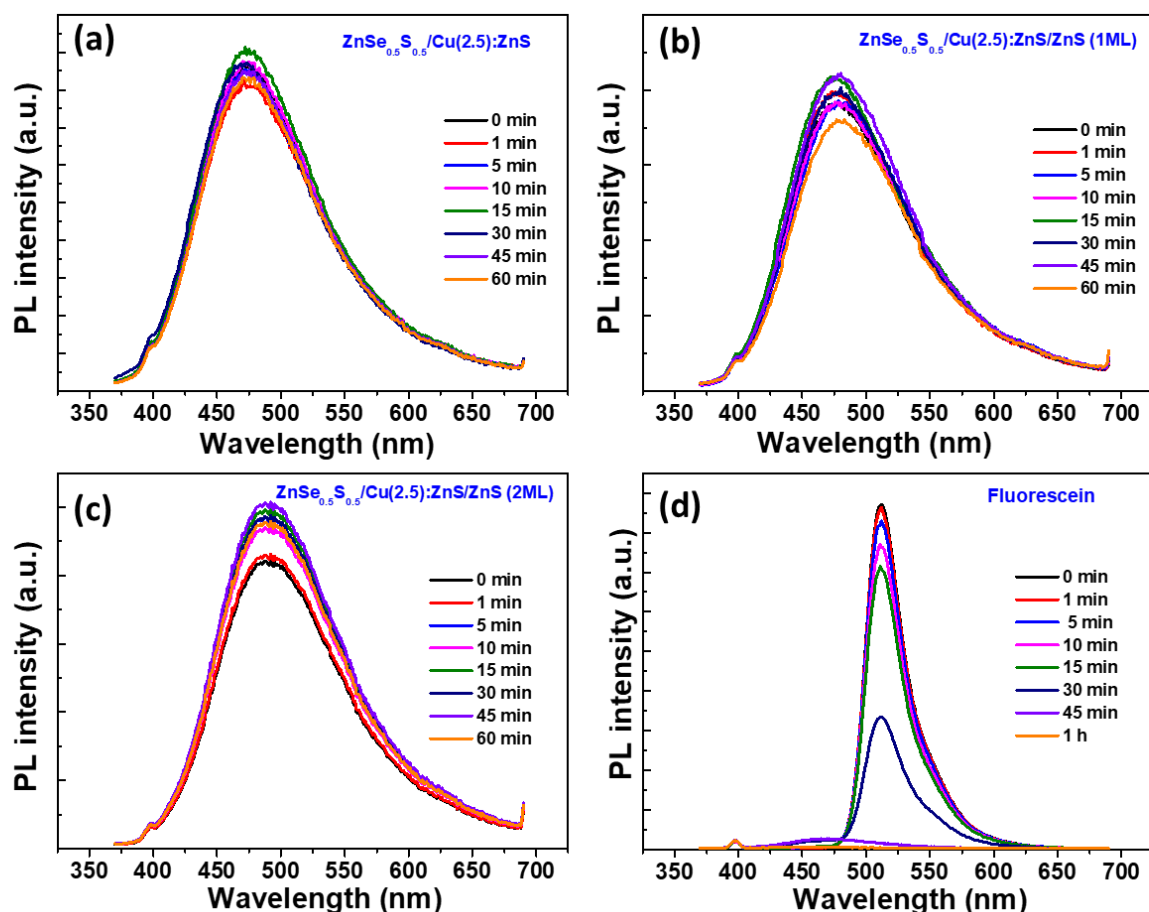


Figure III.17. Evolution of PL emission spectra of (a) ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu(2.5):ZnS, (b-c) of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu(2.5):ZnS/ZnS QDs and of (d) fluorescein during the continuous irradiation of a Hg/Xe lamp

III.4. Conclusion

In summary, a mild aqueous phase synthesis of high quality core/shell/shell ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs was developed. ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs exhibit an average diameter of ca. 2.1 ± 0.3 nm and a good crystallinity. The highest PL QY (25%) was obtained by doping Cu in the first ZnS shell covering the alloyed ZnSe_{0.5}S_{0.5} core and the nanocrystals were demonstrated to be photostable. Finally, the PL emission can be tuned from 480 to 510 nm by increasing the Cu loading from 0 to 7.5%. Due to their stable PL emission in the blue-green region of the visible spectrum and to their good colloidal stability, ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs should be of interest for applications like bio-imaging or sensing.

III.5. References

- [1] D. Bera, L. Qian, T.-K. Tseng, P.H. Holloway, Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review, *Materials* **2010**, 3, 2260-2345.
- [2] O.E. Semonin, J.M. Luther, M.C. Beard, Quantum dots for next-generation photovoltaics, *Mater. Today*, **2012**, 15, 508-515.
- [3] S.J. Rosenthal, J.C. Chang, O. Kovtun, J.R. McBride, I.D. Tomlinson, Biocompatible Quantum Dots for Biological Applications, *Chem. Biol.*, **2011**, 18, 10-24.
- [4] N.S. Karan, D.D. Sarma, R.M. Kadam, N. Pradham, Doping Transition Metal (Mn or Cu) Ions in Semiconductor Nanocrystals, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1, 2863-2866.
- [5] D.J. Norris, A.L. Efros, S.C. Erwin, Doped Nanocrystals, *Science*, **2008**, 319, 1776-1779.
- [6] P. Wu, X.-P. Yan, Doped quantum dots for chemo/biosensing and bioimaging, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 5489-5521.
- [7] M. Makkar, R. Viswanatha, Frontier challenges in doping quantum dots: synthesis and characterization, *RSC Adv.* **2018**, 8, 22103-22112.
- [8] H. Moon, C. Lee, W. Lee, J. Kim, H. Chae, Stability of Quantum Dots, Quantum Dot Films, and Quantum Dot Light-Emitting Diodes for Display Applications, *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1804294.
- [9] X. Yuan, J. Zheng, R. Zeng, P. Jing, W. Ji, J. Zhao, W. Yang, H. Li, Thermal stability of Mn²⁺ ion luminescence in Mn-doped core-shell quantum dots, *Nanoscale*, **2014**, 6, 300-307.
- [10] W.M. Girma, M. Zakki Fahmi, A. Permadi, M. Alemayehu Abatea, J.-Y. Chang, Synthetic strategies and biomedical applications of I-III-VI ternary quantum dots, *J. Mater. Chem. B*, **2017**, 5, 6193-6216.
- [11] Y. You, X. Tong, W. Wang, J. Sun, P. Yu, H. Ji, X. Niu, Z.M. Wang, Eco-Friendly Colloidal Quantum Dot-Based Luminescent Solar Concentrators, *Adv. Sci.* **2019**, 6, 1801967.
- [12] H. Qian, X. Qiu, L. Li, J. Ren, Microwave-Assisted Aqueous Synthesis: A Rapid Approach to Prepare Highly Luminescent ZnSe(S) Alloyed Quantum Dots, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 9034-9040.
- [13] S. Mabrouk, H. Rinnert, L. Balan, S. Blanchard, J. Jasniewski, G. Medjahdi, R. Ben Chaabane, R. Schneider, Aqueous synthesis of highly luminescent ternary alloyed Mn-doped ZnSeS quantum dots capped with 2-mercaptopropionic acid, *J. Alloys Compd.* **2021**, 858, 158315.
- [14] R. Zeng, T. Zhang, G. Dai, B. Zou, Highly Emissive, Color-Tunable, Phosphine-Free Mn:ZnSe/ZnS Core/Shell and Mn:ZnSeS Shell-Alloyed Doped Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 3005-3010.

- [15] J. Zimdars, J. Pilger, M. Entrup, D. Deiting, A.H. Schäfer, M. Bredol, A facile synthesis of alloyed Mn-doped ZnSeS nanoparticles using a modified selenium/sulfur precursor in a one-pot approach, *New J. Chem.* **2016**, 40, 8465-8470.
- [16] B. Ke, X. Bai, R. Wang, Y. Shen, C. Cai, K. Bai, R. Zeng, B. Zou, Z. Chen, Alkylthiol-enabled Se powder dissolving for phosphine-free synthesis of highly emissive, large-sized and spherical Mn-doped ZnSeS nanocrystals, *RSC Adv.* **2017**, 7, 44867-44873.
- [17] H. Nishimura, Y. Lin, M. Hizume, T. Taniguchi, N. Shigekawa, T. Takagi, S. Sobue, S. Kawai, E. Okuno, D. Kim, Synthesis of Mn-Doped ZnSe-ZnS Alloy Quantum Dots by a Hydrothermal Method, *Chem. Lett.* **2019**, 48, 1081-1083.
- [18] C. Li, P. Wu, Cu-doped quantum dots: a new class of near-infrared emitting fluorophores for bioanalysis and bioimaging, *Luminescence*, **2019**, 34, 782-789.
- [19] S. Mabrouk, H. Rinnert, L. Baland, J. Jasniewski, G. Medjahdi, R. Ben Chaabane, R. Schneider, Aqueous synthesis of core/shell/shell ZnSe_(1-x)S_x/Cu:ZnS/ZnS quantum dots and their use as a probe for the selective photoluminescent detection of Pb²⁺ in water, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2022**, 431, 114050.
- [20] L.C. de S. Viol, E. Raphael, J. Bettini, J.L. Ferrari, M.A. Schiavon, A Simple Strategy to Prepare Colloidal Cu-Doped ZnSe(S) Green Emitter Nanocrystals in Aqueous Media, *Part. Part. Syst. Charact.* **2014**, 31, 1084-1090.
- [21] R. Zeng, R. Shen, Y. Zhao, Z. Sun, X. Li, J. Zheng, S. Cao, B. Zou, Water-soluble, highly emissive, color-tunable, and stable Cu-doped ZnSeS/ZnS core/shell nanocrystals, *Cryst. Eng. Comm.*, **2014**, 16, 3414-3423.
- [22] P.I. Archer, S.A. Santangelo, D.R. Gamelin, Inorganic Cluster Syntheses of TM²⁺-Doped Quantum Dots (CdSe, CdS, CdSe/CdS): Physical Property Dependence on Dopant Locale, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9808-9818.
- [23] E. Hofman, R.J. Robinson, Z.-J. Li, B. Dzikovski, W. Zheng, Controlled Dopant Migration in CdS/ZnS Core/Shell Quantum Dots, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 8878-8885.
- [24] O. Volnianska, M. Szymura, J. Mikulski, L. Klotowski, How Surface Proximity to Copper Dopants Affects Photoluminescence of CdSe Colloidal Quantum Dots, *J. Phys. Chem. C*, **2021**, 125, 16827-16836.
- [25] H. Labiadh, T. Ben Chaabane, L. Balan, N. Becheik, S. Corbel, G. Medjahdi, R. Schneider, Preparation of Cu-doped ZnS QDs/TiO₂ nanocomposites with high photocatalytic activity, *Appl. Catal. B: Environ.* **2014**, 144, 29-35.
- [26] 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.
- [27] F. Gong, L. Sun, H. Ruan, H. Cai, Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of Cu-doped ZnSe quantum dots using glutathione as stabilizer, *Mater. Express*, **2018**, 8, 173-181.

- [28] W. Zhang, X; Zhou, X. Zhong, One-Pot Noninjection Synthesis of Cu-Doped $Zn_xCd_{1-x}S$ Nanocrystals with Emission Color Tunable over Entire Visible Spectrum, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 3579-3587.
- [29] W. Zhang, Q. Lou, W. Ji, J. Zhao, X. Zhong, Color-Tunable Highly Bright Photoluminescence of Cadmium-Free Cu-Doped Zn–In–S Nanocrystals and Electroluminescence, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 1204-1212.
- [30] C. Corrado, J.K. Cooper, M. Hawker, J. Hensel, G. Livingston, S. Gul, B. Vollbrecht, F. Bridges, J.Z. Zhang, Synthesis and Characterization of Organically Soluble Cu-Doped ZnS Nanocrystals with Br Co-activator, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 14559-14570.
- [31] S. Gul, J.K. Cooper, C. Corrado, B. Vollbrecht, F. Bridges, J. Guo, J.Z. Zhang, Synthesis, Optical and Structural Properties, and Charge Carrier Dynamics of Cu-Doped ZnSe Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 20864-20875.
- [32] M. Lim, W. Lee, G. Bang, W.J. Lee, Y. Park, Y. Kwon, Y. Jung, S. Kim, J. Bang, Synthesis of far-red- and near-infrared-emitting Cu-doped InP/ZnS (core/shell) quantum dots with controlled doping steps and their surface functionalization for bioconjugation, *Nanoscale*, **2019**, 11, 10463-10471.
- [33] A. Jagannatha Reddy, M.K. Kokila, H. Nagabhushana, R.P.S. Nagabhushana, Structural, optical and EPR studies on ZnO:Cu nanopowders prepared via low temperature solution combustion synthesis, *J. Alloys Compds*, **2011**, 509, 5349-5355.
- [34] P. Del Pina, B. Pelaz, Q. Zhang, P. Mattre, G.U. Nienhaus, W.J. Parak, Protein corona formation around nanoparticles – from the past to the future, *Mater. Horiz.* **2014**, 1, 301-303.

Chapitre IV:

*Aqueous phase synthesis of ternary
alloy core/ Co-doped shell QDs:
ZnSeS/Cu:ZnS/Al:ZnS/ZnS
/ZnS*

IV.1. Introduction

Cu-doped II-VI semiconductor nanocrystals, particularly Cu-doped ZnSe and ZnS QDs have been the subject of great interest in recent years due to their potential as bright visible light phosphor with emission depending on their size and due to their low toxicity [1-4].

In Cu-doped semiconductors, the exciton generated by the host material undergoes a relaxation to the T₂ energy states of the Cu²⁺ ions, resulting in strong broad emission at longer wavelengths [5,6]. However, this Cu-related emission presents a severe photostability problem due to the photooxidation in the presence of air and light [7]. In order to overcome this problem and improve the stability of these QDs, a superposition of a ZnS/ZnSe shell or the use of thiol ligands on their surface can be a solution but it cannot be sufficient for their effective use in common applications [8]. The oxidation state (+1) of Cu requires that it attaches to surface defects states of the material, in particular vacancies of selenium or sulfur (V_{Se} or V_S) which can create a distortion of the network and a charge imbalance.

A possible way to stabilize the Cu ions in the lattice of the host material could be co-doping with a group III element, which will compensate for the charge imbalance and act as a coactivator [9]. The role of the coactivator is the introduction of donor levels just below the conduction band (CB) of the host material and the enhancement of the donor-acceptor pair (DAP) emission, due to the recombination of the e⁻/h⁺ pairs, which constitutes the main emission in a co-doped systems [10, 11]. Therefore, co-doping can be considered as a promising strategy to improve the stability of QDs by reducing lattice distortion and charge imbalance and thus increasing the PL QY. In a previous work, Gul *et al.* showed that the introduction of the Al³⁺ co-dopant into Cu-doped ZnSe host QDs caused a blue shift of the PL emission and significantly improved the PL QY by eliminating selenium vacancies (V_{Se}) which are due to the charge imbalance of doping with Cu⁺ [9]. Indeed, Al helped the photoelectron, created during the excitation of the QDs, to locate near Cu, the hole acceptor, in order to improve the emission due to the e⁻/h⁺ recombination.

In this chapter, we studied the effect of Al co-doping on the ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS core/shell-doped QDs. These QDs were prepared via a new synthesis method in aqueous medium using 3-mercaptopropionic acid (3-MPA) as a ligand. First, we started by studying the variation of the co-dopant concentration on QDs optical and structural properties. The emission spectrum of QDs with a Cu-doped shell showed a pure green emission around 498 nm related to Cu. A slight and continuous blue shift of the emission wavelength of the co-doped QDs was observed by increasing the Al concentration from 5 to 20%. The optical properties as well as the PL QY were improved by increasing the Al loading (from 5 to 20%). The samples were characterized

by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), transmission electron microscopy (TEM), UV-visible and PL spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and thermodynamic analyzes (TGA). The study of the photostability of QDs $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}(20\%):\text{ZnS}/\text{ZnS}$ compared to the organic dye fluorescein, under Hg-Xe irradiation was also evaluated.

IV. 2. Experimental section

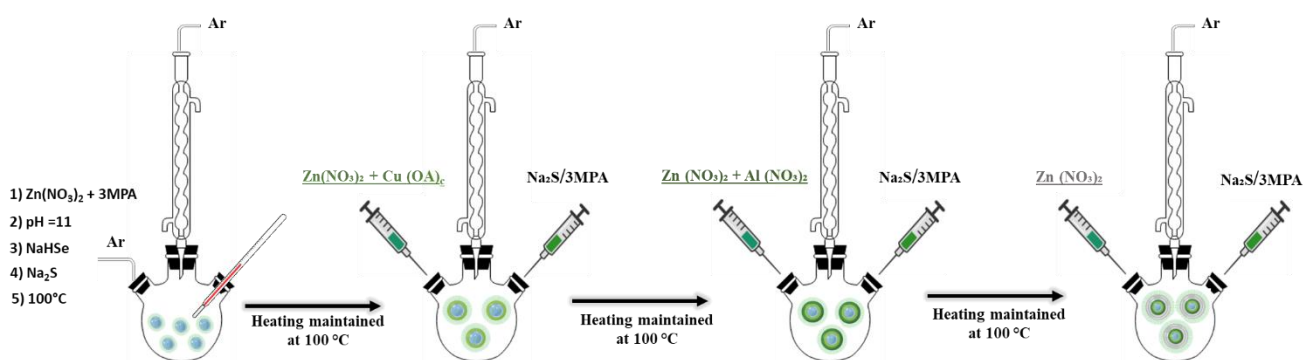
IV. 2.1. Materials

Zinc nitrate hexahydrate $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (> 99.0%, Sigma-Aldrich), 3-mercaptopropionic acid (> 99%, Sigma-Aldrich), selenium powder (99.5+%, Sigma-Aldrich), sodium borohydride (99%, Sigma-Aldrich), sodium sulfide nonahydrate $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98.0% min, Alfa Aesar) and copper(+2) acetate monohydrate $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.0\%$, Merck) and aluminum nitrate nonahydrate $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) were used without further purification.

IV. 2.2. Synthesis of core/(co-doped) shell $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs:

A one-pot three-step method was developed for the preparation of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs. In a three-necked flask, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0.75 mmol) and 3-MPA (100 μL , 1.147 mmol) are solubilized in 20 mL of ultrapure water at room temperature. The pH of the solution is adjusted to 11 by adding dropwise a 1M NaOH aqueous solution and oxygen is removed from the reaction medium by bubbling with argon for 30 min. Separately, the NaHSe solution was prepared by reacting 0.215 mmol of Se(0) with 7.93 mmol of NaBH_4 in 4 mL of ultra-pure water. The solution becomes colorless after 10 min of stirring under argon. Then, the NaHSe solution is quickly injected to the $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ and 3-MPA solution and stirring is maintained for 15 min. Next, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.215 mmol) in 2 mL of water is quickly injected into the mixture and the mixture stirred for 5 min at room temperature. Finally, the reaction mixture was heated at 100°C for 4h under argon to obtain $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ core QDs.

A Cu-doped ZnS shell was deposited at the surface of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ cores by simultaneously adding 0.65 mL of a 0.15M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ solution containing 0.0187 mmol of $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ and 0.65 mL of a 0.1M $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}/0.04\text{M}$ 3-MPA solution (pH adjusted to 11) using two different syringes. After 1h, an Al-doped ZnS shell was added using the same method. The same operation was repeated after 1h to add two more ZnS shells (Scheme IV.1). Aliquots were taken before each injection and the UV-visible absorption and fluorescence spectra were recorded to monitor the growth of the different shells. After cooling to room temperature, the $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs were precipitated using ethanol, collected by centrifugation (4000 rpm for 15 min) and washed with ethanol (2 x 20 mL) before use.



Scheme IV.1: Schematic representation of the synthesis steps of the core/(co-doped) shell $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}@3\text{-MPA}$ QDs

IV. 2.3. Photostability experiments

The photostability was evaluated by continuously irradiating an aqueous dispersion of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs with a Hg-Xe lamp for 1h (light intensity of $50 \text{ mW}/\text{cm}^2$). The optical properties were monitored by UV-visible and fluorescence spectroscopy.

IV. 2.4. Characterization

Transmission electron microscopy (TEM) and high-resolution (HR-TEM) measurements were performed on a Philips CM200 instrument operating at 200 kV. The powder X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded using a Panalytical X'Pert Pro MPD diffractometer using $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$). The dried samples were placed on a silicon zero-background sample holder and the XRD patterns were recorded at room temperature. The surface states and chemical composition of the QDs were determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using Gamdata Scienta SES 200-2 spectrometer. Hydrodynamic QDs sizes, polydispersity indexes (PDI), and Zeta potential measurements were determined by dynamic light scattering (DLS) on a Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, UK) equipped with a He/Ne ion laser at $\lambda = 532 \text{ nm}$ in a backscattering configuration with a measurement angle of 173° . Experiments were performed at 25°C with capillary disposable cuvette DTS1070. The Fourier transform infrared (FT-IR) spectra were recorded on a Bruker ALPHA spectrometer. UV-visible absorption spectra were obtained with a Thermo Scientific Evolution 220 UV-visible spectrophotometer. Photoluminescence (PL) emission spectra were recorded on a Horiba Fluoromax-4 Jobin Yvon spectrofluorometer. PL spectra were corrected and PL QYs were determined relative to fluorescein (PL QY = 95% in a 0.1 M NaOH solution).

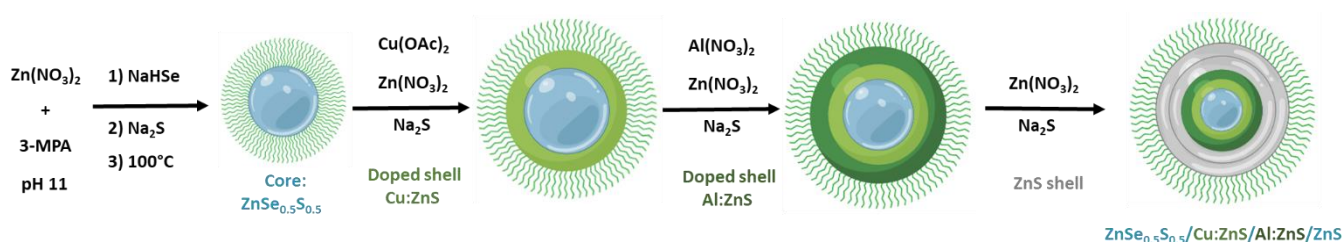
For the time resolved photoluminescence (TR-PL) experiments, the QDs were pumped by the 355 nm line of a frequency-tripled YAG (yttrium aluminum garnet):Nd laser. The laser pulse frequency, energy and duration were typically equal to 10 Hz, 50 μ J and 10 ns, respectively. The PL signal was analysed by a monochromator equipped with a 600 grooves/mm grating and by a photomultiplier tube cooled at 190 K. The rise time of the detector is equal to around 3 ns.

IV. 3. Results and discussion

IV.3.1. Synthesis and optical properties of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs

$\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs were prepared using a one-pot aqueous phase process described in Scheme IV.2. Preliminary experiments described in chapter III showed that QDs exhibiting the highest PL QY (25%) for the Cu-related emission were obtained by introducing the Cu dopant with a concentration of 2.5% in the first ZnS shell covering the $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ core. After the core synthesis, a mixture of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (2.5%) and Na_2S was injected to create the Cu:ZnS shell at the surface of the $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ core. Then, an Al:ZnS doped shell was added using the same method. Finally, two other ZnS shell were deposited at the periphery of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}$ QDs to protect the dots from the environment and improve their PL QY.

ZnS is a wide bandgap semiconductor ($E_g = 3.7$ eV) and $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs are considered to be a type I core/shell QDs [12]. The ZnS shell not only constitutes a barrier protecting the $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ core QDs from the surrounding environment but also allows the passivation of the surface trap states and consequently the improvement of the PL QY [12].



Scheme IV.2: Schematic illustration for the aqueous-phase synthesis of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs

The dopant loading of Al was found to play a key role for tailoring the PL properties of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs. The UV-visible absorption spectra of both the $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ and $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs at different Al loadings (0, 5, 10, 15 and 20 mol%) are shown in Figure IV.1-a.

No noticeable difference between the absorption spectra of the Cu:ZnS doped shell QDs and the Cu:ZnS/Al:ZnS co-doped shell QDs, indicating that Al co-doping as well as the variation of the percentage of Al³⁺ has no effect on the electronic absorption spectrum of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs.

The PL spectra shown in [Figure IV.1-b](#) exhibit an emission peak centered around 498 nm for ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs. A slight and continuous blue shift from 492 to 482 nm for ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/Al:ZnS/ZnS QDs was observed when increasing the Al³⁺ concentration from 5 to 20%. The introduction of donor levels from Al³⁺ ions, just below the conduction band, acting as electron trap, will recombine with the Cu²⁺ ions which act as hole trap to give rise to the PL emission observed [Figure IV.1-c](#) [10,11]. In addition, the observed blue shift suggests that Al-derived donor states are shallower than the donor states involved in ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS:Cu/ZnS core/shell QDs and originates from a shift of the excited Al³⁺ ions state level to higher energy ([Figure IV.1-c](#)) [9]. A digital photograph taken under UV light illumination confirms the blue shifted emission with the increase of the Al³⁺ loading ([Figure IV.1-d](#)).

The fluorescence quantum yields (QY) of the ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/Al:ZnS/ZnS QDs were determined at room temperature and integrated fluorescence intensities of the QDs and reference, which is fluorescein with an QY of 95% in an aqueous solution of NaOH (0.1M) at 350 nm excitation wavelength. For spectra measurement, all samples were diluted to have an optical density between [0.01-0.02] at the excitation wavelength used. The PL QY of the samples were calculated using the formula:

$$RQ = \frac{F_s \cdot A_r}{F_r \cdot A_s} RQ_r$$

Where F is the integrated fluorescence emission, A is the absorbance value at the excitation wavelength of samples (s) and reference (r).

With the varying the Al concentration between 0, 5, 10, 15 and 20 %, an increase in the PL intensity and a significant improvement in PL QY from 20.1, 23.2, 28.9, 34.8 to 36.7% was observed respectively. The lower QY for the ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS is probably due to electron trap states associated with V_{Se} or V_S defects which originate from the charge compensation required as a result of the Cu⁺-doping. Therefore, the introduction of the co-dopant ions Al³⁺ will account for the charge imbalance resulting in the elimination of these trap states and consequently reduces the non-radiative electron-hole recombination generated by these traps, hence the increase in the QY which demonstrates the efficiency of the co-doping of these QDs.

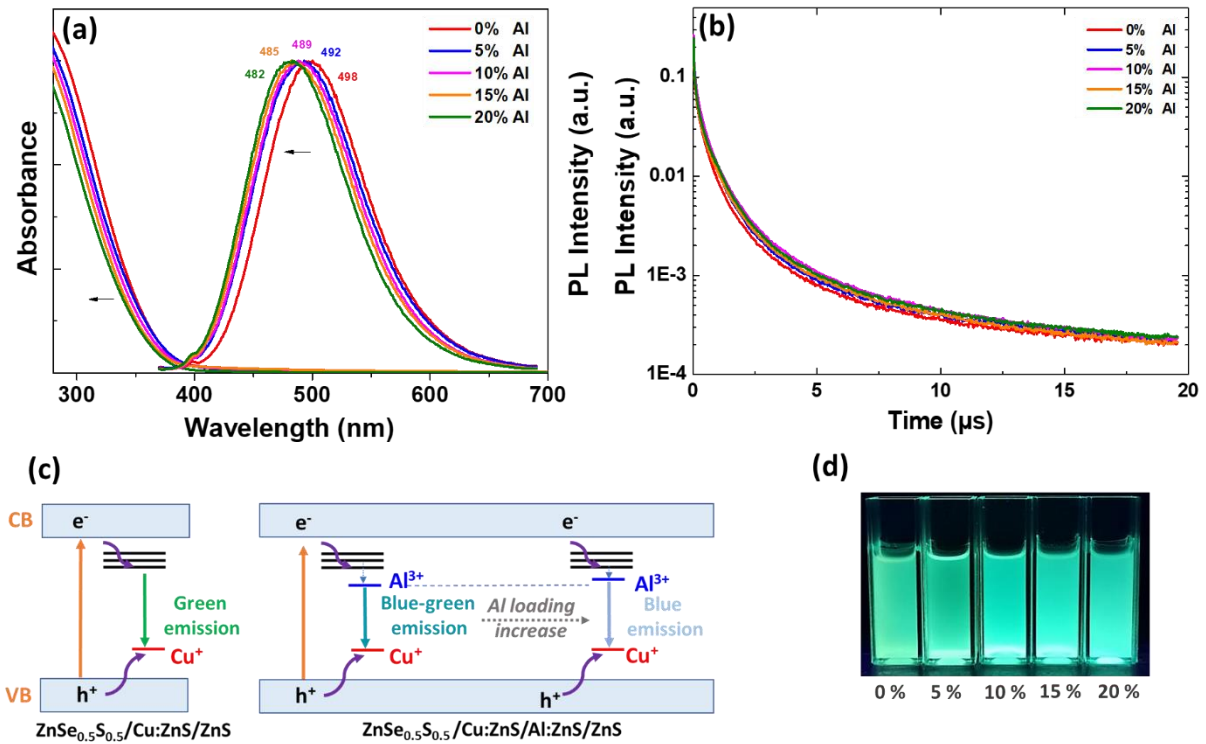


Fig. IV.1. (a) UV-Visible absorption and PL emission spectra of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ core/(co-doped) shell QDs; (b) PL decay curves of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs when varying the Al^{3+} loading (spectra were recorded at the maximum emission wavelength and an excitation of 355 nm was used); (c) schematic representation of PL emission mechanisms of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ and $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs and of the shift from blue-green to blue emission when increasing the Al loading; (d) a digital photograph taken under UV illumination of aqueous dispersions of the dots

To further study the PL emission mechanisms and explain the effect of co-doping on the recombination pathways of photogenerated charge carriers during this process, time-resolved PL decay measurements were carried out. The PL decays were recorded at the PL maximum of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs when varying the co-dopant concentration from 0 to 20% and are shown in [Figure IV.1-b](#). The data were best fitted to a tri-exponential function $I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3)$, where $I(t)$ is the PL intensity, τ_1 , τ_2 and τ_3 are the time constants of the PL and A_1 , A_2 and A_3 are the normalized amplitudes of the components. The average lifetime τ_{av} was determined using the formula $\tau_{av} = (A_1\tau_1 + A_2\tau_2 + A_3\tau_3) / (A_1 + A_2 + A_3)$ and all parameters are listed in [Table IV.1](#).

Table IV.1. Time constant (τ_1 , τ_2 and τ_3), the contributions of decays (A_1 , A_2 and A_3) and the average lifetime τ_{av} of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/Al:ZnS/ZnS QDs when varying the Al³⁺ loading from 0 to 20%

QDs	A ₁ (%)	τ_1 (μ s)	A ₂ (%)	τ_2 (μ s)	A ₃ (%)	τ_3 (μ s)	τ_{av} (μ s)
Al (0 %)	20.05	0.0578	43.58	0.2000	36.37	0.8026	0.3907
Al (5%)	17.80	0.0580	43.18	0.1914	39.02	0.8357	0.4120
Al (10 %)	14.95	0.0493	48.32	0.1914	36.73	0.8489	0.4116
Al (15%)	27.32	0.0729	50.53	0.2919	22.15	0.9853	0.3856
Al (20%)	25.10	0.0780	51.46	0.3038	23.44	1.0546	0.4230

As shown in Table IV.1, the PL decays are characterized by a short lifetime τ_1 (ca. 50-80 ns), a medium lifetime τ_2 varying from ca. 190 to 300 ns and a slow lifetime τ_3 varying from ca. 800 to 1000 ns with the increase of the Al³⁺ co-doping. The fast times τ_1 show a small variation with increasing Al³⁺ concentration and they correspond either to recombination from surface defect states (V_{Se} vacancies or V_S vacancies) or to recombination from deep trap states like the dangling bonds of Se or S which are accompanied by a non-radiative decay [1,9,13]. However, a significant variation of the medium time τ_2 and the slow time τ_3 was clearly observed when increasing the Al³⁺ concentration. The τ_2 increases from 200 ns for QDs doped only with Cu, to 300 ns for QDs co-doped with 20% of Al³⁺. This increase is attributed to the elimination of surface V_s/V_{Se} vacancies existing on the surface of these QDs [13]. The slow time τ_3 increases significantly from 835 to 1055 ns with increasing Al³⁺ concentration from 5 to 20% respectively, which suggest that it corresponds to the Al-related transition. This increase also led to an increase in the average lifetime τ_{av} of these QDs from 0.39 to 0.42 μ s when varying the Al concentration from 5 to 20% respectively.

Upon photoexcitation, Al acts as an electron trap (Donor state) whereas Cu acts as a hole trap (Acceptor state), giving rise to DAP emission [9]. It is suggested that the electron trapping efficiency of Al and the spatial proximity between the donor and acceptor levels is at the origin of the improved radiative recombination process, which leads to the increase of lifetimes as well as of the PL QY which increases from 25 to 37% for 0 and 20% of Al, respectively [9]. However, the elimination of surface Cu and S/Se vacancies after co-doping could affect the non-radiative recombination [9].

IV. 3.2. Structural properties of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/Al:ZnS/ZnS QDs

IV.3.2.1. FT-IR results

The capping of the dots by the 3-MPA ligand was confirmed by FT-IR (Figure IV.2). Pure 3-MPA exhibits a broad signal at ca. 3034 cm⁻¹ corresponding to the O-H stretching, two peaks at 2567 and 2660 cm⁻¹ corresponding to the S-H stretchings of the thiol function and to the carboxylic acid dimer, two signals at 1700 and 1403 cm⁻¹ attributed to the asymmetric and symmetric stretching modes of the C=O function, respectively and two other signals at 2944 and 2905 cm⁻¹ corresponding to the C-H vibration. For all spectra of co-doped QDs, the disappearance of the S-H stretchings indicates that 3-MPA is linked to the surface Zn atoms via the thiol function. Finally, the asymmetric and symmetric vibrations of the carboxylate CO₂⁻ group are clearly shifted to 1553 et 1395 cm⁻¹ suggesting that metal-3-MPA complexes remain present on the surface of the QDs after the growth step. These results clearly confirm that the 3-MPA ligand is attached to the surface of the co-doped QDs allowing their colloidal dispersion.

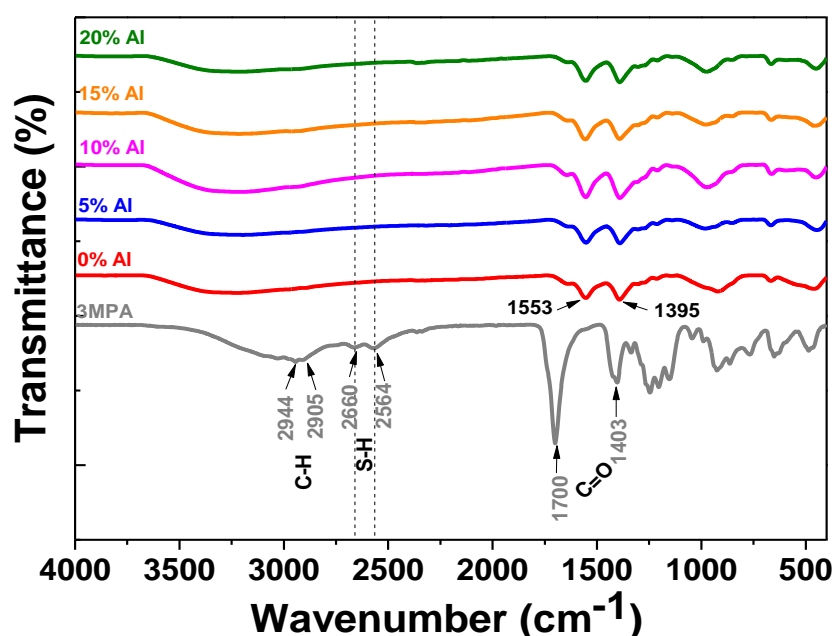


Figure IV.2: FT-IR spectra of 3-MPA and of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/Al:ZnS/ZnS QDs at different concentration of Al

IV.3.2.2. XRD results

In order to study the effect of co-doping concentration on the crystal structure of QDs, the XRD patterns of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/Al:ZnS/ZnS were recorded when varying the co-dopant concentration from 0 to 20% (Figure IV.3). The results confirm that the dots are of zinc blende structure (see JCPSC No 04-021-6302 for zinc sulfide selenide) and that S²⁻ and Se²⁻ are well

incorporated in the $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ core. The broad diffraction peaks further indicate the nanocrystalline nature of the samples. The positions of the diffraction peaks at 28.4, 47.3 and 55.8° are attributed to (111), (220) and (311) planes of zinc blende (ZB) structure and are located between those of cubic zinc blende ZnS and ZnSe, further confirming that the alloyed $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ core was successfully prepared.

With increasing dopant concentration, no significant change in the diffractograms was observed indicating the good incorporation of Al^{3+} ions in the crystal lattice of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ nanocrystals which is well preserved.

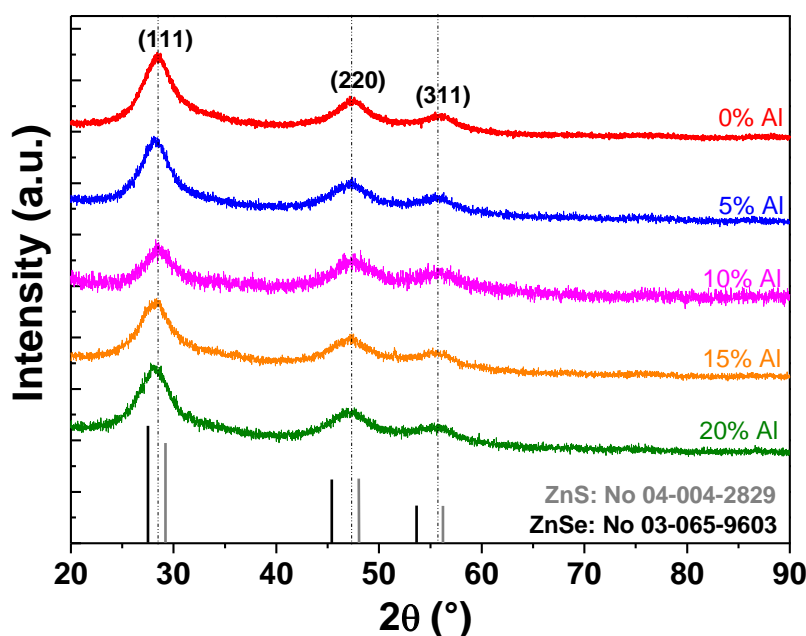


Figure IV.3: XRD patterns of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs when varying the Al co-dopant concentration

IV.3.2.3. TEM and HR-TEM results

Representative TEM and HR-TEM images of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs when varying the Al loading from 5 to 20%, indicate that the nanocrystals are well dispersed and exhibit a nearly spherical shape and a good crystallinity (Figure IV.4-a, b, c and d, respectively). The images show that the distance between the adjacent lattice fringes of the different QDs is varying between ca. 0.31 and ca. 0.29 nm, value consistent with the (111) diffraction planes of cubic zinc blende ZnSe (0.327 nm) and ZnS (0.312 nm). The insets of Figure IV.4-a, b, c and d show the SAED pattern which exhibit three concentric rings corresponding to the (111), (220) and (311) planes of the cubic zinc blende structure. The average sizes of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ at different concentration of Al co-doping are

of $2,4 \pm 0,7$; $2,5 \pm 0,6$; $2,51 \pm 0,7$; $2,6 \pm 0,7$ nm for 5, 10, 15 and 20% of Al concentration, respectively (inset of Figure IV.4-a, b, c and d). These results show that the variation of the Al^{3+} concentration does not significantly affect the size of the nanocrystals.

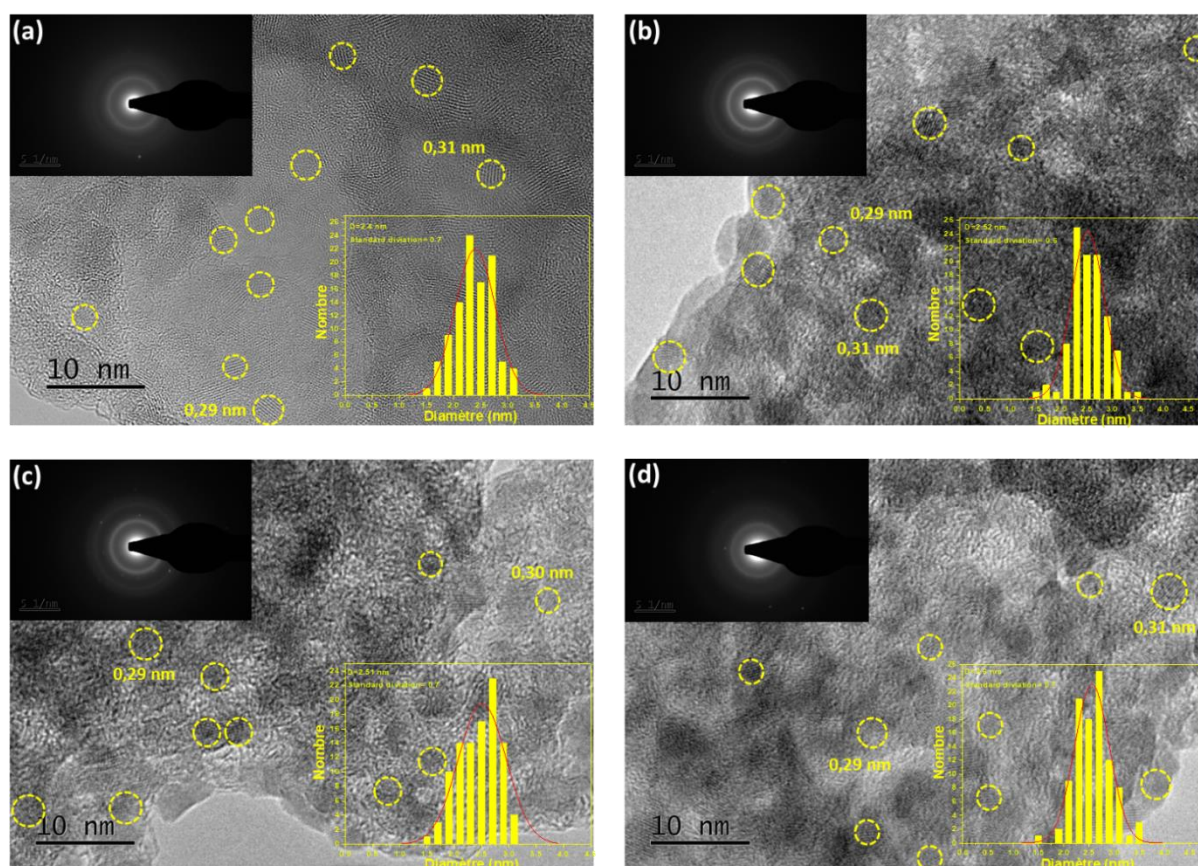


Figure IV.4: HR-TEM image of $ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu :ZnS/Al :ZnS/ZnS$ when varying the Al concentration : (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% and (d) 20%; the up-left insets are the SAED patterns and the down-right insets are the particle size distributions

IV.3.2.4. XPS measurements

X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) was further used to investigate the composition and the oxidation states of the elements in $ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/Al(20%):ZnS/ZnS@3-MPA$ QDs. The XPS survey spectrum confirms the presence of Zn, Se, S, Cu, Al, C, O and Na elements in the dots (Figure IV.5-a). The binding energy of Zn $2p_{3/2}$ is located at 1021.55 eV, which is typical of Zn^{2+} (Figure IV.5-b). XPS peaks observed at 53.82 and 54.67 eV can be attributed to Se $3d_{5/2}$ and Se $3d_{3/2}$, respectively, and the energy difference of 0.85 eV confirms that Se is in the Se^{2-} state and that it is bound to Zn (Figure IV.5-c) [14-16]. For S (Figure IV.5-d), the signals at 161.60 and 162,80 eV correspond to S $2p_{3/2}$ and S $2p_{1/2}$ of S^{2-} in the $ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS$ cristal lattice, respectively, while the peaks at 163.50 and 164.70 eV correspond to S $2p_{3/2}$ and

S $2p_{1/2}$ of the 3-MPA capping ligand [15]. The energy difference between S $2p_{3/2}$ et S $2p_{1/2}$ peaks is of 1.2 eV and indicates that S is in the (-2) oxidation state. For Cu (Figure IV.5-e), one weak signal at 932.34 eV corresponding to the $2p_{3/2}$ of Cu^+ can be observed [17].

For the QDs co-doped with 5, 10 and 15 of Al^{3+} , the XPS survey spectrum and the different spectra of the elements Zn, Se, S and Cu showed no marked change for the binding energies of these elements when varying the Al^{3+} concentration.

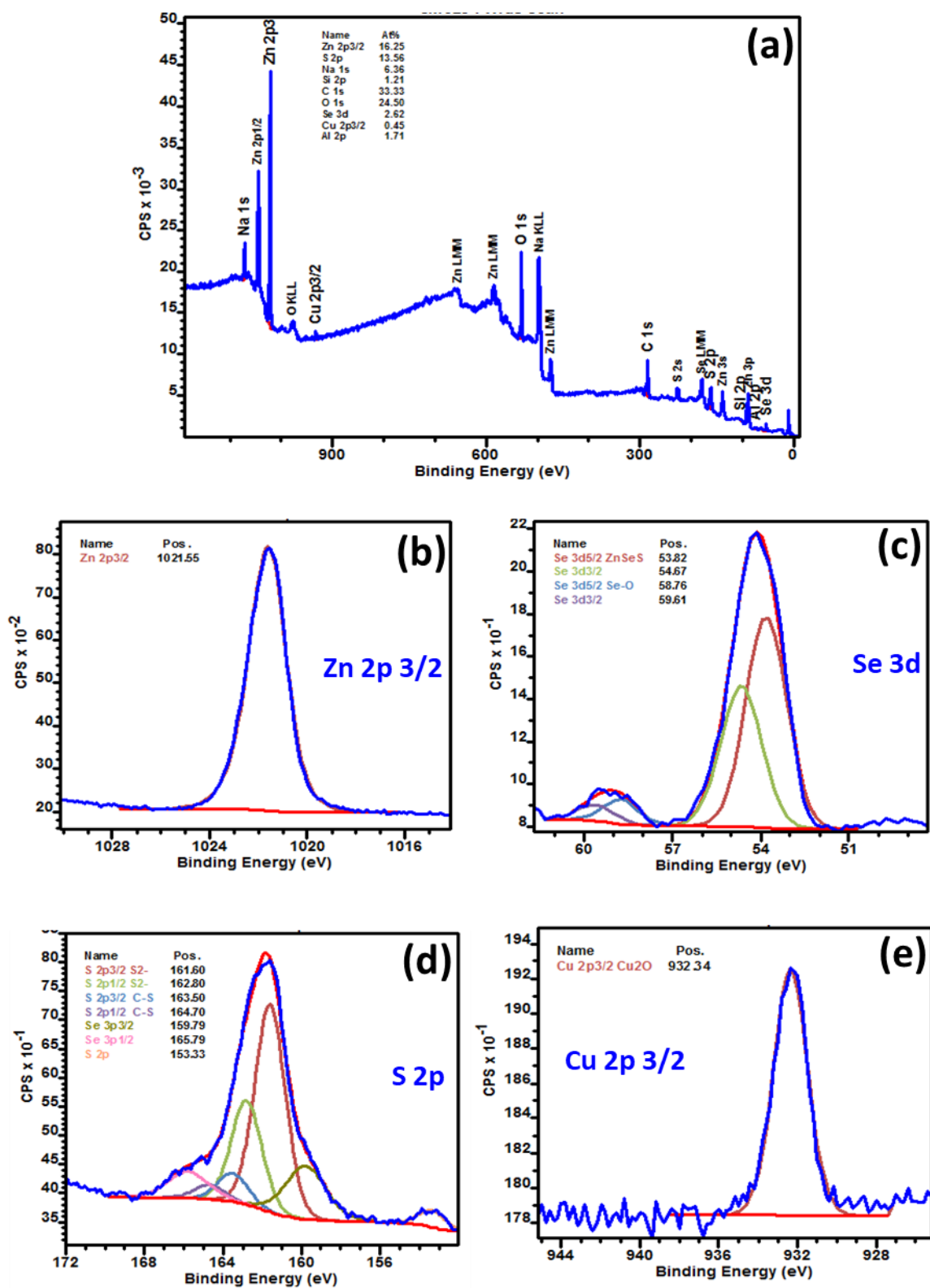


Figure IV.5: (a) Overview spectrum and high-resolution XPS spectra of (b) Zn 2p, (c) Se 3d, (d) S 2p, and (e) Cu 2p for ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/Al (20%):ZnS/ZnS QDs

Finally, the Al spectrum (Figure IV.6) presents a main peak centered between 74.29-74.43 eV for the different percentages of Al and is attributed to Al 2p indicating the presence of Al³⁺ cations [18,19]. As shown by the XPS analyses, the amount of Al³⁺ incorporated into the ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/Al:ZnS/ZnS QDs is lower than that used during the synthesis. The percentages of Al detected are 2.08, 4.92, 9.08 and 11.68% for starting Al³⁺ concentrations of 5, 10, 15 and 20%, respectively.

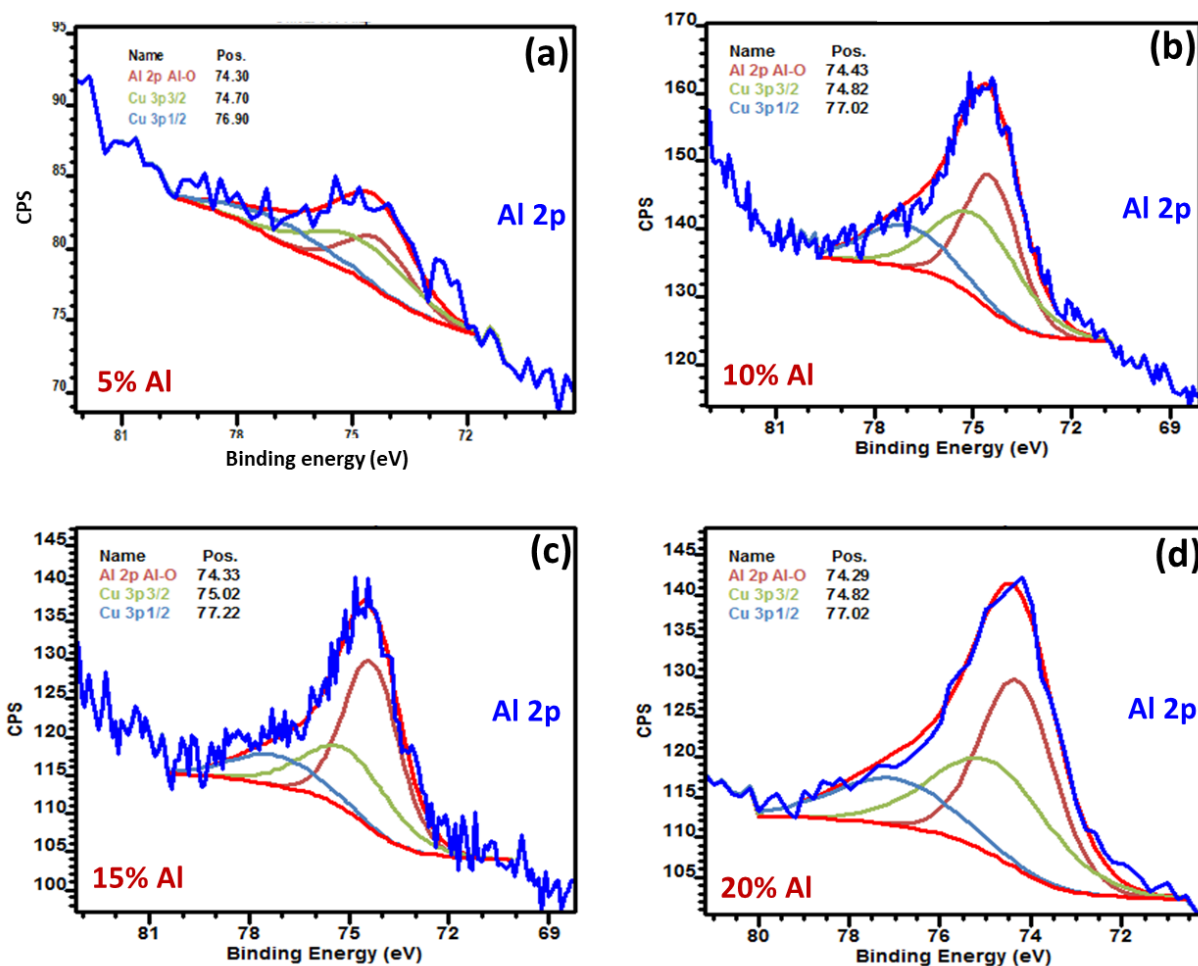


Figure IV.6: High-resolution XPS spectra of Al 2p for the Al³⁺ concentration of (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% and (d) 20%

IV.3.2.5. EDX measurements

Energy dispersive X-ray analyses (EDX) of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs at different Al^{3+} concentrations are shown in Figure IV.7. The analyses clearly show the presence of the elements Zn, Se, S, Cu and Al in all the co-doped QDs. The percentages of the co-dopant detected are in relatively good accordance with XPS analyses (*vide supra*) and confirm that the Al^{3+} cation is hardly incorporated into the crystalline lattice of the dots.

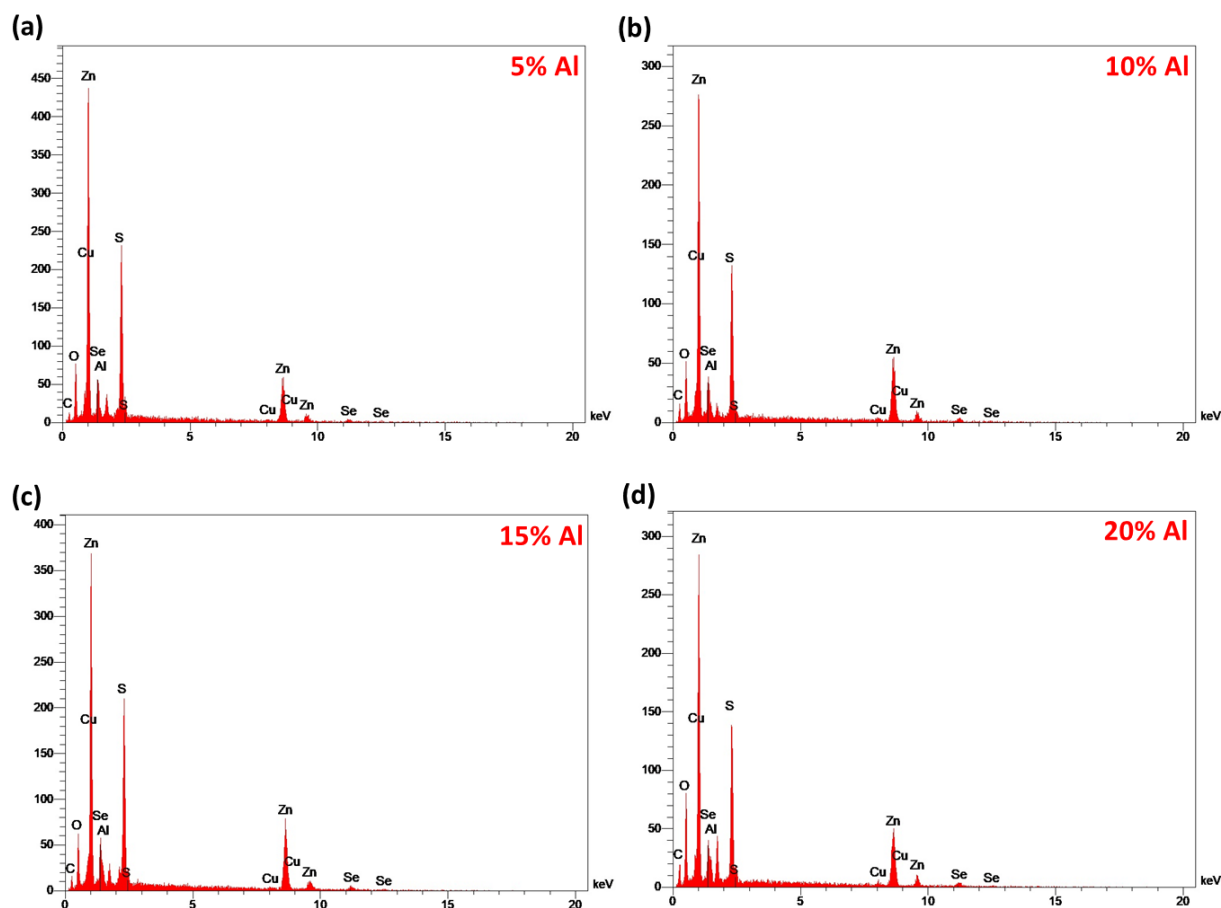


Figure IV.7: EDX analyses of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs when varying the Al^{3+} concentration, (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% and (d) 20%

IV. 3.3. Stability of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ @3-MPA QDs

IV. 3.3.1. Photostability

The photostability of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ @3-MPA QDs having the best quantum yield for a co-doping Al^{3+} concentration of 20% was evaluated under continuous irradiation of Hg-Xe light (intensity of $50 \text{ mW}/\text{cm}^2$) in air and at room temperature and was compared with the fluorescein dye (Figure IV.8-e).

As shown in [Figure IV.8-b](#), an increase in PL intensity is observed during irradiation. This increase is probably due to the partial decomposition of the Zn^{2+} -3-MPA complexes adsorbed on the surface of the QDs and/or the decomposition of the 3-MPA ligand into S^{2-} ions followed by the deposition of an additional ZnS shell on the surface of the QDs.

These results show that the ZnS shell introduced during the synthesis of the QDs as well as that formed during the irradiation have a significant effect on the improvement of the emission of the dopant and protect the QDs from photobleaching. However, under the same irradiation conditions, fluorescein is fully bleached in 45 min ([Figure IV.8-d](#)), which demonstrates the interest of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs compared to organic dyes for applications in which long term PL stability and high brightness are required.

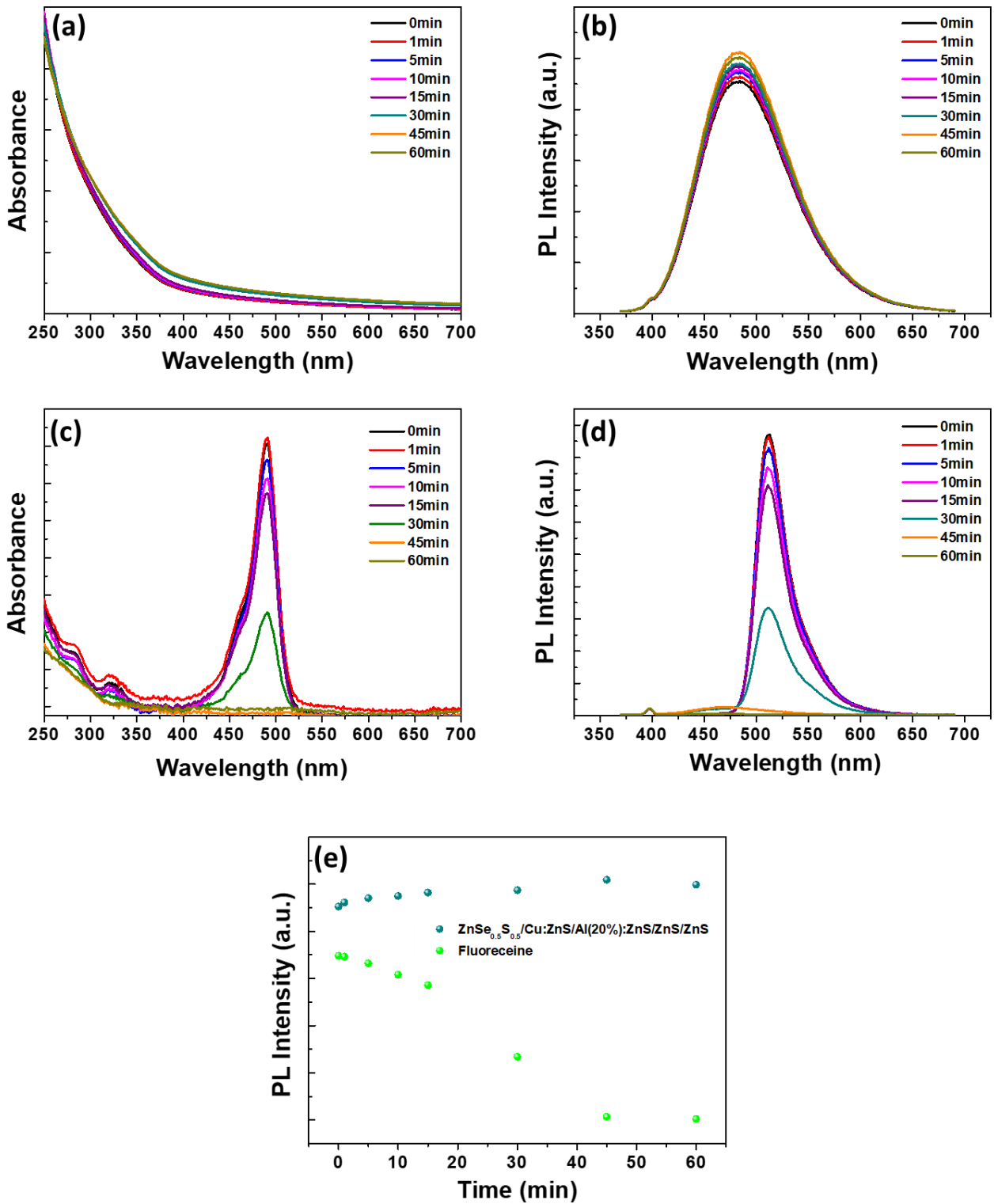


Figure IV.8: Evolution of UV-visible absorption and PL emission spectra, (a-b) of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/Al(20%):ZnS/ZnS QDs, (c-d) of fluorescein during the continuous irradiation of a Hg/Xe lamp (intensity of 50 mW/cm²) and (e) the comparison of the time evolution of PL intensity between QDs and fluorescein during the irradiation

IV. 3.3.2. DLS measurement

Dynamic light scattering (DLS) was used to determine the size distribution profile of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/Al:ZnS/ZnS QDs in aqueous solution. DLS measurements for these QDs at different Al concentration (5, 10, 15 and 20 %) were performed at 20°C for a QDs concentration of 1 mg/mL in water.

The spectra obtained (Figure IV.9) show a good dispersion of the 3-MPA stabilized nanoparticles regardless of the Al³⁺ concentration. The hydrodynamic diameters of the different QDs are 29, 29.6, 28.4 and 31 nm for Al³⁺ concentrations of 5, 10, 15 and 20%, respectively. These values are higher than that of the inorganic core determined by TEM (2.4 ± 0.7 , 2.5 ± 0.6 , 2.5 ± 0.7 and 2.6 ± 0.7 nm for 5, 10, 15 and 20% of Al concentration, respectively), due to the hydration layer surrounding the QDs.

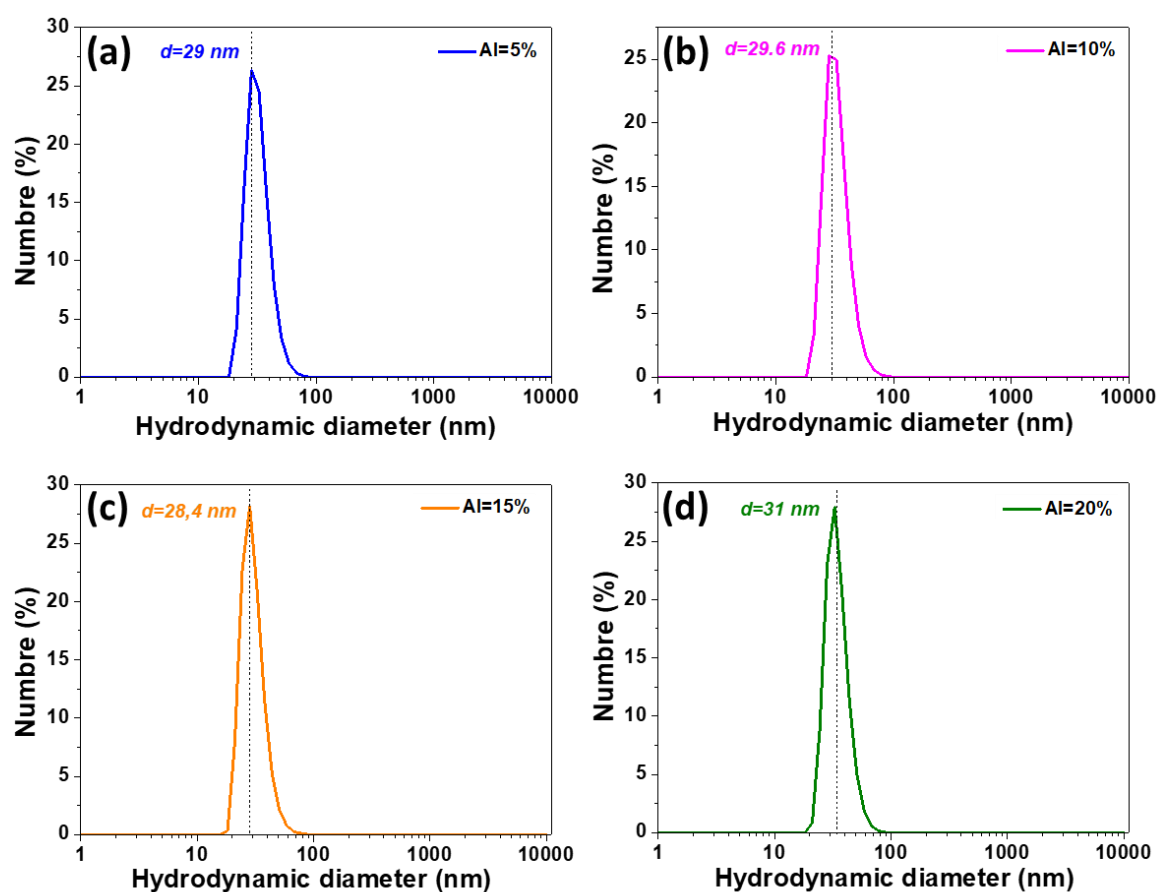


Figure IV.9: DLS hydrodynamic diameter of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/Al:ZnS/ZnS QDs when varying the Al³⁺ concentration, (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% and (d) 20%. Measured values (average \pm s.d.) are from N=3 measurements

The Zeta potential of these QDs was also determined to be of -70.7, -76.8, -69.7 and -73.5 mV for a Al^{3+} concentrations of 5, 10, 15 and 20% respectively (Figure IV.10). These results show that the QDs are strongly negatively charged at neutral pH thanks to the high density of the 3-MPA ligand on their surface which ensures their colloidal stability.

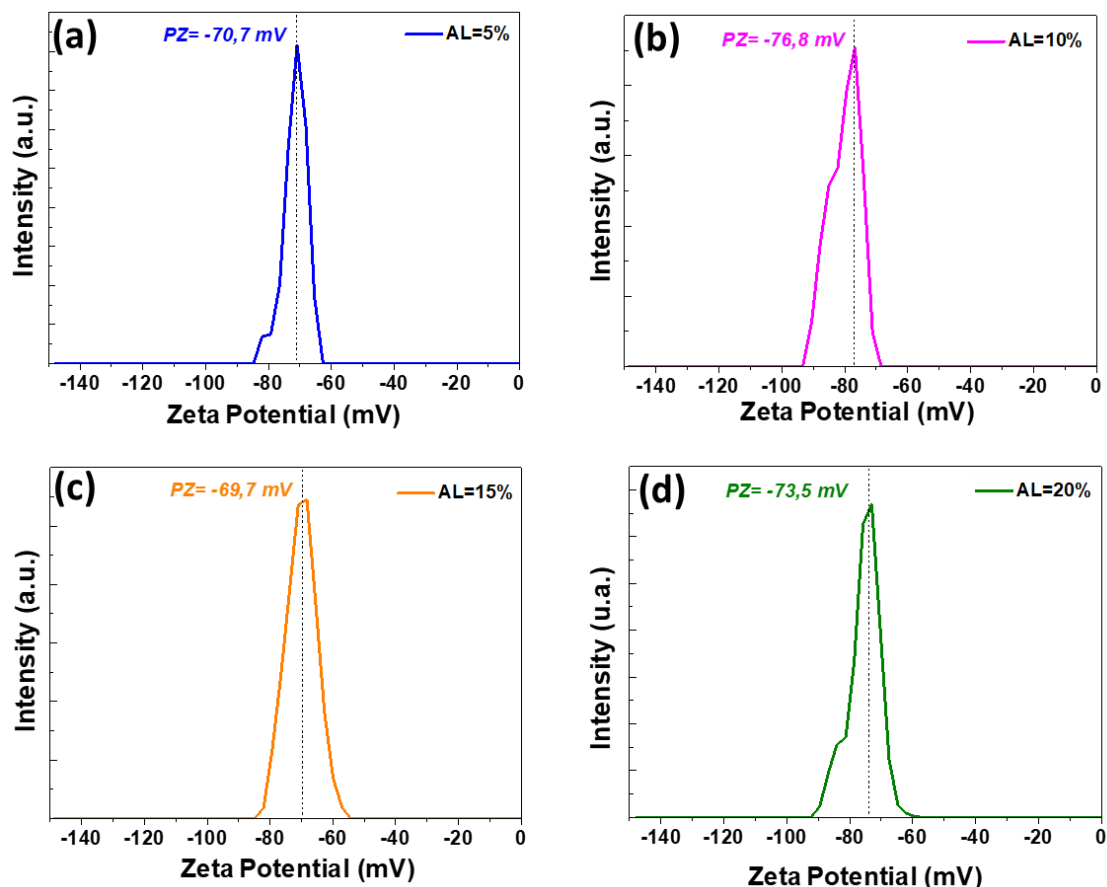


Figure IV.10: DLS Zeta potential of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/Al:ZnS/ZnS QDs when varying the Al³⁺ concentration, (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% and (d) 20%. Measured values (average \pm s.d.) are from N=3 measurements

IV. 3.3.3. TGA measurements

Thermogravimetric analyzes (TGA) of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/Al:ZnS/ZnS QDs stabilized with 3-MPA were performed for different Al³⁺ concentrations ranging from 5 to 20% and the results are shown in Figure IV.11.

The TGA spectra of the QDs show a gradual weight loss of ca. 8% below 100°C that likely originates from the removal of chemisorbed water molecules. A second weight loss of ca. 9% between 100 and 550°C may be assigned to the decomposition of the 3-MPA ligand. The third weight loss observed above 600°C may originate from the partial decomposition of the

inorganic core. The mass remaining (about 71%) at the end of the measurement corresponds to the $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ nanocrystals. These results show that these QDs are covered by a thick shell of ligand which ensures their good dispersibility in aqueous media (*vide infra*).

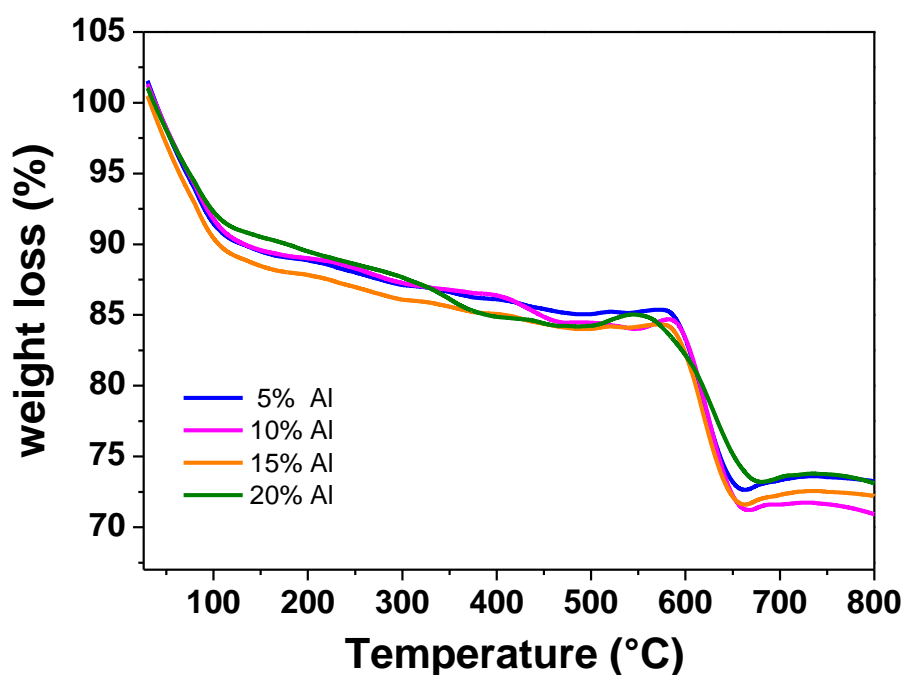


Figure IV.11: TGA curves of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs when varying the Al^{3+} concentration from 5 to 20%

IV.4. Conclusion

This chapter describes the optical and structural properties of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs stabilized by 3-MPA. The synthesis of these QDs was carried out using a simple method using 3-MPA as ligand. The Al^{3+} co-dopant was introduced in the second ZnS shell, after Cu^{2+} was introduced in the first ZnS shell. The effect of the Al^{3+} co-dopant concentration was examined. The PL emission peak of these QDs shows a blue shift (from 498 to 482 nm) when increasing the Al^{3+} loading from 0 to 20% respectively. These QDs show an improvement in optical properties as well as an increase in PL QY (from 20.1 to 36.7%) when increasing the Al^{3+} concentration from 0 to 20%, respectively. The nanoparticles obtained have a zinc blende crystalline structure and are of small size varying between 2.4 and 2.6 nm. Finally, the PL lifetimes slightly increase from 0.39 to 0.42 μs when varying the Al concentration from 0 to 20% respectively. This increase is probably due to the increase in the trapping efficiency of electrons by Al^{3+} ions when increasing their concentration. This gives rise to a DAP emission

(recombination of the D/A pairs with the Cu^+ ions which act as a hole trap). These results demonstrate the efficiency of co-doping on enhancing the optical properties (PL QY as well as the PL lifetime) of Cu-doped core/shell QDs with maintain of a good colloidal stability and show the high potential of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs as novel environmental-friendly fluorescence emitters.

IV. 5. References

- [1] W.Q. Peng, G.W. Cong, S.C. Qu, Z.G. Wang, Synthesis and photoluminescence of ZnS:Cu nanoparticles, *Opt. Mater.* 29 (2006) 313–317.
- [2] R. Viswanatha, S. Brovelli, A. Pandey, S. A. Crooker, V. I. Klimov, Copper-Doped Inverted Core/Shell Nanocrystals with “Permanent” Optically Active Holes, *Nano. Lett.* 11 (2011) 4753-4758.
- [3] S. Bhaumik, B. Ghosh, A.J. Pal, Color tunable light-emitting diodes based on copper doped semiconducting nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.* 99 (8) (2011) 083106-083106-3.
- [4] K. Li, C. Liu, Z. Zhao, Z. Deng, M. Xia, Y. Ye, Optical properties of Cu ions-doped ZnSe quantum dots in silicate glasses, *J. Am. Ceramic. Soc.* 101 (2018) 5088-5088.
- [5] C. Corrado, Y. Jiang, F. Oba, M. Kozina, F. Bridges, J. Z. Zhang, Synthesis, Structural, and Optical Properties of Stable ZnS:Cu,Cl Nanocrystals, *J. Phys. Chem. A*, 113 (2009) 3830-3839.
- [6] P. Peka, H.-J. Schulz, Empirical one-electron model of optical transitions Cu-doped ZnS and CdS, *J. Physica B: Condensed Matter*, 193 (1994) 57-65.
- [7] N. Pradhan, D. Goorskey, J. Thessing, X. Peng, An Alternative of CdSe Nanocrystal Emitters: Pure and Tunable Impurity Emissions in ZnSe Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (50) (2005) 17586-17587.
- [8] S. Jana, B.B. Srivastava, S. Acharya, P. K. Santra, N. R. Jana, D. D. Sarma, N. Pradhan, Prevention of photooxidation in blue–green emitting Cu doped ZnSe nanocrystals, *Chem. Commun* 46 (2010) 2853-2855.
- [9] S. Gul, J.K. Cooper, P.-A. Glans, J. Guo, V.K. Yachandra, J. Yano, J.Z. Zhang, Effect of Al³⁺ Co-doping on the Dopant Local Structure, Optical Properties, and Exciton Dynamics in Cup-Doped ZnSe Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (7) (2013) 8680-8692.
- [10] W. Hoogenstraaten, The Chemistry of Traps in Zinc Sulfide Phosphors, *J. Electro. Chem. Soc.* 100 (8) (1953) 356-365.
- [11] M. Godlewski, W.E. Lamb, B.C. Cavenett, ODMR investigations of recombination processes in ZnSe:Cu, *J. Solid State Commun.* 39 (1981) 595-599.
- [12] P. Reiss, M. Protière, L. Li, Core/shell semiconductor nanocrystals, *Small* 5 (2009) 154-168.
- [13] J.K. Cooper, S. Gul, S.A. Lindley, J. Yano, J.Z. Zhang, Tunable Photoluminescent Core/Shell Cu⁺-Doped ZnSe/ZnS Quantum Dots Codoped with Al³⁺, Ga³⁺, or In³⁺, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 10055–10066.

- [14] J. Selvaraj, A. Mahesh, V. Asokan, V. Baskaralingam, A. Dhayalan, T. Paramasivam, Phosphine-Free, Highly Emissive, Water-Soluble Mn:ZnSe/ZnS Core-Shell Nanorods: Synthesis, Characterization, and in Vitro Bioimaging of HEK293 and HeLa Cells, *ACS Appl. Nano Mater.* 1 (2018) 371-383.
- [15] J. Zimdars, J. Pilger, M. Entrup, D. Deiting, A.H. Schäfer, M. Bredol, A facile synthesis of alloyed Mn-doped ZnSeS nanoparticles using a modified selenium/sulfur precursor in a one-pot approach, *New J. Chem.* 40 (2016) 8465-8470.
- [16] J.J. Wang, Y.Q. Wang, F.F. Cao, Y.G. Guo, L.J. Wan, Synthesis of Monodispersed Wurtzite Structure CuInSe₂ Nanocrystals and Their Application in High-Performance Organic-Inorganic Hybrid Photodetectors, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 12218.
- [17] R. Begum, A.K. Sahoo, S.S. Ghosh, A. Chattopadhyay, Recovering hidden quanta of Cu²⁺-doped ZnS quantum dots in reductive environment, *Nanoscale* 6 (2014) 953-961.
- [18] M. Zhu, Y. Li, S. Tian, Y. Xie, X. Zhao, X. Gong, Deep-red emitting zinc and aluminium co-doped copper indium sulfide quantum dots for luminescent solar concentrators, *J. Colloid Interface Sci.* 534 (2019) 509–517.
- [19] A. Goktas, F. Aslan, B. Yeşilata, İ. Boz, Physical properties of solution processable n-type Fe and Al co-doped ZnO nanostructured thin films: Role of Al doping levels and annealing, *J. Mater. Sci. Semiconductor Process.* 75 (2018) 221–233.

Chapitre V.

*Aqueous synthesis of core/shell/shell
ZnSeS/Cu:ZnS/ZnS QDs and their use
as a probe for the selective
photoluminescent detection of Pb²⁺ in
water*

Introduction

La pollution par des ions métalliques non-biodégradables, notamment les métaux lourds (plomb, mercure ou cadmium), peut induire de sérieux risques pour la santé de l'homme ainsi que pour l'environnement. Par exemple, le plomb a longtemps été utilisé dans les canalisations du réseau de distribution publique de l'eau, ce qui a conduit à la libération d'ions Pb^{2+} responsables de la contamination de l'eau et, par la suite, à des maladies. Au niveau environnemental, la libération des ions Pb^{2+} dans l'eau suite à la production et l'utilisation quotidienne du plomb (les industries, l'essence, etc) peut également causer des dommages permanents aux systèmes écologiques en raison de la bioaccumulation et de la non-biodégradation de ces cations.

Par conséquent, la détection des ions Pb^{2+} dans les systèmes biologiques et dans l'environnement est essentielle pour la santé des êtres humains et la protection de l'environnement. Dans ce contexte, le développement de méthodes de détection de Pb^{2+} à l'aide des QDs fluorescents est un enjeu d'importance non seulement en raison du faible coût de ces nanocristaux mais également parce que la détection est simple, rapide, sensible et surtout sélective.

Dans ce chapitre, nous présentons une étude focalisée sur la préparation des QDs cœur/coquille/coquille $ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS:Cu/ZnS@3MPA$ et sur leurs propriétés optiques et structurales. Ces QDs ont montré une forte sensibilité envers les ions Pb^{2+} (extinction de leur fluorescence en présence d'ions Pb^{2+}) ainsi qu'une faible interférence avec d'autres cations métalliques et des biomolécules. L'utilisation de ces QDs pour la détection des ions Pb^{2+} dans différents types d'eau (ultra pure, minérale ou de lac) s'est avérée très efficace, ce qui fait de ces QDs des sondes photoluminescentes de grand intérêt pour la détection sélective des ions Pb^{2+} dans l'environnement.

Aqueous synthesis of core/shell/shell ZnSeS/Cu:ZnS/ZnS QDs and their use as a probe for the selective photoluminescent detection of Pb²⁺ in water

Abstract

Water-dispersible core/shell/shell ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs capped with 3-mercaptopropionic acid (3-MPA) were successfully prepared via a one-pot method. The dots are photostable, exhibit a Cu-related photoluminescence (PL) emission located at 500 nm and a PL quantum yield of 20%. The PL of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs was demonstrated to be selectively quenched by Pb²⁺ ions and a method for the rapid and sensitive detection of Pb²⁺ in real water samples was developed. Under the optimized conditions, the PL intensity of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs is almost linearly dependent on the Pb²⁺ concentration in the range of 0.04 to 6 μM and the detection limit is 21 nM in water. Based on PL lifetime and UV-visible absorption measurements, a dynamic quenching mechanism was demonstrated. ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs were also demonstrated to be efficient probes for the detection of Pb²⁺ in real water samples. The developed method is rapid, simple and sensitive and demonstrates that ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs can be used as non-toxic probes to sense Pb²⁺ ions in aqueous solution.

Keywords: ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs; Photoluminescence; Pb²⁺ ions; Dynamic quenching; Sensors.

V.1. Introduction

Lead ion (Pb^{2+}) is one of the most toxic heavy metal cations and causes severe health problems to humans and plants. In the human body, Pb^{2+} ions may disrupt the DNA transcription process, the nervous system or the respiratory system [1-4]. Pb^{2+} ions may also cause permanent damage to the ecological systems due to their bioaccumulation and non-biodegradation, even at low concentration. Thus, the development of a fast, reliable, sensitive and selective methods for the detection of Pb^{2+} ions in aqueous media is of high importance.

The main analytical tools for the detection of Pb^{2+} include atomic fluorescence spectroscopy [5], atomic absorption spectrometry [6], high performance liquid chromatography coupled with UV-visible detection [7] and electrochemistry [8] but these techniques suffer from sophisticated equipment and long-time analysis. The use of photoluminescent sensors for the detection of Pb^{2+} is a valuable alternative as it is fast, cheap, selective and sensitive [9-11].

Over the past two decades, photoluminescent semiconductor nanocrystals (also called quantum dots, QDs) have been the subject of great interest owing to their unique electronic and optical properties which can be tuned by varying their size, composition or shape or by doping [12-15]. Various QDs or QDs-based assemblies like CdTe [16,17], CdTe associated to gold nanoparticles [18-19], CdSe [20], core/shell CdSe/CdS [21], ZnSe [22], Mn-doped ZnS or ZnSe [23-25], graphene or C-dots [26-29], MoS_2 [30] and Si nanocrystals [31] were demonstrated to be of interest for Pb^{2+} sensing with detection limits up to 0.71 nM. In most of the cases, the detection is based on cation exchange at the surface of the dots or interaction with the capping ligand that induce changes in the optical properties. Noteworthy is that these changes may also occur with other cations present in the aqueous medium which limits the detection of Pb^{2+} in real water samples.

The incorporation of a small amount of a dopant impurity in wide bandgap semiconductors like zinc chalcogenides allows to modify the electronic states into the bandgap which provides to doped-QDs unique advantages such as minimum self-absorption due to a large Stokes shift, longer excited-state lifetime and high thermal and photostability [32-34]. Recently, the Cu-doping of ZnS and ZnSe QDs has been investigated and it was demonstrated that the relaxation of the exciton occurs *via* the T_2 energy states of Cu^{2+} resulting in an emission in the green region valuable for applications such as bio-imaging, sensing, photocatalysis and light emitting devices [35-48]. Gradient alloyed ZnSeS QDs are well-known to exhibit improved optical properties and higher stability compared to binary ZnS or ZnSe QDs [49-53] but their doping with Cu has only scarcely been investigated [54,55]. Core/shell Cu-doped ZnSeS/ZnS QDs were prepared using the nucleation-doping method in which the Cu dopant is introduced at the

earlier stage of the synthesis and thus located in the ZnSeS core [54,55]. The PL emission of these dots is located at 500 nm.

Herein, we report first a one-pot synthesis of 3-mercaptopropionic acid (3-MPA)-capped core/shell/shell ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs that show pure and intense Cu-related photoluminescence emission at 500 nm and a PL quantum yield (PL QY) in water of 20% when the dopant is introduced in the first ZnS shell. Next, ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs were used as photoluminescent probes for the detection of Pb²⁺ and a selective quenching of the PL emission in the presence of Pb²⁺ was observed. Only weak interference with other metal cations and biomolecules is observed. The detection limits are of 21, 76 and 28 nM in ultrapure water, mineral water and lake water, respectively, indicating that ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs are valuable probes for the fast, sensitive and selective detection of Pb²⁺ in real water samples.

V.2. Experimental section

V.2.1. Materials

Zinc nitrate hexahydrate Zn(NO₃)₂•6H₂O (> 99.0%, Sigma-Aldrich), 3-mercaptopropionic acid (> 99%, Sigma-Aldrich), selenium powder (99.5+%, Sigma-Aldrich), sodium borohydride (99%, Sigma-Aldrich), sodium sulfide nonahydrate Na₂S•9H₂O (98.0% min, Alfa Aesar) and copper(II) acetate monohydrate Cu(OAc)₂•H₂O (≥ 99.0 %, Merck) were used for the synthesis of QDs without further purification.

The following reagents were used for detection experiments : sodium chloride (99.9 %, VWR Chemicals), calcium chloride dihydrate (99%, Carlo Erba), chromium(III) nitrate nonahydrate (99%, Acros Organics), manganese(II) chloride tetrahydrate (≥ 99%, Sigma-Aldrich), lithium chloride anhydrous (≥ 99%, Sigma-Aldrich), mercury(II) nitrate monohydrate (≥ 98.5%, Sigma-Aldrich), iron(III) nitrate nonahydrate (98-101%, Sigma-Aldrich), cadmium nitrate tetrahydrate (98%, Sigma-Aldrich), aluminum nitrate nonahydrate (≥ 98%, Sigma-Aldrich), zinc nitrate hexahydrate (> 99.0%, Sigma-Aldrich), nickel(II) nitrate hexahydrate (99.9%, Sigma-Aldrich), magnesium chloride anhydrous (99%, Alfa Aesar), ammonium iron(II) sulfate hexahydrate (99%, Alfa Aesar), lead(II) nitrate (99%, Alfa Aesar), potassium chloride (>99%, Fluka), chromium(VI) oxide (>99%, Fluka), copper(II) nitrate trihydrate (>99.5%, Merck), cobalt(II) nitrate hexahydrate (>99%, Merck), urea (99.5%, Acros Organics), cholesterol (>99%, Sigma-Aldrich), albumin from chicken egg white (≥90%, Sigma-Aldrich), L-cysteine (L-Cys, ≥ 97%, Sigma-Aldrich), L-histidine (L-His, ≥99%, Fluka), glycine (Gly, 99.1-101%, Riedel-de Haën), D(+) glucose anhydrous (>99.5%, Merck), boric acid (>99.5, Merck), aspartic

acid (AA, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) were used as received. All solutions were prepared with deionized water (18.2 M Ω cm). Borate buffered saline (BBS) solution was prepared using a boric acid concentration of 0.1 mM and the final pH was adjusted to 9.

V.2.2. Synthesis of core/shell/shell ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs

A one-pot three-step method was developed for the preparation of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs. In a three-necked flask, Zn(NO₃)₂ (0.75 mmol) and 3-MPA (100 μ L, 1.147 mmol) are solubilized in 20 mL of ultrapure water at room temperature. The pH of the solution is adjusted to 11 by adding dropwise a 1M NaOH aqueous solution and oxygen is removed from the reaction medium by bubbling with argon for 30 min. Separately, the NaHSe solution was prepared by reacting 0.215 mmol of Se(0) with 7.93 mmol of NaBH₄ in 4 mL of ultra-pure water. The solution becomes colorless after 10 min of stirring under argon. Then, the NaHSe solution is quickly injected to the Zn(NO₃)₂ and 3-MPA solution and stirring is maintained for 15 min. Next, Na₂S₉H₂O (0.215 mmol) in 2 mL of water is quickly injected into the mixture and the mixture stirred for 5 min at room temperature. Finally, the reaction mixture was heated at 100°C for 4h under argon to obtain ZnSe_{0.5}S_{0.5} core QDs.

A Cu-doped ZnS shell was deposited at the surface of ZnSe_{0.5}S_{0.5} cores by simultaneously adding 0.65 mL of a 0.15M Zn(NO₃)₂ solution containing 0.0187 mmol of Cu(OAc)₂ and 0.65 mL of a 0.1M Na₂S₉H₂O/0.04M 3-MPA solution (pH adjusted to 11) using two different syringes. After 1h, a second ZnS shell was added using the same method. An injection of Zn²⁺ and S²⁻ precursors is considered to allow the addition of a monolayer to the surface of ZnSe_{0.5}S_{0.5} cores. After cooling to room temperature, the ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS:Cu/ZnS QDs were precipitated using ethanol, collected by centrifugation (4000 rpm for 15 min) and washed with ethanol (2 x 20 mL) before use.

V.2.3. Photostability experiments

The photostability was evaluated by continuously irradiating an aqueous dispersion of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS:Cu/ZnS QDs as well as a solution of fluorescein with a Hg-Xe lamp for 1h (light intensity of 50 mW/cm²). The optical properties were monitored by UV-visible and fluorescence spectroscopy.

V.2.4. Preparation of metal salts, biomolecules and QDs stock solutions

The following metal salts were selected: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CrO_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, KCl , NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 and LiCl . Stock solutions of these salts were prepared with a 1 mM concentration and then diluted to the desired concentration.

The interference of the following biomolecules was also investigated: L-Cysteine (L-Cys), L-Histidine (L-His), Glycine (Gly), Aspartic acid (Asp), glucose and urea stock solutions were prepared with a 1 mM concentration. The cholesterol solution was prepared by dispersing 0.5 mg of this compound into 100 mL of deionized water. The albumin solution was prepared based on its concentration in the blood (35 mg/mL) and then diluted to the desired concentration.

The stock solution of $\text{ZnSe}_{(1-x)}\text{S}_x/\text{ZnS}:\text{Cu}/\text{ZnS}$ QDs was prepared with a concentration of 0.2 mg/mL.

V.2.5. PL response of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs towards metal cations

50 μL of the different salts at a concentration of 0.2 mM were added to 2 mL of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs at a concentration of 0.2 mg/mL. The mixture was shaken and the PL was measured after 5 min incubation using an excitation wavelength of 350 nm.

V.2.6. Spectrofluorometric detection of Pb^{2+} ions using $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs

The PL spectrum of the QDs aqueous dispersion (2 mL) was recorded at room temperature with an excitation wavelength of 350 nm. Then, the Pb^{2+} ions solution was introduced as aliquots of increasing concentration (from 0-20 μM) 5 min before recording the PL emission spectra. The same conditions were used for steady state and time-resolved PL measurements.

V.2.7. Influence of biomolecules on the Pb^{2+} detection

First, 200 μL of the QDs dispersion (concentration of 0.2 mg/mL) are added to 2 mL of the various biomolecule solutions. An aliquot of 50 μL of the Pb^{2+} solution (concentration 0.2 mM) is then added. The mixture is shaken and the fluorescence was measured after 5 min using an excitation wavelength of 350 nm.

V.2.8. Analysis of real water samples

Mineral water from local market and lake water (filtered through a 0.2 μm membrane) were also used to evaluate the reliability of the Pb^{2+} detection method. The QDs and Pb^{2+} stock

solutions were prepared in these water samples. Next, the Pb^{2+} ions solution was introduced as aliquots of increasing concentration (from 0-20 μM) 5 min before recording the PL spectra.

V.2.9. Characterization

Transmission electron microscopy (TEM) and high-resolution (HR-TEM) measurements were performed on a Philips CM200 instrument operating at 200 kV. The powder X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded using a Panalytical X'Pert Pro MPD diffractometer using $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$). The dried samples were placed on a silicon zero-background sample holder and the XRD patterns were recorded at room temperature. The surface states and chemical composition of the QDs were determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using Gamdata Scienta SES 200-2 spectrometer. Hydrodynamic QDs sizes, polydispersity indexes (PDI), and Zeta potential measurements were determined by dynamic light scattering (DLS) on a Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, UK) equipped with a He/Ne ion laser at $\lambda = 532 \text{ nm}$ in a backscattering configuration with a measurement angle of 173° . Experiments were performed at 25°C with capillary disposable cuvette DTS1070.

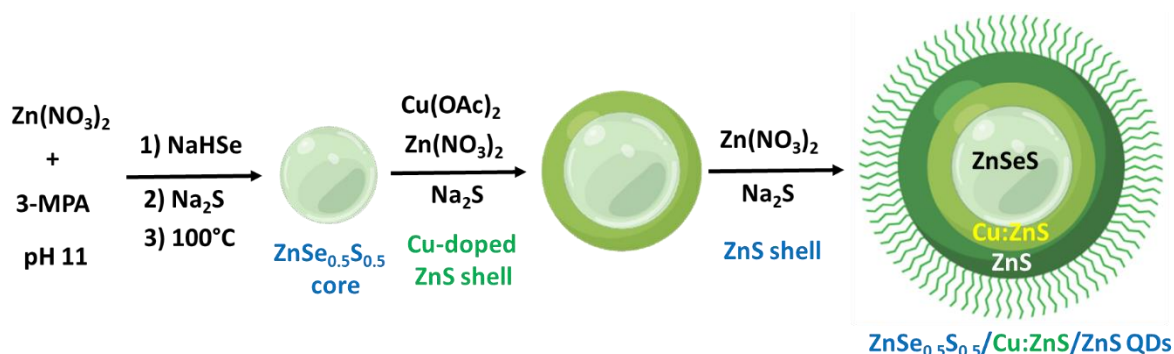
The Fourier transform infrared (FT-IR) spectra were recorded on a Bruker ALPHA spectrometer. UV-visible absorption spectra were obtained with a Thermo Scientific Evolution 220 UV-visible spectrophotometer. Photoluminescence (PL) emission spectra were recorded on a Horiba Fluoromax-4 Jobin Yvon spectrofluorometer. PL spectra were corrected and PL QYs were determined relative to fluorescein (PL QY = 95% in a 0.1 M NaOH solution). For the time resolved photoluminescence (TR-PL) experiments, the QDs were pumped by the 355 nm line of a frequency-tripled YAG (yttrium aluminium garnet):Nd laser. The laser pulse frequency, energy and duration were typically equal to 10 Hz, 50 μJ and 10 ns, respectively. The PL signal was analysed by a monochromator equipped with a 600 grooves/mm grating and by a photomultiplier tube cooled at 190 K. The rise time of the detector is equal to around 3 ns.

V. 3. Results and discussion

V.3.1. QDs synthesis and optical properties

Core/shell/shell $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs were prepared using a one-pot aqueous phase process described in Scheme V.1. Preliminary experiments not described here showed that QDs exhibiting the highest PL QY for the Cu-related emission were obtained by introducing the Cu dopant in the first ZnS shell covering the $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ core. After the core synthesis, a mixture of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ and Na_2S was injected to create the Cu:ZnS shell at the surface of the

ZnSe_{0.5}S_{0.5} core. Noteworthy is that the Cu²⁺ precursor is reduced into Cu⁺ during that step as demonstrated by XPS (*vide infra*) and electron spin resonance (data shown in chapter III), which agrees with previous reports [40]. Finally, a ZnS shell is deposited at the periphery of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS QDs to protect the dots from the environment and improve the PL QY.



Scheme V.1. Schematic representation of the synthesis of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs

UV-visible absorption spectra of ZnSe_{0.5}S_{0.5}, ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS and ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs exhibit a poorly resolved shape, indicating that the Cu doping has no influence on the electronic properties of the ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS host material (Figure V.1-a). The absorption edges slightly shift to longer wavelength after introduction of the Cu:ZnS and of the ZnS shells, which confirms the size increase of the dots. The ZnSe_{0.5}S_{0.5} core exhibits an emission centered at 480 nm originating from donor-acceptor states (Figure V.1-b).

This emission is not shifted after capping the ZnSe_{0.5}S_{0.5} core with one or two ZnS shells (Figure V.1-d). However, after incorporation of Cu⁺ into the first ZnS shell, the emission changes from blue to green and the PL maximum is shifted to 487 nm, which is the characteristic PL emission of Cu²⁺ [56-58]. A further shift to 500 nm is observed after the introduction of the second ZnS shell at the surface of the Cu-doped ZnS shell. The inset of Figure V.1-b shows a photograph taken under UV light illumination of ZnSe_{0.5}S_{0.5} and ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs which confirms that the PL emission changes from blue to green after introduction of the Cu:ZnS and ZnS shells at the surface of the ZnSe_{0.5}S_{0.5} core. The PL QYs of ZnSe_{0.5}S_{0.5}, ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS and ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs are of 10, 13 and 20%, respectively. Based on data available in the literature [56-58], the following mechanism can be proposed for the PL emission of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS. After excitation of the host, Cu⁺ binds with the hole in the valence band (VB) producing a transient Cu²⁺ acceptor state. Next, the electron promoted from the conduction band (CB) to a shallow trap state recombines with the hole-trapped *d* state of Cu²⁺ resulting in the formation of Cu⁺ and to the green emission at 495 nm (Figure V.1-d).

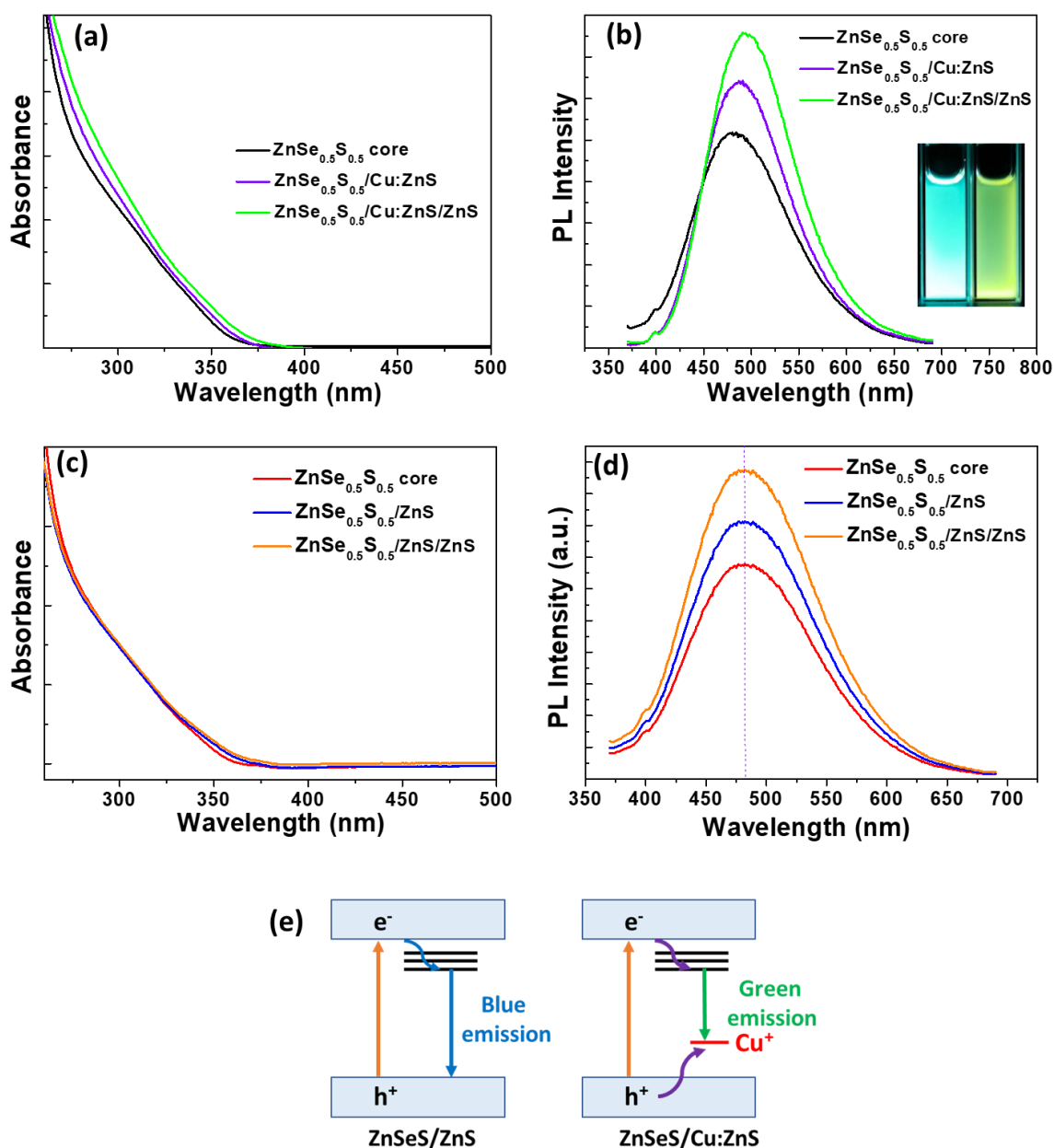


Figure V.1. (a) UV-visible absorption spectra and (b) PL emission spectra of the $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$, $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}$ and $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$). The inset of (b) is a digital photograph taken under UV light illumination of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ and $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs. (c) UV-visible absorption and (d) PL emission spectra of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$, $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{ZnS}$ and $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{ZnS}/\text{ZnS}$ not doped QDs and (e) PL emission mechanism

V.3.2. Photostability

The photostability of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs is crucial for their practical applications and was also evaluated under the continuous irradiation of a Hg-Xe lamp and compared to that of fluorescein. The UV-visible and PL emission spectra during the irradiation are shown in [Figure V.2-a and b](#) respectively. As can be seen from [Figure V.2-c](#), a ca. 1.25-fold increase of the PL

intensity of the dots is observed during the illumination likely due to the decomposition of the 3-MPA ligand and the concomitant release of S^{2-} ions that associate with surface Zn^{2+} atoms to create an extra ZnS shell. The overcoating with a ZnS shell further protects the Cu^+ dopant thus avoiding the photobleaching of the Cu-related emission during the irradiation. Under identical excitation conditions, an almost complete disappearance of the PL of fluorescein is observed after 45 min, which demonstrates the high photostability of $ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS$ QDs compared to the organic dye.

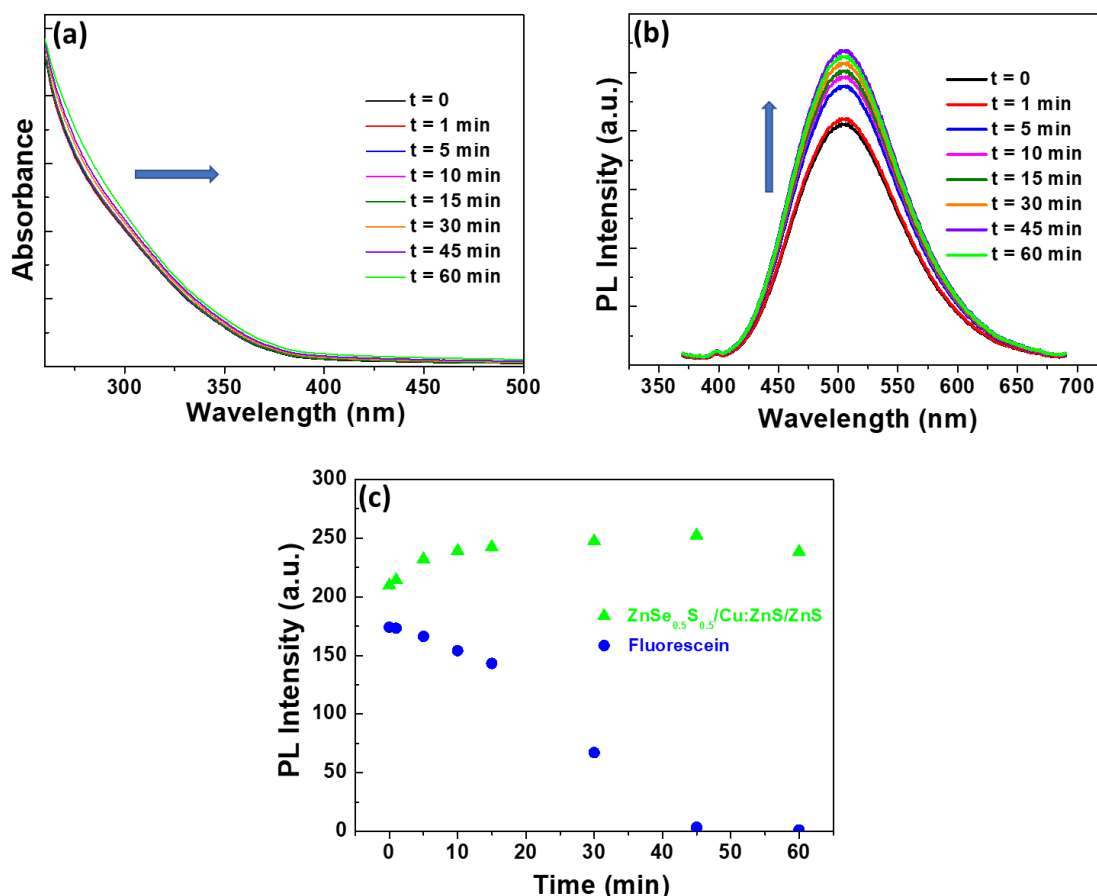


Figure V.2. (a) UV-visible absorption and (b) PL emission spectra of $ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS$ QDs and (c) the comparison of photostability between $ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS$ QDs and fluorescein during the continuous irradiation with a Hg-Xe lamp (intensity of 50 mW/cm^2)

V.3.3. QDs structure and morphology

V.3.3.1. TEM and HR-TEM results

Representative HR-TEM images of $ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS$ and $ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS$ QDs indicate that the nanocrystals are well dispersed and exhibit a nearly spherical shape (Figure

V.3-a and b, respectively). The inset of Figure V.3-b shows that the distance between the adjacent lattice fringes is ca. 0.31 nm, value consistent with the (111) diffraction planes of cubic zinc blende ZnSe (0.327 nm) and ZnS (0.312 nm). The selected area electron diffraction pattern (SAED) shows three concentric rings corresponding to the (111), (220) and (311) planes of the cubic zinc blende structure (insets of Figure V.3-a and b). The average sizes of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS and ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs are of 1.4 ± 0.5 nm and 1.8 ± 0.5 nm (Figure V.3-c), which confirms that a ZnS shell was deposited at the periphery of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs using the synthetic methodology developed.

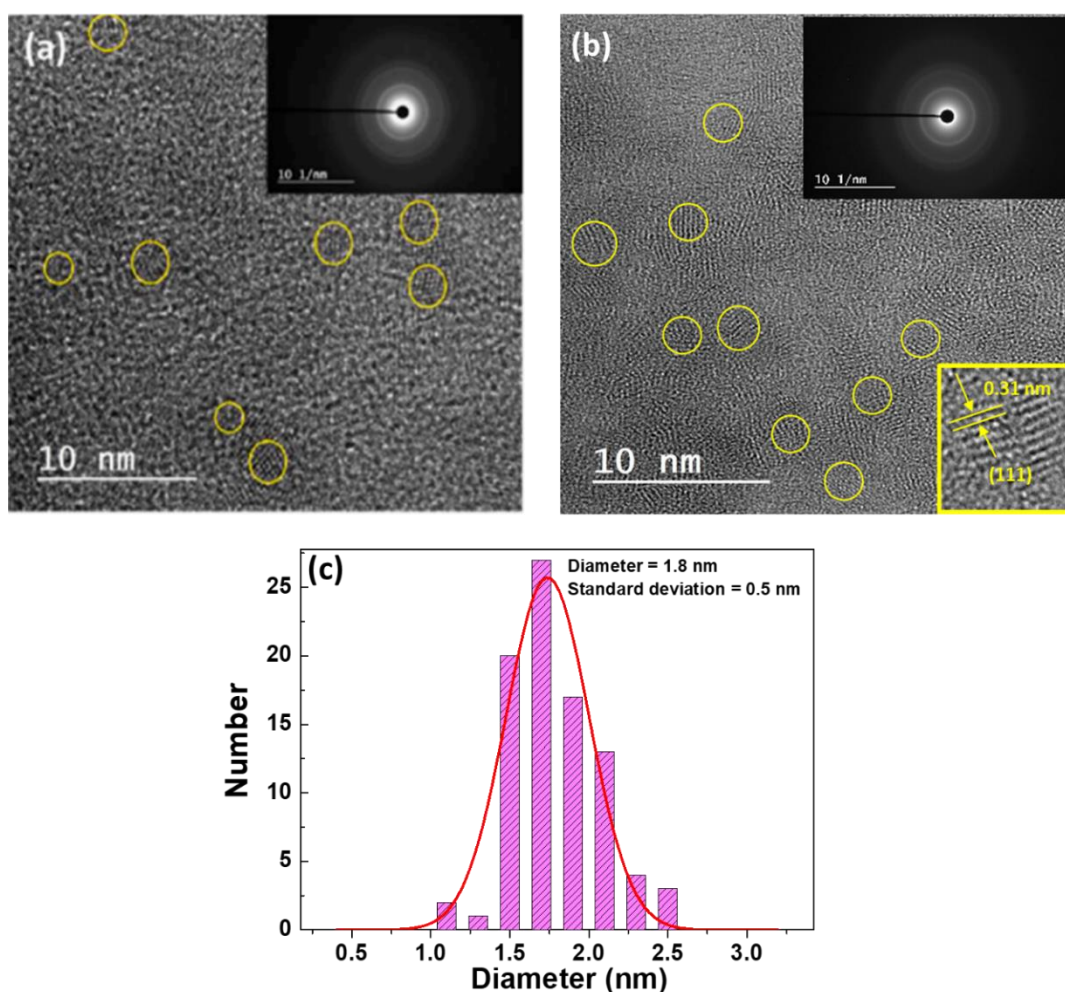


Figure V.3. HR-TEM image of (a) ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS and (b) ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs, (c) the size distribution of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs determined by TEM

V.3.3.2. XRD results

The structure of the dots was further confirmed by XRD (Figure V.4). The XRD patterns of undoped and Cu-doped ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS/ZnS QDs exhibit three peaks located at 28.33, 47.37 and 55.87° corresponding to the (111), (220) and (311) reflecting planes, further confirming that the dots have a cubic zinc blende crystalline structure (JCPSC card No 00-065-0723).

The Cu doping doesn't affect the crystalline structure of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs. The positions of the diffraction peaks are located between those of cubic zinc blende ZnS and ZnSe, indicating that the alloyed $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ core was successfully prepared.

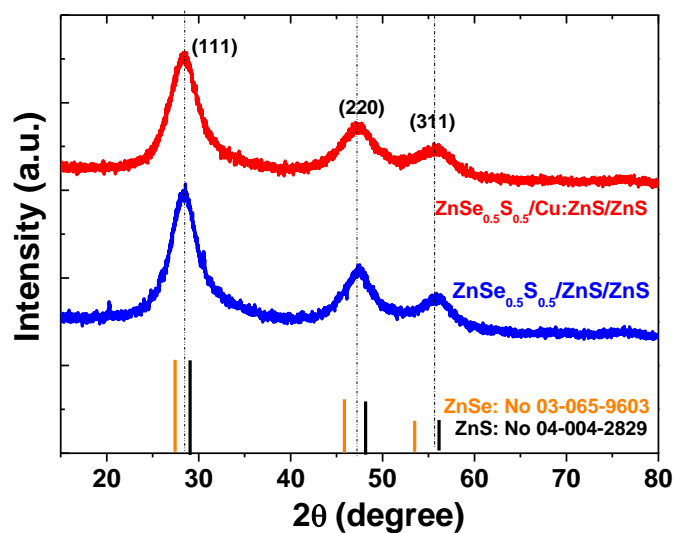


Figure V.4. XRD patterns of undoped and Cu-doped $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs

The XRD patterns of $\text{Cu:ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ and $\text{Cu:ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{ZnS}$ QDs fit well with that of the host with a $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ composition (Figure V.5) indicating that both Se^{2-} and S^{2-} incorporate similarly in the crystal lattice.

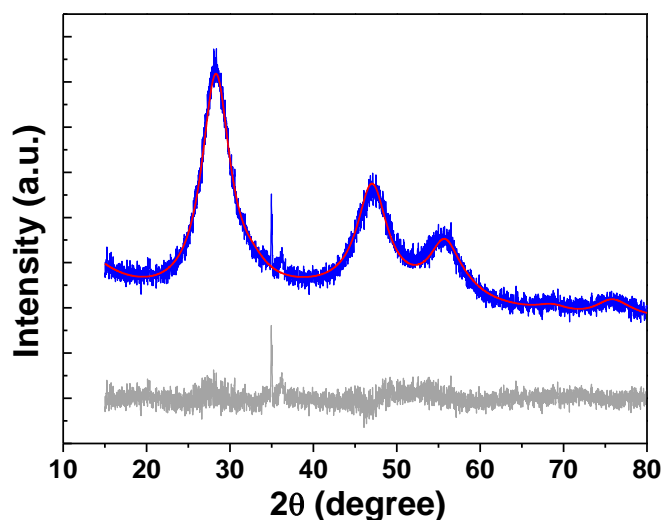


Figure V.5. Measured (blue line) and calculated (red line) XRD patterns of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs. The grey line corresponds to the difference between measured and calculated XRD pattern

The average size of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs determined using the Scherrer equation (2.2 nm) agrees well with TEM measurements (1.8 ± 0.5 nm) (Figure V.3-c).

V.3.3.3. DLS results

The hydrodynamic diameter of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS was determined by DLS and is of 20.6 ± 2 nm (Figure V.6-a), value significantly higher than that determined by TEM and suggesting an association between the QDs in aqueous solution despite of their highly negative Zeta potential (-76 mV) (Figure V.6-b).

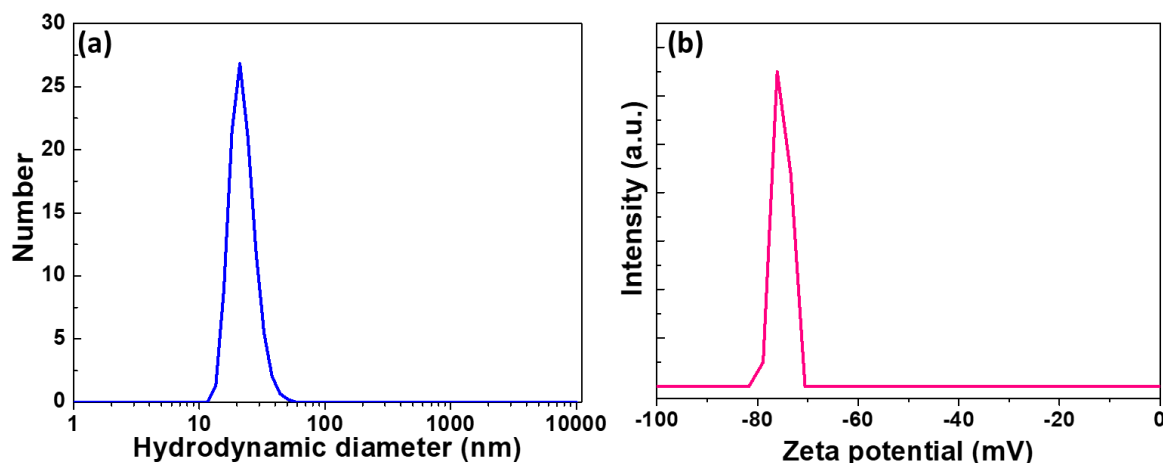


Figure V.6. (a) Hydrodynamic diameter and (b) Zeta potential of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs.

V.3.3.4. FT-IR results

The composition of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs was further investigated by FT-IR (Figure V.7). Pure 3-MPA shows a strong signal at 1699 cm^{-1} corresponding to the C=O stretching of the carboxylic acid function and weaker peaks at 2570 and 2659 cm^{-1} corresponding to the stretching of the S-H function and to the carboxylic acid dimer. The thiol signals disappear after the synthesis of the dots due to the covalent bond formed between surface Zn atoms and S. The asymmetric and symmetric stretching of the carboxylate function can be observed at 1556 and 1394 cm^{-1} , respectively, which further confirms that the dots are capped with 3-MPA.

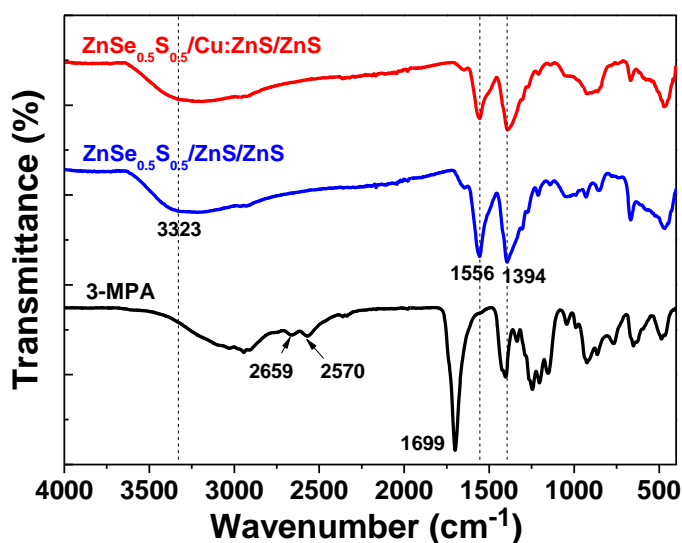


Figure V.7. FT-IR spectra of 3-MPA and of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{ZnS}/\text{ZnS}$ and $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs

V.3.3.5. XPS results

The composition and the chemical state of the elements of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs were further studied by XPS. The XPS survey spectrum shows only the presence of Zn, Se, S, Cu, C, O and Na elements which confirms the purity of the nanocrystals prepared (Figure V.8-a). The signal of Zn $2p_{3/2}$ is located at 1021.52 eV which is characteristic of Zn(+2) (Figure V.8-b) [59]. The Se 3d peak can be deconvoluted into two components located at 53.79 and 54.64 eV corresponding to Se $3d_{5/2}$ and Se $3d_{3/2}$, respectively (Figure V.8-c). The energy splitting is of 0.85 eV and confirms the Se(-2) chemical state. The signal of S is more complex as this element is present in the inorganic core of the dots and in the 3-MPA capping ligand (Figure V.8-d). The peaks at 161.59 and 162.79 eV correspond to S $2p_{3/2}$ and S $2p_{1/2}$ coordinated to Zn(+2) while the signals at 163.50 and 164.70 eV can be attributed to S $2p_{3/2}$ and S $2p_{1/2}$ of the thiolate ligand. It should also be noted that the Cu $2p_{3/2}$ peak appears at 932.34 eV , which is characteristic of Cu (+1) [60], indicating that the Cu (+2) precursor is likely reduced into Cu

(+1) by sulfide S^{2-} anions during the deposition of the Cu-doped ZnS shell at the surface of the $ZnSe_{0.5}S_{0.5}$ core (Figure V.8-e).

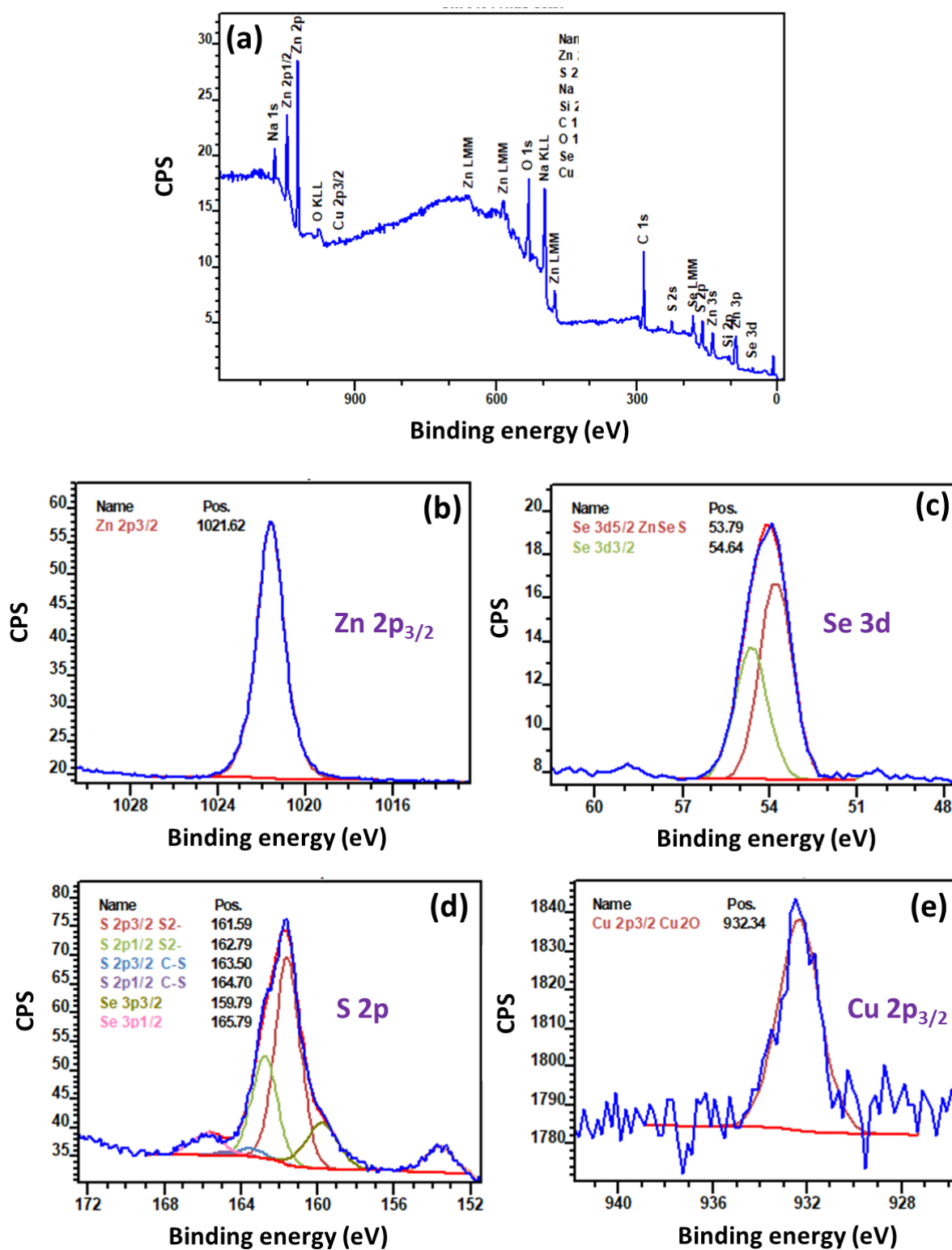


Figure V.8. (a) Overview XPS spectrum of $ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS$ QDs and high resolution XPS spectra of (a) Zn 2p_{3/2}, (b) Se 3d, (c) S 2p and (d) Cu 2p_{3/2}

V.3.4. Pb²⁺ detection in water and real samples

V.3.4.1. the influence of the QD structure

QDs are well known to interact with some metal cations via surface adsorption, electron transfer or energy transfer which results in PL quenching or enhancement [61]. When Pb²⁺ ions were added to ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs, a strong PL decrease was immediately observed. To determine the optimal conditions for the detection of Pb²⁺ in aqueous solution, the influence of the QD structure was first studied. ZnSe_{0.5}S_{0.5}, ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS and ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs were exposed to the same amount of Pb²⁺ and the I/I_0 values were determined (I_0 and I corresponding to the PL intensity of the QDs in the absence and in the presence of Pb²⁺ ions, respectively). Figure V.9 shows that ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs were the most sensitive to Pb²⁺ while the quenching is the less pronounced for undoped ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS/ZnS QDs. The increase of the distance between the Cu photoactive center and the surface of the QDs, appears to favor the PL quenching (*vide infra*).

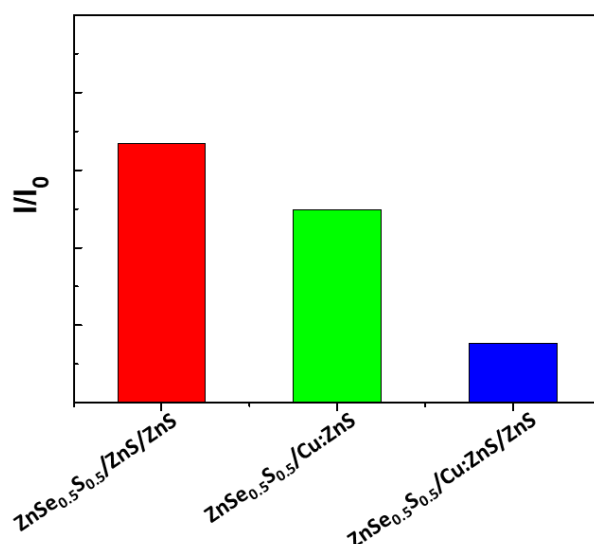


Figure V.9. Influence of the QD structure on the PL quenching by Pb²⁺ ions.

Experiments were conducted by adding 70 μ L of the Pb²⁺ stock solution to 2 mL of QDs at a concentration of 0.2 mg/mL

V.3.4.2. The influence of the pH

The influence of the pH on the PL quenching of the dots was first investigated. QDs capped with small thioacids like 3-MPA exhibit the highest PL intensity at pH values ranging from 5 to 11. Below pH 5, the carboxylate group of the MPA ligand is protonated and QDs precipitate. Above pH 11, hydroxide ions attack Zn²⁺ cations at the surface of the dots to form Zn(OH)₂

followed by QDs decomposition. As shown in Figure V.10, the highest I_0/I values obtained after adding Pb^{2+} were obtained for pH values ranging from 7 to 10. Thus, a neutral pH was used in further experiments.

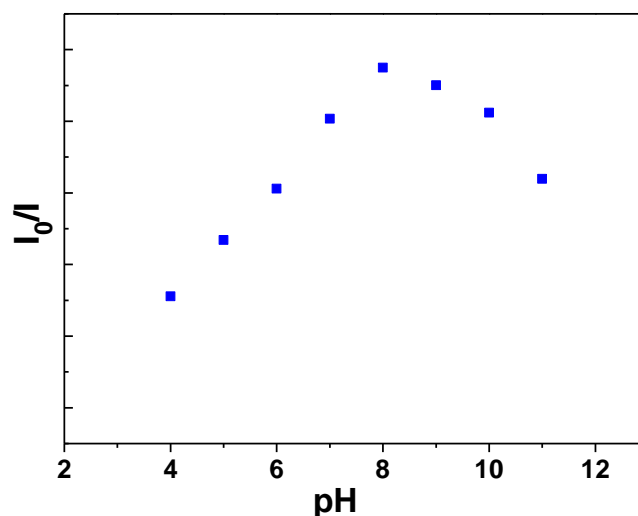


Figure V.10. Influence of the pH on the PL quenching of $ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS$ QDs by Pb^{2+} ions. Experiments were conducted by adding 70 μL of the Pb^{2+} stock solution to 2 mL of QDs at a concentration of 0.2 mg/mL

V.3.4.3. the influence of the incubation time

We also investigated the influence of the incubation time after addition of Pb^{2+} on the PL quenching of the dots. Figure V.11 shows that the quenching occurs immediately after making contact between $ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS$ QDs and Pb^{2+} and that the PL intensity remains almost unchanged during the 6 min of the experiment. In the follow-up experiments, an incubation time of 5 min was arbitrarily used.

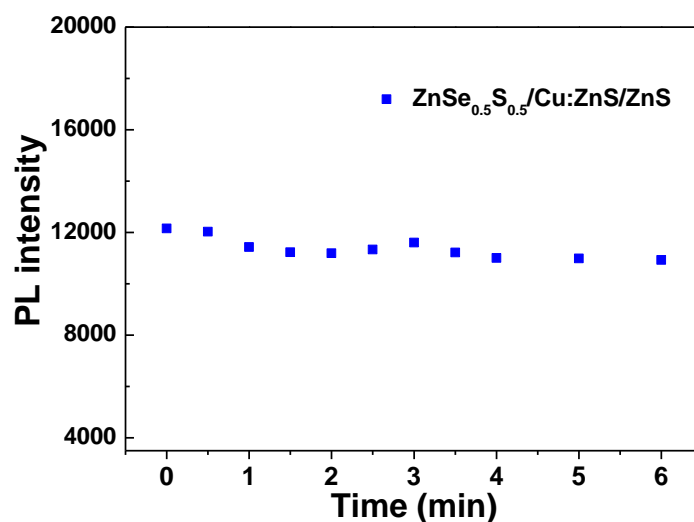


Figure V.11. Influence of the incubation time on the PL quenching of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs by Pb²⁺ ions. Experiments were conducted by adding 70 μ L of the Pb²⁺ stock solution to 2 mL of QDs at a concentration of 0.2 mg/mL

V.3.4.4. Quantitative detection of Pb²⁺

V.3.4.4.1. Detection of Pb²⁺ in ultra-pure water

Under these optimal conditions cited before, ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs were used for the quantitative detection of Pb²⁺. As presented in Figure V.12-a, the PL intensity of the dots markedly decreases with the increase of the Pb²⁺ concentration from 0.04 to 20 μ M. This decrease is accompanied by a blue-shift of the PL maximum from 500 to 488 nm. Figure V.12-b shows a linear correlation between I_0/I values and the concentration of Pb²⁺ between 0.04 and 6 μ M. The linear regression equation is $Y = 2.255X + 0.820$ ($R^2 = 0.997$) where Y is the I_0/I value and X is the Pb²⁺ concentration.

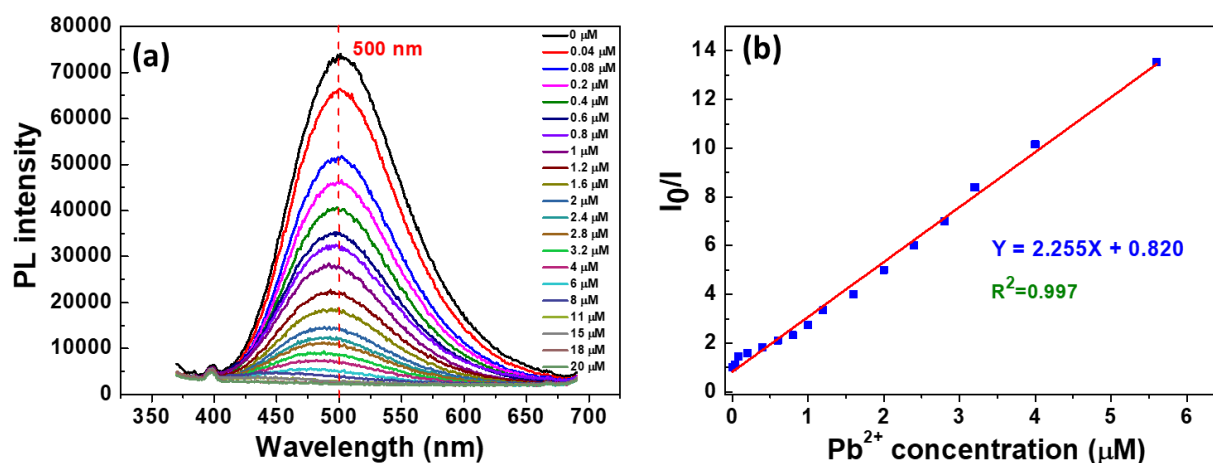


Figure V.12. (a) PL emission spectra of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs dispersed in water upon addition of various concentrations of Pb²⁺, (b) the linear correlation of I_0/I vs the concentration of Pb²⁺ in the range 0.04-6 µM

The limit of detection (LOD) was determined according to $3\sigma/k$ where σ is the standard deviation obtained and k is the slope of the calibration curve and was found to be of 21 nM. A list of QDs developed for Pb²⁺ detection and their LODs are given in Table V.1. This data shows that ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs have excellent performance for Pb²⁺ sensing.

Table V.1. Comparison of linear range and detection limit of several selected fluorometric methods for determination of Pb (II)

Quantum dots	Linear range	LOD	Reference
L-glutathione-capped-ZnSe QDs	1×10^{-8} - 8×10^{-7} M	7.1×10^{-10} M	[62]
S-doped graphene QDs	0.1 - 140.0 µM	0.03 µM	[63]
MPA-capped Mn-doped ZnS QDs	4×10^{-8} - 6×10^{-6} M	3.69×10^{-8} M	[64]
Carbon dots (CDs)- <i>Volvariella volvacea</i>	1 - 100 µM	12 nM	[65]
Dithizone functionalized CdSe/CdS QDs	0.01×10^{-9} - 20×10^{-6} M	0.006 nM	[66]
Amine-functionalized Si QDs	240 nM - 48 mM	96 nM	[67]
Mn-doped ZnS QDs	10 nM to 60 nM	0.5 nM	[68]

MoS ₂ QDs	33 μM to 8.0 mM	50 μM	[69]
MPA-capped Mn-doped ZnSe QDs	0 - 100 μM	29.8 μM	[70]
Copper nanoclusters @ nitrogen-doped carbon QDs	0.010 - 2.5 mg L ⁻¹	0.0031 mg L ⁻¹	[71]
Diethyl dithiocarbamate-doped graphene quantum dots (DDTC-GQDs)	1.0 - 10.0 μg·L ⁻¹	0.8 μg L ⁻¹	[72]
Graphene oxide-CdSe/ZnS QDs	0.1- 10 nM	90 pM	[73]
Glutathione-capped Mn-doped ZnS QDs	1.0 - 100 μg·L ⁻¹	0.45 μg·L ⁻¹	[74]
GQDs conjugating with oligos (catalytic strand) and AuNPs	50 nM – 4 μM	16.7 nM	[75]
Thiolated DAB dendrimers and CdSe QDs nanocomposites	0.01 - 0.15 mM	0.06 mM	[76]
TGA-capped CdTe QDs	1.96 - 25.9 nM	4.7 nM	[77]
Positively charged CdTe-QDs capped with cysteamine (CA-CdTe-QDs) and negatively charged AuNPs capped with 11-mercaptoundecanoic acid (MUA-AuNPs)	0.22–4.51 ppm	30 ppb	[78]
MPA capped CdSe/ZnS QDs	0 - 3 μM	0.03 μM	[79]

Figure V.13-a shows that the PL intensity of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs is almost insensitive to many cations (Al³⁺, Ca²⁺, Cr⁶⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, K⁺, Li⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Na⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺) used at the same concentration than Pb²⁺. A decrease of ca. 10% of the PL intensity was observed in the presence of Cd²⁺ and Co²⁺ and of ca. 30% in the presence of Hg²⁺, indicating that the ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS probes allow to discriminate Pb²⁺ from many other metal cations. Figure V.13-b is a photograph taken under UV light illumination of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs dispersions after the addition of the metal cations and shows that the presence of Pb²⁺ can be distinguished by the naked eye as only this cation can effectively quench the PL.

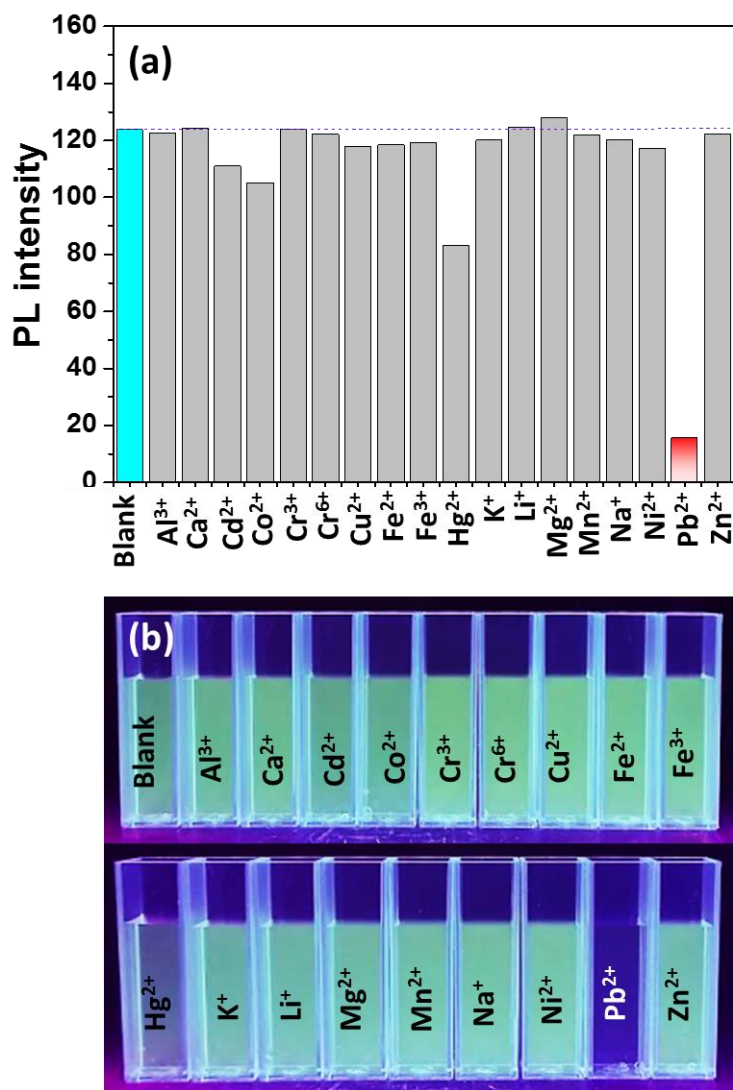


Figure V.13. (a) Sensitivity of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs towards various metal cations, (b) photograph taken under UV light illumination of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs dispersion after addition of the metal cations

The presence of coexisting cations (Ca²⁺, Cr³⁺, Cr⁶⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, K⁺, Li⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Na⁺ and Zn²⁺ used at 10 μ M concentration) did not yield significant interference within the margin of error allowed (Figure V.14-a). Similar results were obtained in a 0.1M BBS, in the presence of various aminoacids (Gly, L-Cys, L-His, A-Asp used at a 1mM concentration) and biological relevant molecules such as cholesterol, glucose, albumin and urea (Figure V.14-b). These results further show that the detection of Pb²⁺ using ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs is sensitive and selective.

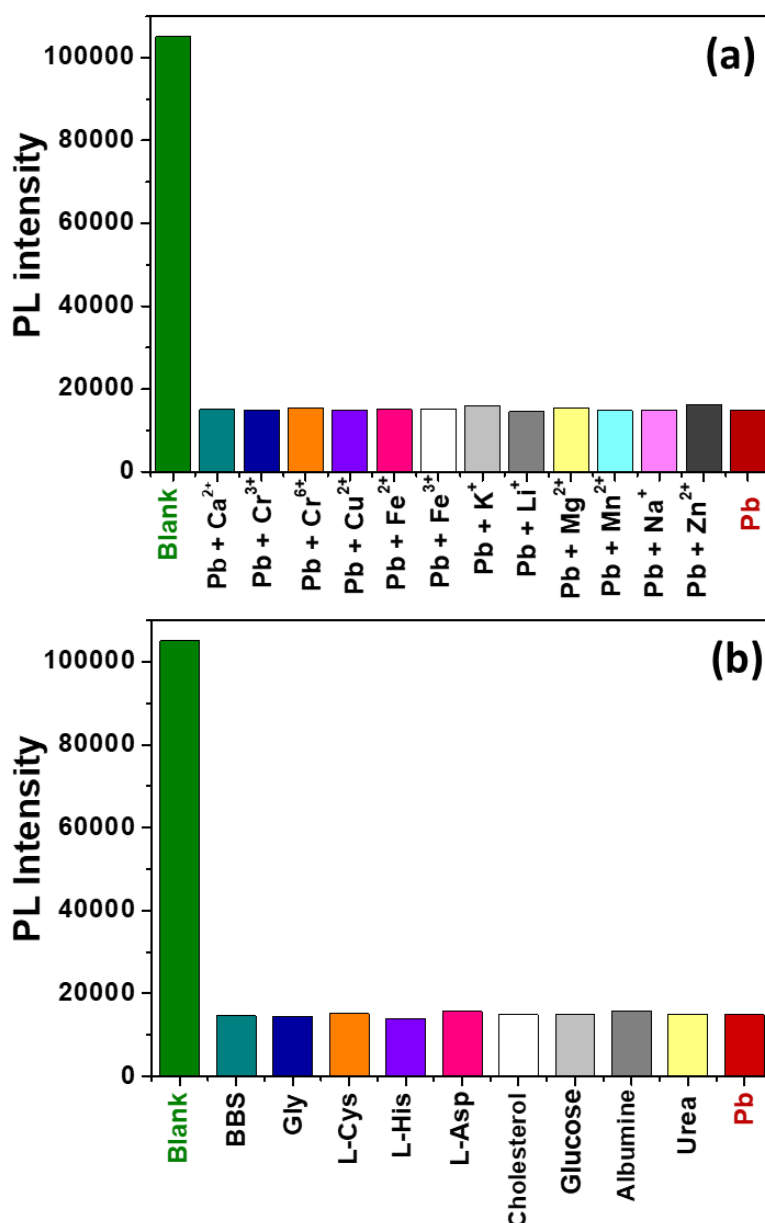


Figure V.14. Selectivity of the ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs for the detection of Pb²⁺ in the presence of (a) various metal cations (all cations were used at a 10 μ M concentration) and (b) in 0.1 M BBS, in the presence of aminoacids used a concentration of 1 mM and various biological relevant molecules (urea and glucose at a concentration of 1 mM, cholesterol at 0.05 mg/L and albumin at 0.85 mg/mL)

V.3.4.4.2. Detection of Pb²⁺ in real water samples

The detection of Pb²⁺ in real water samples was also investigated. No Pb²⁺ ions were detected in mineral and lake water used for these experiments. ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs were dispersed in these water samples at a concentration of 0.2 mg/mL and the PL response of the dots to Pb²⁺ was monitored as previously (Figure V.15-a and b).

As can be seen on [Figure V.15-a](#), the PL quenching of the dots in mineral water is very similar to that observed in ultrapure water and a gradual decrease of the PL intensity is observed with the increase of the Pb^{2+} concentration from 0 to 20 μM . This decrease is accompanied by a shift of the PL emission wavelength from 500 to 486 nm. As previously, a good linear correlation between I_0/I values and the concentration of Pb^{2+} is observed between 0.04 and 6 μM and the LOD was determined to be 76 nM ([Figure V.15-c](#)). In lake water, a marked shift of the PL emission from 495 to 426 nm is observed upon addition of Pb^{2+} and the calculated LOD is of 28 nM ([Figure V.15-d](#)). These differences in LOD values are related to the ionic strength of aqueous media (mineral water contains Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- and HCO_3^- ions) and to the presence of organic molecules in lake water and are in good agreement with previous reports [25,80]. These results demonstrate that $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs are reliable and sensitive probes for the detection of Pb^{2+} in real water samples.

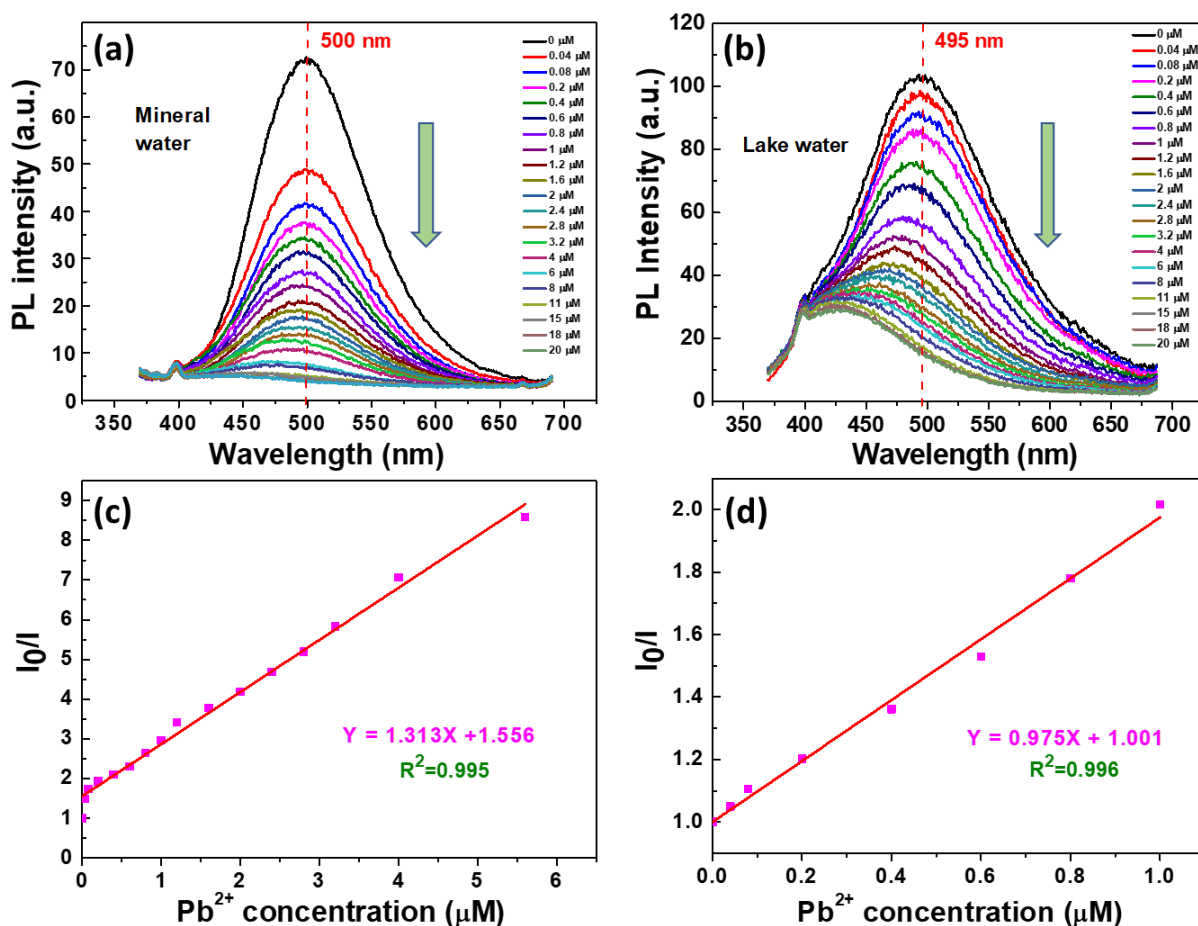


Figure V.15. PL emission spectra of $ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS$ QDs dispersed in (a) mineral water and (b) lake water upon addition of various concentrations of Pb^{2+} , (c) and (d) are the corresponding linear correlations of I_0/I vs the concentration of Pb^{2+} in the range 0.04-6 and 0.04-1 μM , respectively

V.3.5. Quenching mechanism

The PL quenching may originate either from static or dynamic interactions of the quencher with the QDs. Numerous interactions including complex formation at the ground state, interaction at the excited state, electron transfer or energy transfer may be involved in the quenching [61]. As the PL intensity of $ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS$ QDs is quenched upon addition of Pb^{2+} ions, the PL quenching mechanism was further investigated by UV-visible spectroscopy and time-resolved PL measurements.

As can be seen on Figure V.16, no shift of the UV-visible absorption of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs is observed upon addition of Pb²⁺ indicating that Pb²⁺ ions are not incorporated in the nanocrystals. This suggests a collisional (dynamic) quenching mechanism affecting the excited states of the dots. A static quenching would perturb the absorption spectrum of the photoluminescent probe.

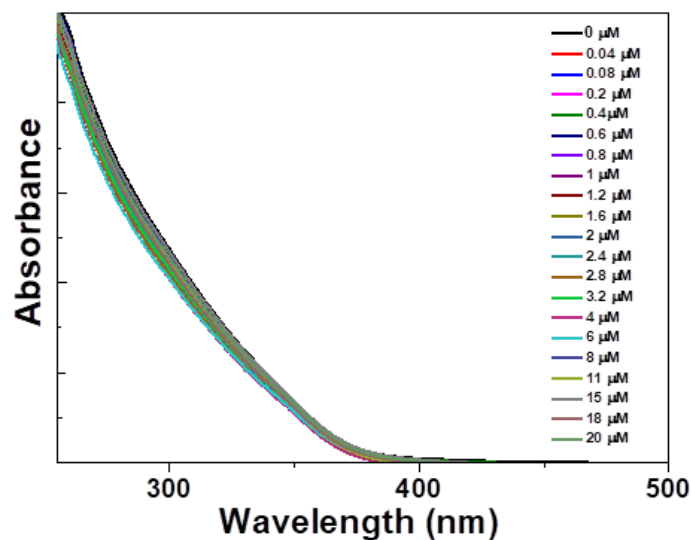


Figure IV.16. UV-visible absorption of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs upon increasing the concentration of Pb²⁺ from 0 to 20 μM

The quenching mechanism was further studied by measuring the PL lifetime of the dots which remains constant in a static quenching process but markedly decreases in a dynamic quenching process. Figure V.17 shows the PL decay profiles of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs in the absence of Pb²⁺ and when increasing the concentration of Pb²⁺ from 1 to 8 μM. The PL decays were best fitted using a tri-exponential function with the equation function $I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3)$, where τ_1 , τ_2 and τ_3 are the time constants of the PL and A_1 , A_2 and A_3 the amplitudes of the components. The average lifetime τ_{av} was determined using the formula $\tau_{av} = (A_1\tau_1 + A_2\tau_2 + A_3\tau_3)/(A_1 + A_2 + A_3)$. The time constants and the amplitudes are listed in Table V.2. Due to the presence of Cu *d*-states, the PL lifetime of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs is higher than that of conventional binary QDs and is of ca. 0.186 μs, value in good accordance with those determined for Cu-doped QDs and confirms that the emission mainly originates from the Cu dopant transition and not from surface states or excitonic recombination [81, 82]. The short lifetime of 0.033 μs is linked to surface defect states while the two longer PL decays may be associated either to the Cu-related emission or to intrinsic defects located within the bandgap (electron transition from donor to acceptor states like Zn vacancies and S or Se dangling bonds) as previously observed for Cu-doped ZnS

nanocrystals [83]. The two latter decays have very close values and it is not possible for us to affect them in the current state of our knowledge.

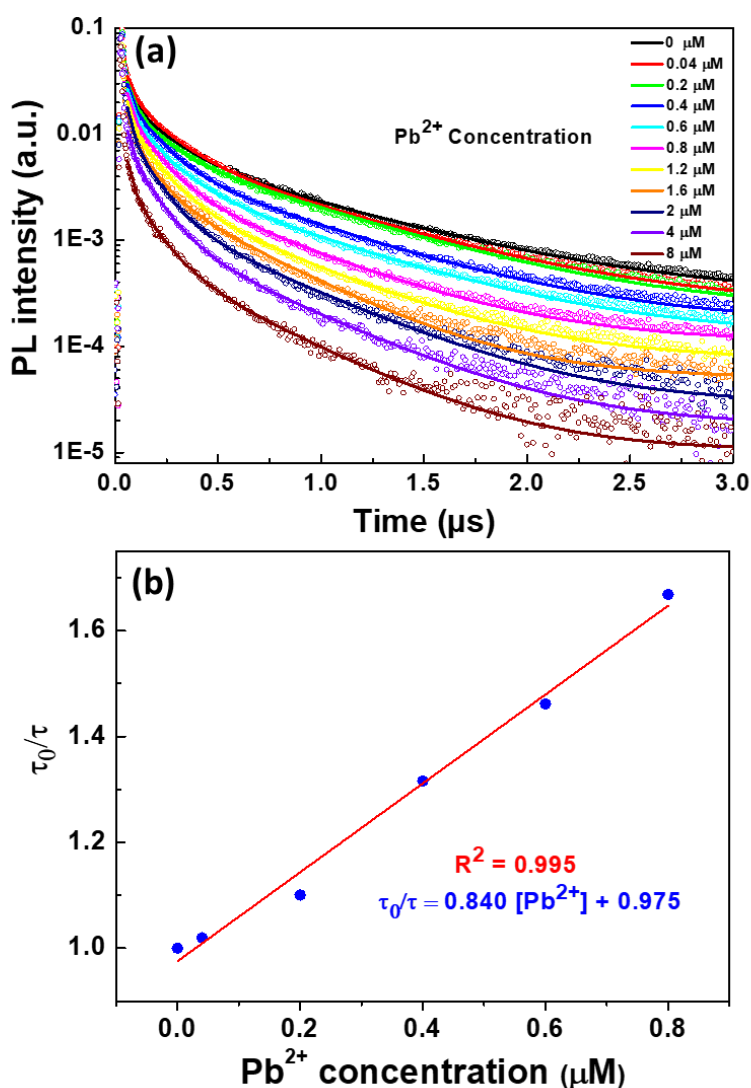


Figure V.17. (a) Effect of the Pb²⁺ concentration on the PL lifetime of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs. (b) Stern-Volmer plot of the PL lifetime vs the Pb²⁺ concentration

Table V.2. Fluorescence decay parameters as a function of the Pb²⁺ concentration

[Pb ²⁺] (μM)	A ₁ (%)	τ ₁ (μs)	A ₂ (%)	τ ₂ (μs)	A ₃ (%)	τ ₃ (μs)	τ _{av} (μs)
0	52.28	0.033	31.82	0.165	15.90	0.746	0.189
0.04	48.94	0.031	36.17	0.169	14.89	0.698	0.182
0.2	56.86	0.028	29.41	0.133	13.73	0.669	0.154

0.4	48.78	0.023	39.02	0.134	12.20	0.638	0.145
0.6	58.54	0.027	31.70	0.145	9.76	0.633	0.125
0.8	54.05	0.022	37.84	0.123	8.11	0.533	0.109
1.2	51.72	0.023	37.93	0.126	10.35	0.518	0.113
1.6	52.17	0.022	34.78	0.102	13.04	0.431	0.108
2	54.16	0.020	37.5	0.110	8.30	0.497	0.094
4	53.40	0.021	40.00	0.110	6.60	0.477	0.096
8	61.22	0.024	30.62	0.109	8,16	0.439	0.084

As can be seen from the results described in [Table V.2](#), a decrease of τ_1 , τ_2 and τ_3 is observed with the increase of the Pb^{2+} concentration from 1 to 8 μM (by 29, 34 and 41% for τ_1 , τ_2 and τ_3 , respectively), which yields a decrease of τ_{av} from 0.186 to 0.0789 μs ([Figure V.18](#)).

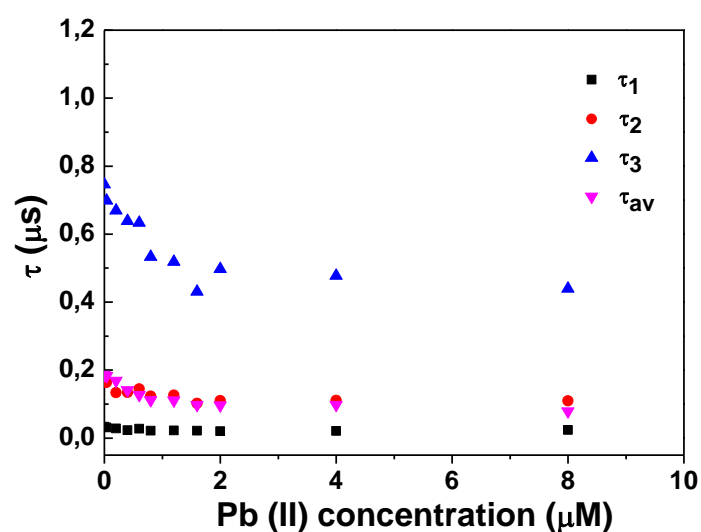


Figure V.18. Evolution of time constants τ_1 , τ_2 , τ_3 and τ_{av} when increasing the concentration of Pb^{2+} from 0 to 20 μM

The decrease of the PL lifetime of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs with the increase of the Pb²⁺ concentration from 0 to 0.8 μM follows the Stern-Volmer (S-V) relation:

$$I_0/I = \tau_0/\tau = K_{S-V}[\text{Pb}^{2+}] + 1$$

where τ_0 and τ are the PL lifetimes of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs in the absence and in the presence of Pb²⁺ ions, respectively. The K_{S-V} value was determined from the linear S-V plot and is 0.840 μM⁻¹. The quenching constant rate K_q , calculated using the equation $K_{S-V} = K_q\tau_0$, is 4.51 M⁻¹s⁻¹.

Heavy metals ions like Pb²⁺ have a strong affinity for thiol, and to a lesser extent carboxylate functions, the 3-MPA ligand may be partly removed from the surface of the dots upon binding with Pb²⁺ [84]. The formation of the Pb²⁺-3-MPA complex generates defects on the QDs surface which result in PL quenching. Moreover, because the amount of ligand at the QDs surface decreases, QDs may also coalesce which also conducts to a PL quenching. The Pb²⁺-3-MPA complex was prepared by reacting Pb(NO₃)₂ with 2 equivalents of 3-MPA [84]. As can be seen on Figure V.19, the UV-visible absorption of the Pb²⁺-3-MPA complex overlaps the PL emission of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs. An energy transfer between the QDs in the excited state and the Pb²⁺-3-MPA complex in the ground state may occur and be responsible of the PL quenching observed. The dipole-dipole interactions between the QDs and the quencher involved in the energy transfer mechanism may also explain why ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs were found to be the most efficient for detecting Pb²⁺ compared to ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS QDs in which the distance between the photoluminescent centers and the quencher is smaller (see Figure V.9).

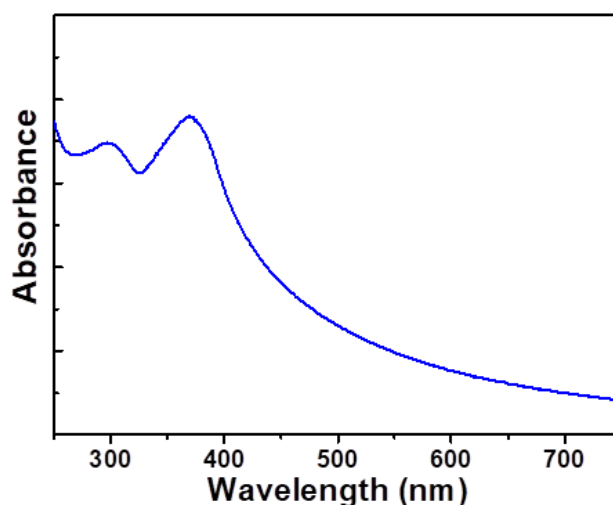


Figure V.19. UV-visible absorption spectrum of the Pb²⁺-3-MPA complex

Based on UV-visible absorption and PL lifetime measurements, the following dynamic quenching mechanism can be proposed. $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs are well dispersed in aqueous solution due to the high density of the 3-MPA ligand at their surface (Zeta potential of -76 mV). Upon addition of Pb^{2+} , collision interaction between $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs and Pb^{2+} ions occurs. The partial displacement of the 3-MPA ligand from the QDs surface changes the surface properties and generates defects that may be responsible of the PL quenching. Simultaneously, an energy transfer between $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs in their excited state and the Pb^{2+} -3-MPA complex may also be involved in the PL quenching.

V.4. Conclusion

3-Mercaptopropionic acid capped core/shell/shell $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs with an average diameter of ca. 1.8 nm were prepared via a facile and one-pot aqueous method. The Cu-related PL emission of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ nanocrystals is located at 500 nm and their PL QY is of 20%. A marked quenching of the QDs PL was observed with the increase of the Pb^{2+} ions concentration and a dynamic quenching mechanism was demonstrated based on UV-visible absorption and PL lifetime measurements. The results show that $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs can selectively sense Pb^{2+} ions in ultrapure water and in real water samples. The limits of detection are 21, 76 and 28 nM in ultrapure water, mineral water and lake water, respectively. The fast response and the high sensitivity of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs towards Pb^{2+} combined with the low interference effect of other metal cations and biomolecules make these photoluminescent probes of high interest for Pb^{2+} sensing in the environment.

V.5. References

- [1] A.L. Wani, A. Ara, J.A. Usmani, Lead toxicity: a review, *Interdiscip. Toxicol.* **2015**, 8, 55-64.
- [2] E.S. Ravipati, N.N. Mahajan, S. Sharma, K.V. Hatware, K. Patil, The toxicological effects of lead and its analytical trends: an update from 2000 to 2018, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2021**, 51, 87-102.
- [3] A. Kumar, A. Kumar, C.-P. M.M.S., A.K. Chaturvedi, A.A. Shabnam, G. Subrahmanyam, R. Mondal, D.K. Gupta, S.K. Malyan, S.S. Kumar, S.A. Khan, K.K. Yadav, Lead Toxicity: Health Hazards, Influence on Food Chain, and Sustainable Remediation Approaches. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **2020**, 17, 2179.
- [4] K. Renua, R. Chakrabortya, H. Myakala, R. Kotia, A.C. Famurewa, H. Madhyastha, B. Vellingiri, A. George, A.V. Gopalakrishnana, Molecular mechanism of heavy metals (Lead, Chromium, Arsenic, Mercury, Nickel and Cadmium) - induced hepatotoxicity – A review, *Chemosphere*, **2021**, 271, 129735.
- [5] R.E. Neuhauser, U. Panne, R. Niessner, G.A. Petrucci, P. Cavalli, N. Omenetto, On-line and in-situ detection of lead aerosols by plasma-spectroscopy and laser-excited atomic fluorescence spectroscopy, *Analytica Chimica Acta*, **1997**, 346, 37-48.
- [6] J. Sardans, F. Montes, J. Peñuelas, Determination of As, Cd, Cu, Hg and Pb in biological samples by modern electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, **2010**, 65, 97–112.
- [7] Q. Hu, G. Yang, Y. Zhao, J. Yin, HPLC Determination of copper, nickel, cobalt, silver, lead, cadmium, and mercury ions in water by solid-phase extraction and the RP-HPLC with UV-Vis detection, *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 375, 831–835.
- [8] N. Ruecha, N. Rodthongkum, D.M. Cate, J. Volckens, O. Chailapakule, C.S. Henry, Sensitive electrochemical sensor using a graphene–polyaniline nanocomposite for simultaneous detection of Zn(II), Cd(II), and Pb(II), *Anal. Chim. Acta*, **2015**, 874, 40-48.
- [9] Q. He, E.W. Miller, A.P. Wong, C.J. Chang, A Selective Fluorescent Sensor for Detecting Lead in Living Cells, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9316–9317.
- [10] X. Li, G. Wang, X Ding, Y. Chen, Y. Gou, Y. Lu, A “turn-on” fluorescent sensor for detection of Pb²⁺ based on graphene oxide and G-quadruplex DNA, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 12800-12804.
- [11] T. Anand, G. Sivaraman, A. Mahesh, D. Chellappa, Aminoquinoline based highly sensitive fluorescent sensor for lead(II) and aluminum(III) and its application in live cell imaging, *Anal. Chim. Acta*, **2015**, 853, 596-601.

- [12] D. Bera, L. Qian, T.-K. Tseng, P.H. Holloway, Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review, *Materials*, **2010**, 3, 2260-2345.
- [13] S. Kargozar, S. Javad Hoseini, P. Brouki Milan, S. Hooshmand, H.-W. Kim, M. Mozafari, Quantum Dots: A Review from Concept to Clinic, *Biotechnol. J.* **2020**, 15, 2000117.
- [14] E. Petryayeva, W. Russ Algar, I.L. Medintz, Quantum Dots in Bioanalysis: A Review of Applications Across Various Platforms for Fluorescence Spectroscopy and Imaging, *Appl. Spectroscopy*, **2013**, 67, 215-252.
- [15] R.K. Ratnesh, M. Singh Mehata, Investigation of biocompatible and protein sensitive highly luminescent quantum dots/nanocrystals of CdSe, CdSe/ZnS and CdSe/CdS, *Spectrochim. Acta A*, **2017**, 179, 201-210.
- [16] W. Zhong, C. Zhang, Q. Gao, H. Li, Highly sensitive detection of lead(II) ion using multicolor CdTe quantum dots, *Microchim. Acta*, **2012**, 176, 101-107.
- [17] E.M. Ali, Y. Zheng, H.-h. Yu, J.Y. Ying, Ultrasensitive Pb²⁺ Detection by Glutathione-Capped Quantum Dots, *Anal. Chem.* **2007**, 79, 9452-9458.
- [18] X. Wang, X. Guo, Ultrasensitive Pb²⁺ detection based on fluorescence resonance energy transfer (FRET) between quantum dots and gold nanoparticles, *Analyst*, **2009**, 134, 1348-1354.
- [19] H. Zhu, T. Yu, H. Xu, K. Zhang, H. Jiang, Z. Zhang, Z. Wang, S. Wang, Fluorescent Nanohybrid of Gold nanoclusters and Quantum Dots for Visual Determination of Lead Ions, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6, 21461-21467.
- [20] M. Algarra, B.B. Campos, B. Alonso, M.S. Miranda, A.M. Martinez, C.M. Casado, J.C.G. Esteves da Silva, *Talanta*, **2012**, 88, 403-407.
- [21] Q. Zhao, X. Rong, H. Ma, G. Tao, Dithizone functionalized CdSe/CdS quantum dots as turn-on fluorescent probe for ultrasensitive detection of lead ion, *J. Hazard. Mater.* **2013**, 250-251, 45-52.
- [22] Z. Cai, B. Shi, L. Zhao, M. Ma, Ultrasensitive and rapid lead sensing in water based on environmental friendly and high luminescent L-glutathione-capped ZnSe quantum dots, *Spectrochim. Acta A*, **2012**, 97, 909-914.
- [23] J. Chen, Y. Zhu, Y. Zhang, Glutathione-capped Mn-doped ZnS quantum dots as a room-temperature phosphorescence sensor for the detection of Pb²⁺ ions, *Spectrochim. Acta A*, **2016**, 164, 98-102.
- [24] T. Gan, N. Zhao, G. Yin, M. Tu, J. Liu, W. Liu, Mercaptopropionic acid-capped Mn-doped ZnS quantum dots as a probe for selective room-temperature phosphorescence detection of Pb²⁺ in water, *New J. Chem.* **2017**, 41, 13425-13434.

- [25] V. Sharma, M. Singh Mehata, Synthesis of photoactivated highly fluorescent Mn²⁺-doped ZnSe quantum dots as affective lead sensor in drinking water, *Mater. Res. Bull.* **2021**, 134, 111121.
- [26] S. Bian, C. Shen, H. Hua, L. Zhou, H. Zhu, F. Xi, J. Liu, X. Dong, One-pot synthesis of sulfur-doped graphene quantum dots as a novel fluorescent probe for highly selective and sensitive detection of lead(II), *RSC Adv.* **2016**, 6, 69977-69983.
- [27] W. Li, X. Hu, Q. Li, Y. Shi, X. Zhai, Y. Xu, Z. Li, X. Huang, X. Wang, J. Shi, X. Zou, S. Kang, Copper nanoclusters@nitrogen-doped carbon quantum dots-based ratiometric fluorescence probe for lead(II) ions detection in porphyra, *Food Chem.* **2020**, 320,126623.
- [28] X. Niu, Y. Zhong, R. Chen, F. Wang, Y. Liu, D. Luo, A « turn-on » fluorescence sensor for Pb²⁺ detection based on graphene quantum dots and gold nanoparticles, *Sens. Actuators B Chem.* **2018**, 255, 1577-1581.
- [29] L. Li, D. Liu, A. Shi, T. You, Simultaneous stripping determination of cadmium and lead ions based on N-doped carbon quantum dots-graphene oxide hybrid, *Sens. Actuators B Chem.* **2018**, 255, 1762-1770.
- [30] P. Sharma, M. Singh Mehata, Rapid sensing of lead metal ions in an aqueous medium by MoS₂ quantum dots fluorescence turn-off, *Mater. Res. Bull.* **2020**, 131,110978.
- [31] Z. Golsanamlou, J. Soleymani, S. Abbaspour, M. Siahi-Shadbad, E. Rahimpour, A. Jouyban, Sensing and bioimaging of lead ions in intracellular cancer cells and biomedical media using amine-functionalized silicon quantum dots fluorescent probe, *Spectrochim. Acta A*, **2021**, 256, 119747.
- [32] N.S. Karan, D.D. Sarma, R.M. Kadam, N. Pradham, Doping Transition Metal (Mn or Cu) Ions in Semiconductor Nanocrystals, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 2863-2866.
- [33] D.J. Norris, A.L. Efros, S.C. Erwin, Doped Nanocrystals, *Science* 319 (2008) 1776-1779.
- [10] P. Wu, X.-P. Yan, Doped quantum dots for chemo/biosensing and bioimaging, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 5489-5521.
- [34] M. Makkar, R. Viswanatha, Frontier challenges in doping quantum dots: synthesis and characterization, *RSC Adv.* **2018**, 8, 22103-22112.
- [35] S. Jana, B.B. Srivastatva, S. Acharya, P.K. Santra, N.R. Jana, D.D. Sarma, N. Pradhan, Prevetion of photooxidation in blue-green emitting Cu doped ZnSe nanocrsytals, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2853-2855.
- [36] S. Gul, J.K. Cooper, C. Corrado, B. Vollbrecht, F. Bridges, J. Guo, J.Z. Zhang, Synthesis, Optical and Structural Properties, and Charge Carrier Dynamics of Cu-Doped ZnSe Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 43, 20864–20875.

- [37] G. Xue, W. Chao, N. Lu, S. Xingguang, Aqueous synthesis of Cu-doped ZnSe quantum dots, *J. Lumin.* **2011**, 131, 1300-1304.
- [38] M. Geszke-Moritz, G. Clavier, J. Lulek, R. Schneider, Copper- or manganese-doped ZnS quantum dots as fluorescent probes for detecting folic acid in aqueous media, *J. Lumin.* **2012**, 132, 987-991.
- [39] S. Kou, T. Yao, X. Xu, R. Zhu, Q. Zhao, J. Yang, Facile synthesis and optical properties of ultrathin Cu-doped ZnSe nanorods, *CrystEngComm*, **2013**, 15, 10495-10499.
- [40] H. Labiadh, T. Ben Chaabane, L. Balan, N. Becheik, S. Corbel, G. Medjahdi, R. Schneider, Preparation of Cu-doped ZnS QDs/TiO₂ nanocomposites with high photocatalytic activity, *Appl. Catal. B: Environ.* **2014**, 144, 29-35.
- [41] M. Molaei, A.R. Khezripour, M. Karimipour, Synthesis of ZnSe nanocrystals (NCs) using a rapid microwave irradiation method and investigation of the effect of copper (Cu) doping on the optical properties, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 317, 236-240.
- [42] S. Gul, J.K. Cooper, P.-A. Glans, J. Guo, V.K. Yachandra, J. Yano, J.Z. Zhang, Effect of Al³⁺ Co-doping on the Dopant Local Structure, Optical Properties, and Exciton Dynamics in Cu+-Doped ZnSe Nanocrystals, *ACS Nano*, **2013**, 7, 8680-8692.
- [43] J.K. Cooper, S. Gul, S.A. Lindley, J. Yano, J.Z. Zhang, Tunable Photoluminescent Core/Shell Cu⁺-Doped ZnSe/ZnS Quantum Dots Codoped with Al³⁺, Ga³⁺, or In³⁺, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 10055-10066.
- [44] F. Gong, L. Sun, H. Ruan, H. Cai, Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of Cu-doped ZnSe quantum dots using glutathione as stabilizer, *Mater. Express*, **2018**, 8, 173-181.
- [45] C. Rajesh, C.V. Phadnis, K.G. Sonawane, S. Mahamuni, Synthesis and optical properties of copper-doped ZnSe quantum dots, *Phys. Scr.* **2015**, 90, 015803.
- [46] J.Y. Cui, K.Y. Li, L. Re, J. Zhao, T.D. Shen, Photogenerated carriers enhancement in Cu-doped ZnSe/ZnS/L-cys self-assembled core-shell quantum dots, *J. Appl. Phys.* **2016**, 120, 184302.
- [47] K.Y. Li, L.S. Yang, J.Y. Cui, S. Li, G. Li, Effect of doping mechanism on photogenerated carriers behavior in Cu-doped ZnSe/ZnS/L-Cys core-shell quantum dots, *AIP Advances*, **2019**, 9, 115021.
- [48] Y. Wu, S. Chen, Y. Weng, Y. Zhang, C. Wu, L. Sun, S. Zhang, Q. Yan, T. Guo, X. Zhou, Facile synthesis and color conversion of Cu-doped ZnSe quantum dots in an aqueous solution, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, 30, 21406-21415.

- [49] H. Qian, X. Qiu, L. Li, J. Ren, Microwave-Assisted Aqueous Synthesis: A Rapid Approach to Prepare Highly Luminescent ZnSe(S) Alloyed Quantum Dots, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 9034–9040.
- [50] S. Mabrouk, H. Rinnert, L. Balan, S. Blanchard, J. Jasniewski, G. Medjahdi, R. Ben Chaabane, R. Schneider, Aqueous synthesis of highly luminescent ternary alloyed Mn-doped ZnSeS quantum dots capped with 2-mercaptopropionic acid, *J. Alloys Compd.* **2021**, 858, 158315.
- [51] O. Adegoke, P. Mashazi, T. Nyokong, P.B.C. Forbes, Fluorescence properties of alloyed ZnSeS quantum dots overcoated with ZnTe and ZnTe/ZnS shells, *Opt. Mater.* **2016**, 54, 104-110.
- [52] O. Adegoke, C. McKenzie, N.N. Daeid, Multi-shaped cationic gold nanoparticle-l-cysteine-ZnSeS quantum dots hybrid nanozyme as an intrinsic peroxidase mimic for the rapid colorimetric detection of cocaine, *Sens. Actuators B Chem.* **2019**, 287, 416-427.
- [53] J.-Y. Yoo, Y.J. Choi, J.-G. Kim, Synthesis of narrow blue emission gradient ZnSeS quantum dots and their quantum dot light-emitting diode device performance, *J. Lumin.* **2021**, 240, 118415.
- [54] R. Zeng, R. Shen, Y. Zhao, Z. Sun, X. Li, J. Zheng, S. Cao, B. Zou, Water-soluble, highly emissive, color-tunable and stable Cu-doped ZnSeS/ZnS core/shell nanocrystals, *CrystEngComm*, **2016**, 16, 3414-3423.
- [55] L.C. de S. Viol, E. Raphael, J. Bettini, J.L. Ferrari, M.A. Schiavon, A Simple Strategy to Prepare Colloidal Cu-Doped ZnSe(S) Green Emitter Nanocrystals in Aqueous Media, *Part. Part. Syst. Charact.* **2014**, 31, 1084-1090.
- [56] F. Gong, L. Sun, H. Ruan, H. Cai, Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of Cu-doped ZnSe quantum dots using glutathione as stabilizer, *Mater. Express*, **2018**, 8, 173-181.
- [57] J.K. Cooper, S. Gul, S.A. Lindley, J. Yano, J.Z. Zhang, Tunable Photoluminescent Core/Shell Cu+-Doped ZnSe/ZnS Quantum Dots Codoped with Al³⁺, Ga³⁺, or In³⁺, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 10055-10066.
- [58] S. Gul, J.K. Cooper, C. Corrado, B. Vollbrecht, F. Bridges, J. Guo, J.Z. Zhang, Synthesis, Optical and Structural Properties, and Charge Carrier Dynamics of Cu-Doped ZnSe Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 20864-20875.
- [59] Y. Wu, S. Chen, Y. Weng, Y. Zhang, C. Wu, L. Sun, S. Zhang, Q. Yan, T. Guo, X. Zhou, Facile synthesis and color conversion of Cu-doped ZnSe quantum dots in an aqueous solution, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2019**, 30, 21406-21415.

- [60] J. Kim, H.S. Choi, A. Wedel, S.-Y. Yoon, J.-H. Jo, H.M. Kim, C.-J. Han, H.-J. Song, J.-M. Yi, J.-S. Jang, H. Zschiesche, B.-J. Lee, K. Park, H. Yang, Highly luminescent near-infrared Cu-doped InP quantum dots with a Zn-Cu-In-S/ZnS double shell scheme, *J. Mater. Chem. C*, **2021**, 9, 4330-4337.
- [61] F. Zu, F. Yan, Z. Bai, J. Xu, Y. Wang, Y. Huang, X. Zhou, The quenching of the fluorescence of carbon dots: A review on mechanisms and applications, *Microchim. Acta*, **2017**, 184, 1899-1914.
- [62] Z. Cai, B. Shi, L. Zhao, M. Ma, Ultrasensitive and rapid lead sensing in water based on environmental friendly and high luminescent L-glutathione-capped-ZnSe quantum dots, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2012**, 97, 909–914.
- [63] S. Bian, C. Shen, H. Hua, L. Zhou, H. Zhu, F. Xi, J. Liu, X. Dong, One-pot synthesis of sulfur-doped graphene quantum dots as a novel fluorescent probe for highly selective and sensitive detection of lead (II), *RSC Adv.* **2016**, 6, 69977–69983.
- [64] T. Gan, N. Zhao, G. Yin, M. Tu, J. Liu, W. Liu, Mercaptopropionic acid-capped Mn-doped ZnS quantum dots as a probe for selective room-temperature phosphorescence detection of Pb²⁺ in water, *New J. Chem.* **2017**, 41, 13425-13434.
- [65] M. Zulfajri, K-C. Liu, Y-H. Pu, A. Rasool, S. Dayalan, G.G. Huang, Utilization of Carbon Dots Derived from *Volvariella volvacea* Mushroom for a Highly Sensitive Detection of Fe³⁺ and Pb²⁺ Ions in Aqueous Solutions, *Chemosensors*, **2020**, 8, 47.
- [66] Q. Zhao, X. Rong, H. Ma, G. Tao, Dithizone functionalized CdSe/CdS quantum dots as turn-on fluorescent probe for ultrasensitive detection of lead ion, *J. Hazard. Mater.*, **2013**, 250–251, 45–52.
- [67] Z. Golsanamlou, J. Soleymani, S. Abbaspour, M. Siahi-Shadbad, E. Rahimpour, A. Jouyban, Sensing and bioimaging of lead ions in intracellular cancer cells and biomedical media using amine-functionalized silicon quantum dots fluorescent probe, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2021**, 256, 119747.
- [68] F. Zhang, Y. Liu, P. Ma, S. Tao, Y. Sun, X. Wang, D. Song, A Mn-doped ZnS quantum dots-based ratiometric fluorescence probe for lead ion detection and “off-on” strategy for methyl parathion detection, *Talanta*, **2019**, 204, 13–19.
- [69] P. Sharma, M.S. Mehata, Rapid sensing of lead metal ions in an aqueous medium by MoS₂ quantum dots fluorescence turn-off, *J. Mater. Res. Bull.*, **2020**, 131, 110978.
- [70] V. Sharma, M.S. Mehata, Synthesis of photoactivated highly fluorescent Mn²⁺-doped ZnSe quantum dots as effective lead sensor in drinking water, *J. Mater. Res. Bull.* **2021**, 134, 111121.

- [71] W. Li, X. Hu, Q. Li, Y. Shi, X. Zhai, Y. Xu, Z. Li, X. Huang, X. Wang, J. Shi, X. Zou, S. Kang, Copper nanoclusters @ nitrogen-doped carbon quantum dots-based ratiometric fluorescence probe for lead (II) ions detection in porphyrin, *Food Chem.* **2020**, 320, 126623.
- [72] C. Kaewprom, P. Sricharoen, N. Limchoowong, P. Nuengmatcha, S. Chanthai, Resonance light scattering sensor of the metal complex nanoparticles using diethyl dithiocarbamate doped graphene quantum dots for highly Pb(II)-sensitive detection in water sample, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2019**, 207, 79-87.
- [73] M. Li, X. Zhou, S. Guo, N. Wu, Detection of lead (II) with a “turn-on” fluorescent biosensor based on energy transfer from CdSe/ZnS quantum dots to graphene oxide, *Biosens. Bioelectron.* **2013**, 43, 69-74.
- [74] J. Chen, Y. Zhu, Y. Zhang, Glutathione-capped Mn-doped ZnS quantum dots as a room-temperature phosphorescence sensor for the detection of Pb²⁺ ions, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2016**, 164, 98–102.
- [75] X. Niu, Y. Zhong, R. Chen, F. Wang, Y. Liu, D. Luo, A “turn-on” fluorescence sensor for Pb²⁺ detection based on graphene quantum dots and gold nanoparticles, *Sens. Actuators B Chem.* **2018**, 255, 1577–1581.
- [76] M. Algarra, B.B. Campos, B. Alonso, M.S. Miranda, Á.M. Martínez, C.M. Casado, J.C.G. Esteves da Silva, Thiolated DAB dendrimers and CdSe quantum dots nanocomposites for Cd(II) or Pb(II) sensing, *Talanta*, **2012**, 88, 403– 407.
- [77] W. Zhong, C. Zhang, Q. Gao, H. Li, Highly sensitive detection of lead(II) ion using multicolor CdTe quantum dots, *Microchim. Acta*, **2012**, 176:101–107.
- [78] X. Wang and X. Guo, Ultrasensitive Pb²⁺ detection based on fluorescence resonance energy transfer (FRET) between quantum dots and gold nanoparticles, *J. Royal Society of Chemistry, Analyst*, **2009**, 134, 1348–1354.
- [79] W. Luan, H. Yang, Z. Wan, B. Yuan, X. Yu, S.T. Tu, Mercaptopropionic acid capped CdSe/ZnS quantum dots as fluorescence probe for lead (II), *J. Nanopart. Res.* **2012**, 14,762.
- [80] M. Li, X. Zhou, S. Guo, N. Wu, Detection of lead(II) with a “turn-on” fluorescent biosensor based on energy transfer from CdSe/ZnS quantum dots to graphene oxide, *Biosens. Bioelectron.* **2013**, 43, 69-74.
- [81] W. Zhang, X; Zhou, X. Zhong, One-Pot Noninjection Synthesis of Cu-Doped Zn_xCd_{1-x}S Nanocrystals with Emission Color Tunable over Entire Visible Spectrum, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 3579-3587.

- [82] W. Zhang, Q. Lou, W. Ji, J. Zhao, X. Zhong, Color-Tunable Highly Bright Photoluminescence of Cadmium-Free Cu-Doped Zn–In–S Nanocrystals and Electroluminescence, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 1204-1212.
- [83] C. Corrado, J.K. Cooper, M. Hawker, J. Hensel, G. Livingston, S. Gul, B. Vollbrecht, F. Bridges, J.Z. Zhang, Synthesis and Characterization of Organically Soluble Cu-Doped ZnS Nanocrystals with Br Co-activator, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 14559-14570.
- [84] H. Shindo, T.L. Brown, Infrared Spectra of Complexes of L-Cysteine and Related Compounds with Zinc(II), Cadmium(II), Mercury(II) and Lead(II), *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1904-1906.

Conclusion générale
&
Perspectives

Au cours de cette thèse, nous avons étudié la préparation ainsi que les propriétés de QDs dopés non toxiques et respectueux de l'environnement, qui sont susceptibles de constituer une alternative aux QDs binaires tels que CdSe ou CdS. Pour cela, des QDs ternaires $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ dopés ont été préparés en milieu aqueux via de nouvelles méthodes de synthèse pas trop nocives. L'évaluation de l'impact de la nature du dopant (Mn^{2+} ou Cu^{2+}) et d'un co-dopage (Cu^{2+} et Al^{3+}), ainsi que de sa localisation sur les propriétés optiques et structurales de ces QDs ont été réalisés. Un échange de ligand a également été effectué sur les QDs $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ dopés avec des ions Mn^{2+} , permettant leur utilisation dans des milieux hydrophobes. Enfin, les QDs cœur/coquille/coquille $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{ZnS}:\text{Cu}/\text{ZnS}$ ont été utilisés comme sondes photoluminescentes pour la détection d'ions Pb^{2+} dans différents milieux aqueux.

Dans la première partie de cette thèse, des QDs ternaires cœur $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}:\text{Mn}$ et cœur/coquille $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}:\text{Mn}/\text{ZnS}$ ont été préparés dans un milieu aqueux en utilisant le 2-MPA comme ligand. Les nanocristaux obtenus se caractérisent par une émission orange pure liée au dopant Mn. Les résultats MET et DRX ont montré que les QDs étaient de petite taille (respectivement 2,4 et 3,7 nm pour les QDs cœur et cœur/coquille) et présentent une structure cristalline cubique zinc blende. En augmentant la teneur en Mn jusqu'à 10%, une augmentation du rendement quantique de fluorescence jusqu'à 22% a été observé montrant la bonne incorporation du dopant dans la structure cristalline des QDs. Une amélioration de la valeur du rendement quantique, jusqu'à 41% après la croissance des coquilles ZnS à la surface des QDs $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}:\text{Mn}$, a également été observée grâce à l'élimination efficace des défauts de surface. Des mesures de photoluminescence résolue en temps ont montré que ces QDs présentaient de longs déclin de photoluminescence (681 μs pour la concentration de 10% en Mn^{2+}) par rapport aux QDs non dopés, confirmant que l'émission provient de la transition ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ du dopant Mn^{2+} . Les résultats RPE et XPS ont montré que les QDs ont été formés par un mécanisme de dopage pendant l'étape de croissance et que les ions Mn^{2+} sont situés à l'interface des QDs cœur/coquille $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}:\text{Mn}/\text{ZnS}$. Les QDs $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}:\text{Mn}$ et $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}:\text{Mn}/\text{ZnS}$ ont montré une excellente photostabilité sous irradiation UV. En plus, les QDs $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}:\text{Mn}/\text{ZnS}$ ont été facilement transférés en phase organique à l'aide du ligand hydrophobe octanethiol, sans altération de leurs propriétés optiques, démontrant leur stabilité. Cette étude montre que ces QDs ont un fort potentiel dans diverses applications telles que l'imagerie et l'optoélectronique.

Dans le deuxième chapitre, des QDs $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{ZnS}:\text{Cu}/\text{ZnS}/\text{ZnS}$, dans lesquels la première coquille est dopée avec des ions Cu^{2+} , ont été préparés en phase aqueuse via une méthode facile à mettre en œuvre et en utilisant le 3-MPA comme ligand. L'étude de l'influence de la position du dopant Cu sur les propriétés optiques de ces QDs a montré qu'un rendement quantique de

PL de 25 % pouvait être obtenu en introduisant le dopant dans la première coquille ZnS. La variation de la teneur en Cu de 1,25 à 7,5% induit à un déplacement de l'émission de PL du bleu-vert (480 nm) vers le vert (510 nm). Les résultats MET et DRX ont montré que ces QDs présentent un diamètre moyen de $2,1 \pm 0,3$ nm et une structure cristalline cubique zinc blende. De plus, ces QDs ont montré une bonne stabilité pendant des semaines en solution aqueuse ainsi qu'une excellente photostabilité sous irradiation continue d'une lampe Hg-Xe et en présence d'oxygène, indiquant leur potentiel élevé pour des applications telles que la détection ou la bio-imagerie.

Dans le troisième chapitre, des QDs co-dopées $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{ZnS}:\text{Cu}/\text{ZnS}:\text{Al}/\text{ZnS}/\text{ZnS}$ avec une coquille dopée avec Cu^{2+} et une deuxième coquille dopée avec Al^{3+} ont été préparés via une méthode similaire aux QDs précédemment décrits. L'effet de la variation de la teneur du co-dopant Al^{3+} a d'abord été étudié et un léger décalage continu vers le bleu de la longueur d'onde d'émission ainsi qu'une amélioration du rendement quantique (de 20 jusqu'à 36 %) ont été observés en augmentant la concentration en Al^{3+} de 5 à 20%. Les nanoparticules obtenues ont une structure cristalline zinc blende et sont de petite taille (entre 2,4 et 2,6 nm), ce qui montre que le co-dopage n'affecte pas la structure des QDs préparés. Des mesures de déclin de PL de ces QDs ont montrés que leurs durées de vie de PL augmentent de 0.39 à 0.42 en augmentant la teneur en Al^{3+} de 0 à 20%. Cette augmentation est probablement liée au piégeage efficace des électrons photogénérés, par les ions Al^{3+} avant recombinaison avec les trous existants dans le niveau T_2 de Cu^{2+} . Les QDs $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{ZnS}:\text{Cu}/\text{ZnS}:\text{Al}(20\%)/\text{ZnS}/\text{ZnS}$ sont également photostables. Les résultats obtenus montrent l'efficacité d'un co-dopage pour améliorer les propriétés optiques, ainsi que la durée de vie de PL des QDs dopés Cu.

Dans la dernière partie de ce travail, des QDs $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{ZnS}:\text{Cu}/\text{ZnS}$ ont été préparés en phase aqueuse en utilisant le 3-MPA comme ligand. Ces QDs présentaient une émission de PL pure et intense vers 500 nm liée au dopant Cu et un rendement quantique de 20%. Ces nanocristaux sont de très petite taille (1,7 nm) et ont une structure cristalline cubique. Ces QDs ont été utilisés comme sondes photoluminescentes pour la détection des ions Pb^{2+} dans différents types d'eau (ultra pure, minérale et de lac) et une extinction sélective de l'émission de PL en présence de ces ions a été observée. Dans les conditions optimales, la baisse de l'intensité de PL est quasi-linéaire avec l'augmentation de la concentration en Pb^{2+} et les limites de détection ont été estimées à 21, 76 et 28 nM respectivement dans l'eau ultrapure, l'eau minérale et l'eau de lac, indiquant que ces QDs sont des sondes d'intérêt pour la détection rapide, sensible et sélective des ions Pb^{2+} . Une faible interférence avec d'autres cations métalliques et d'autres biomolécules a été observée. En plus, un mécanisme dynamique

d'extinction de PL a été démontré sur la base des mesures d'absorption UV-visible et des durées de vie de PL.

Parmi les perspectives envisagées pour ce travail, nous pouvons citer :

- Étude de l'effet de la modification de la composition des QDs cœur en variant le type de chalcogénures (ZnSTe ou ZnSeTe) et impact sur leurs propriétés optiques et structurales,
- Réaliser le dopage des QDs ZnSeS avec d'autres ions métalliques tels que Co^{2+} ou Ni^{2+} dans le but de les doter de propriétés magnétiques et permettre leur utilisation comme sondes bimodales pour des applications en bioimagerie,
- Approfondir l'étude sur les QDs co-dopés Cu/Al en faisant varier la localisation du co-dopant Al^{3+} dans les différentes coquilles entourant le cœur ZnSeS et faire varier la composition des dopants comme (Mn/Al ou Cu/Mn) dans le but de couvrir une large gamme spectrale dans le visible,
- Évaluer la toxicité des QDs ZnSeS/ZnS dopés ou co-dopés afin de les intégrer dans des applications biologiques.

Annexe :

Techniques de caractérisation

Les techniques de caractérisation structurales et optiques utilisées pour la caractérisation des QDs synthétisés au cours de cette thèse sont les suivantes :

- **La microscopie électronique à transmission et de haute résolution (MET et HR-MET)**

La microscopie électronique à transmission 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 QDs et d'enregistrer des diagrammes de diffraction des électrons.

Les mesures de microscopie électronique à transmission (MET) et de haute résolution (HR-MET) ont été effectuées à l'aide d'un instrument Philips CM200 muni d'une cathode LaB6 fonctionnant à 200 kV. Une goutte d'une solution de QDs dispersés dans l'eau, est déposée sur une grille de cuivre supportée par un film de carbone. Un faisceau d'électrons de forte énergie (10 à 100 keV) est envoyé pour traverser cette goutte, conduisant à l'obtention sur le film photographique d'une image ou d'un diagramme de diffraction électronique des particules.

À haute résolution (HR-TEM), cette technique permet d'identifier le type de réseau cristallin d'une nanoparticule, les défauts d'empilement ainsi que le changement de phase à l'échelle de la maille cristalline.

- **La diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction de rayon X (DRX) est une technique qui permet d'identifier la structure cristalline des QDs en poudre et elle est utilisée principalement pour l'identification des phases existante dans un matériau. La DRX permet également d'avoir des informations sur les paramètres de maille, la taille des cristallites et de déterminer les positions des atomes qui constituent le matériau.

Les diagrammes de DRX dans cette thèse, ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro MPD en utilisant un rayonnement Cu K α ($\lambda = 0,15418$ nm). Les échantillons ont été placés sur un support d'échantillon en silicium et les mesures ont été enregistrés à température ambiante. Les diffractogrammes obtenus ont été analysés en utilisant le logiciel TOPAS (Bruker AXS, version 4-2).

- **La spectroscopie des photoélectrons X (XPS)**

La spectroscopie de photoélectron X est une technique d'analyse de surfaces basée sur l'effet photoélectrique qui permet de déterminer la composition atomique des QDs.

Les analyses XPS des différents QDs ont été effectuées avec 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 α (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° (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.

- **Résonance paramagnétique électronique (RPE)**

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est une spectroscopie permettant d'étudier les systèmes magnétiques. Elle est basée sur l'interaction entre les moments magnétiques qui sont associés aux électrons présents dans la matière et une onde électromagnétique. Cette technique consiste à placer un composé de spin non nul dans un champ magnétique externe, puis mesurer les fréquences de transition entre les niveaux éclatés.

Les spectres de résonance paramagnétique électronique (RPE) présentés dans cette thèse, ont été enregistrés dans de conditions de non saturation avec un spectromètre Bruker ELEXSYS 500 équipé d'un cryostat Oxford à flux continu d'hélium liquide et d'un système de contrôle de la température. Les conditions typiques de mesure étaient : $T = 20$ K, modulation d'amplitude 5 G, $\nu = 9.402$ GHz, et une puissance microonde = 0.63 mW.

- **Diffusion dynamique de la lumière (DLS)**

La diffusion dynamique de la lumière DLS (Dynamic Light Scattering en anglais) permet de déterminer 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.

Les différentes mesures ont été déterminées à l'aide d'un Zetasizer Nano ZS (faisceau laser vert 532 nm) (Malvern Panalytical, UK), en utilisant une cuvette DTS1070.

- **Les analyses thermodynamiques (ATG)**

Les analyses thermodynamiques (ATG) est une technique d'analyse quantitative qui permet d'enregistrer la perte de masse, sous atmosphère contrôlée, d'un échantillon soumis à une programmation de température.

Les mesures ATG de la poudre de différents QDs ont été réalisés sous atmosphère d'air, pour une température variant d'une température ambiante jusqu'à 800°C en chauffant avec un pas de 10 °C/min en utilisant un équipement TGA/DSC1 STAR (MettlerToledo).

- **Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR : Fourier Transformation Infra-Red spectroscopy en anglais) est une méthode d'analyse vibrationnelle de la matière permettant l'identification des fonctions chimiques présentes à la surface des QDs.

Les mesures FT-IR dans cette thèse, ont été réalisées avec un spectromètre Bruker ALPHA.

- **Spectroscopie UV-Visible**

La spectroscopie UV-visible est une méthode d'analyse qui permet principalement de mesurer l'absorbance (appelée aussi densité optique D.O.) d'une substance chimique donnée en solution à l'aide d'un spectrophotomètre.

Les spectres d'absorption UV-Visible des différentes solutions de QDs ont été mesurés avec un spectrophotomètre UV-visible Thermo Scientific Evolution 220.

- **Spectroscopie de photoluminescence (PL)**

La spectroscopie de photoluminescence est une technique de caractérisation optique permettant de caractériser les propriétés luminescentes des matériaux.

Les spectres d'émission de photoluminescence (PL) dans cette thèse ont été enregistrés par un spectrofluorimètre Horiba Fluoromax-4 Jobin Yvon équipé d'une lampe Xénon de 450 W.

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

- **Photoluminescence résolue en temps (PLRT)**

Cette technique consiste à suivre le déclin de la PL au cours du temps après un pulse d'excitation laser. Les mesures effectuées permettent de déterminer la durée de vie moyenne de l'état excité, mais donnent également des informations sur l'environnement des QDs dans l'état excité et sur les processus de relaxation radiatif et non radiatif. Pour les mesures de photoluminescence résolue en temps (PLRT), la solution de QDs a été irradiée par un laser YAG (grenat d'yttrium et d'aluminium):Nd (355 nm) de fréquence triplée. La fréquence, l'énergie et la durée des impulsions laser étaient généralement égales à 10 Hz, 50 μ J and 10 ns, respectivement. Le signal PL a été analysé par un monochromateur équipé d'un réseau de 600 sillons/mm et par un tube photomultiplicateur refroidi à 190 K. Le temps de montée du détecteur est égal à environ 3 ns.

Liste des figures

Chapitre 1

Figure I.1: Représentation schématique d'un NC recouvert d'une couche de ligand.

Figure I.2: Représentation schématique du gap dans les différents matériaux (métal, isolant et semiconducteur).

Figure I.3: Représentation schématique du passage de l'état massif à l'état de QD.

Figure I.4: Description schématique de l'effet de confinement des porteurs de charge, sur la densité d'état et la structure électronique des bandes dans une boîte quantique.

Figure I.5: Représente schématique des trois régimes de confinement d'un nanocristal.

Figure I.6: Représentation schématique de l'évolution de l'énergie de gap (E_g) entre le solide massif et des QDs de différentes tailles.

Figure I.7: (a) Nanoparticules de InP de différentes tailles, (b) les spectres d'absorption UV-visible et (c) les spectres d'émission de fluorescence associés.

Figure I.8: Représentation schématique du phénomène de la photoluminescence.

Figure I.9: Le décalage de Stokes.

Figure I.10: Représentation schématique, (a) d'une structure zinc blende et (b) d'une structure wurtzite.

Figure I.11 : (a) Montage typique de la synthèse des QDs colloïdaux, (b) Représentation schématique des différentes étapes de la synthèse des QDs : l'étape de nucléation homogène par injection rapide des monomères est suivie de la croissance puis du mûrissement d'Ostwald qui entraîne une augmentation de la dispersion en taille des particules.

Figure I.12 : Représentation schématique de la stabilisation électrostatique des QDs.

Figure I.13 : Représentation schématique de la position des gaps des différents structures cœur/coquille (type I, type II et type I inverse).

Figure I.14 : Représentation schématique d'un transfert de phase dans un milieu organique.

Figure I.15 : Représentation schématique des méthodes de dopage, (a) pendant la nucléation et (b) pendant la croissance des QDs.

Figure I.16 : Représentation schématique de l'émission de fluorescence des QDs dopés avec les ions Mn^{2+} .

Figure I.17 : Représentation schématique de l'émission de PL des QDs dopés avec les ions Cu^{2+} .

Figure I.18 : Schéma des voies de relaxation possibles pour les nanocristaux ternaires et quaternaires. L'émission de bord de bande (PL1) n'est généralement pas observée en raison de

la relaxation rapide des porteurs excités vers les défauts de surface ou les défauts internes, y compris les recombinaisons DAPs, à partir desquels différents chemins de désexcitation sont possibles (PL2, PL3).

Chapitre 2

Scheme II.1. Schematic illustration for the aqueous-phase synthesis of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs.

Figure II.1. (a) UV-visible absorbance and (b) PL emission spectra of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs using NAC, GSH, 3-MPA or 2-MPA as capping ligand.

Figure II.2. UV-visible absorbance and PL emission spectra of 3-MPA-capped ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs.

Figure II.3. FT-IR spectra of 2-MPA, of the Mn-Zn-2-MPA complex and of 2-MPA capped Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5} and Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs.

Figure II.4. Structures of the complexes formed between 2-MPA, Zn(NO₃)₂ and Mn(OAc)₂.

Figure II.5. (a) UV-visible absorption and (b) PL emission spectra of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs when varying the pH of the reaction medium.

Figure II.6. XRD patterns of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs when varying the pH of the reaction medium.

Figure II.7. Temporal evolution of (a) UV-visible and (b) PL emission spectra of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs during the synthesis at 100°C.

Figure II.8. (a) PL emission spectra of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs when varying the Mn²⁺ dopant percentage (reactions were conducted at pH 7 and the heating time was fixed at 7 h), (b) PL decay curves of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs when varying the Mn²⁺ loading. Spectra were recorded at the maximum emission wavelength and an excitation of 355 nm was used.

Figure II.9. Temporal evolution of (a) UV-visible and (b) PL emission spectra of Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs during the shell growth and (c) PL decay curves of Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5} and Mn(10):ZnSe_(1-x)S_x/ZnS QDs. Spectra were recorded at the maximum emission wavelength and an excitation wavelength of 355 nm was used. The inset of (b) is a digital picture taken under UV light illumination of Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs during the deposition of the ZnS shell.

Figure II.10. EPR spectra recorded at 20 K of ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs loaded with 1.25, 2.5, 5 or 10% Mn²⁺ and of core/shell Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs.

Figure II.11. XRD patterns of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs when varying the Mn²⁺ dopant percentage and of core/shell Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs.

Figure II.12. TEM and HR-TEM images of (a,c) core Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5} and of (b,e) core/shell Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs. The insets of (a) and (b) are the size distribution histograms and (d,f) are the SAED patterns.

Figure II.13. (a) Overview spectrum and high-resolution XPS spectra of (b) Zn 2p, (c) Se 3d, (d) S 2p, and (e) Mn 2p for Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs.

Figure II.14. (a) Overview spectrum and high-resolution XPS spectra of (b) Zn 2p, (c) Se 3d, (d) S 2p and (e) Mn 2p for Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs.

Figure II.15. High-resolution XPS spectra of Mn 2p for Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5} and Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs.

Figure II.16. PL intensity of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS@2-MPA QDs versus pH.

Figure II.17. Time evolution of UV-visible and PL emission spectra of (a,b) Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs and of (c,d) Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs, during the irradiation with a Hg/Xe lamp (intensity 50 mW/cm²). (e) The comparison of the time evolution of PL emission during the irradiation between Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs and Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs.

Figure II.18. (a) Hydrodynamic diameter and (b) Zeta potential of Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS@2-MPA QDs.

Figure II.19. (a,b) UV-visible absorption spectra and (c) intensity of PL emission spectra during the storage of Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS@2-MPA QDs in the dark or under room light (temperature of ca. 20°C).

Figure II.20. (a) Chemical structures of GSH, NAC and DMAT and (b) PL emission spectra of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs after treatment with GSH, NAC or DMAT.

Figure II.21. FT-IR spectra of 2-MPA, 2-MPA/GSH, 2-MPA/NAC and 2-MPA/DMAT-capped Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs.

Figure II.22. TGA traces of 2-MPA and 2-MPA/GSH-capped Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs.

Figure II.23. Electrophoretic mobility of 2-MPA, DMAT, NAC and GSH-capped Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs on a cellulose acetate sheet.

Figure II.24. (a) Digital photograph taken under UV light illumination of Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs in a biphasic water/toluene mixture before and after the ligand exchange and (b) UV-visible absorption and PL emission spectra of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS core/shell QDs before (red line) and after (black line) phase transfer using octanethiol.

Figure II.25. FT-IR spectra of Mn(10):ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs before and after ligand exchange with octanethiol.

Figure II. S1. Measured (blue line) and calculated (red line) XRD patterns of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs. The grey line corresponds to the difference between measured and calculated XRD patterns.

Figure II. S2. Measured (blue line) and calculated (red line) XRD patterns of core/shell Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS QDs. The grey line corresponds to the difference between measured and calculated XRD patterns.

Chapitre 3

Scheme III.1. Schematic representation of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs synthesis.

Figure III.1. (a) UV-visible absorption and (b) PL emission spectra of ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs when varying the Se/S molar ratio. The inset of (b) is a photograph taken under UV illumination of aqueous dispersions of the dots.

Figure III.3. (a) UV-visible absorption and (b) PL emission spectra of ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs when varying the pH of the reaction. Reactions were conducted for 4 h using a Se/S ratio of 50/50.

Figure III.4. (a) UV-visible absorption and (b) PL emission spectra when varying the location of the Cu dopant in the dots.

Figure III.5. (a) UV-visible absorption and (b) PL emission spectra of ZnSe_{0.5}S_{0.5}, Cu(2.5):ZnSe_{0.5}S_{0.5}, ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu(2.5):ZnS and ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu(2.5):ZnS/ZnS QDs.

Figure III.6. (a) UV-visible absorption and (b) PL emission spectra of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs when varying the dopant concentration from 1.25 to 7.5 mol%. The inset of (b) is a photograph taken under UV illumination of aqueous dispersions of the dots. (c) Schematic representation of PL emission mechanisms of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS and ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS QDs and of the shift from blue-green to green emission when increasing the Cu loading.

Figure III.7. PL decay curves of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS (2ML) QDs when varying the Cu dopant concentration. PL decay curves were measured at the maximum of the PL emission signals.

Figure III.8. (a) HR-TEM image of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu(2.5):ZnS/ZnS QDs and (b) the particle size distribution of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu(2.5):ZnS/ZnS (2ML) QDs determined by TEM.

Figure III.9. XRD patterns of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS/ZnS and ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs.

Figure III.10. (a) XPS overview spectrum of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu(2.5):ZnS/ZnS QDs and HR XPS spectra of (b) Zn 2p, (c) S 2p, (d) Se 3d, (e) Cu 2p, (f) C 1s and (g) O 1s.

Figure III.11. EPR spectra of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu(5 and 7.5):ZnS/ZnS QDs recorded at room temperature.

Figure III.12. TGA curves of undoped and ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs.

Figure III.13. FT-IR spectra of 3-MPA and of undoped and ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs.

Figure III.14. (a) DLS hydrodynamic diameter and (b) Zeta potential of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs.

Figure III.15. Photostability $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}(2.5):\text{ZnS}$, $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}(2.5):\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs and of fluorescein under the continuous irradiation of a Hg-Xe lamp (intensity of $50 \text{ mW}/\text{cm}^2$).

Figure III.16. Evolution of UV-visible absorption spectra of (a) $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}(2.5):\text{ZnS}$, (b-c) of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}(2.5):\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs and of (d) fluorescein during the continuous irradiation of a Hg/Xe lamp.

Figure III.17. Evolution of PL emission spectra of (a) $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}(2.5):\text{ZnS}$, (b-c) of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}(2.5):\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs and of (d) fluorescein during the continuous irradiation of a Hg/Xe lamp.

Chapitre 4

Scheme IV.1. Schematic representation of the synthesis steps of the core/(co-doped) shell $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}@3\text{-MPA}$ QDs.

Scheme IV.2. Schematic illustration for the aqueous-phase synthesis of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs.

Figure IV.1. (a) UV-Visible absorption and PL emission spectra of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ core/(co-doped) shell QDs; (b) PL decay curves of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs when varying the Al^{3+} loading (spectra were recorded at the maximum emission wavelength and an excitation of 355 nm was used); (c) a digital photograph taken under UV illumination of aqueous dispersions of the dots.

Figure IV.2. FT-IR spectra of 3-MPA and of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs at different concentration of Al.

Figure IV.3. XRD patterns of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs when varying the Al co-dopant concentration.

Figure IV.4. HR-TEM image of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ when varying the Al concentration : (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% and (d) 20%; the up-left insets are the SAED patterns and the down-right insets are the particle size distributions.

Figure IV.5. (a) Overview spectrum and high-resolution XPS spectra of (b) Zn 2p, (c) Se 3d, (d) S 2p, and (e) Cu 2p for $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al} (20\%):\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs.

Figure IV.6. High-resolution XPS spectra of Al 2p for the Al^3 concentration of (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% and (d) 20%.

Figure IV.7. EDX analyses of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs when varying the Al^{3+} concentration, (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% and (d) 20%.

Figure IV.8. Evolution of UV-visible absorption and PL emission spectra, (a-b) of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Al}(20\%):\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs, (c-d) of fluorescein during the continuous

irradiation of a Hg/Xe lamp (intensity of 50 mW/cm²) and (e) the comparison of the time evolution of PL intensity between QDs and fluorescein during the irradiation.

Figure IV.9: DLS hydrodynamic diameter of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/Al:ZnS/ZnS QDs when varying the Al³⁺ concentration, (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% and (d) 20%. Measured values (average ± s.d.) are from N=3 measurements.

Figure IV.10: DLS Zeta potential of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/Al:ZnS/ZnS QDs when varying the Al³⁺ concentration, (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% and (d) 20%. Measured values (average ± s.d.) are from N=3 measurements.

Figure IV.11: TGA curves of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/Al:ZnS/ZnS QDs when varying the Al³⁺ concentration from 5 to 20%.

Chapitre 5

Scheme V.1. Schematic representation of the synthesis of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs.

Figure V.1. (a) UV-visible absorption spectra and (b) PL emission spectra of the ZnSe_{0.5}S_{0.5}, ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS and ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs ($\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm). The inset of (b) is a digital photograph taken under UV light illumination of ZnSe_{0.5}S_{0.5} and ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs. (c) UV-visible absorption and (d) PL emission spectra of ZnSe_{0.5}S_{0.5}, ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS and ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS/ZnS not doped QDs and (e) PL emission mechanism.

Figure V.2. (a) UV-visible absorption and (b) PL emission spectra of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs and (c) the comparison of photostability between ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs and fluorescein during the continuous irradiation with a Hg-Xe lamp (intensity of 50 mW/cm²).

Figure V.3. HR-TEM image of (a) ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS and (b) ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs, (c) the size distribution of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs determined by TEM.

Figure V.4. XRD patterns of undoped and Cu-doped ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS/ZnS QDs.

Figure V.5. Measured (blue line) and calculated (red line) XRD patterns of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs. The grey line corresponds to the difference between measured and calculated XRD pattern.

Figure V.6. (a) Hydrodynamic diameter and (b) Zeta potential of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs.

Figure V.7. FT-IR spectra of 3-MPA and of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS/ZnS and ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS QDs.

Figure V.8. (a) Overview XPS spectrum of ZnSe_{0.5}S_{0.5}Cu:ZnS/ZnS QDs and high resolution XPS spectra of (a) Zn 2p_{3/2}, (b) Se 3d, (c) S 2p and (d) Cu 2p_{3/2}.

Figure V.9. Influence of the QD structure on the PL quenching by Pb^{2+} ions. Experiments were conducted by adding 70 μL of the Pb^{2+} stock solution to 2 mL of QDs at a concentration of 0.2 mg/mL.

Figure V.10. Influence of the pH on the PL quenching of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs by Pb^{2+} ions. Experiments were conducted by adding 70 μL of the Pb^{2+} stock solution to 2 mL of QDs at a concentration of 0.2 mg/mL.

Figure V.11. Influence of the incubation time on the PL quenching of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs by Pb^{2+} ions. Experiments were conducted by adding 70 μL of the Pb^{2+} stock solution to 2 mL of QDs at a concentration of 0.2 mg/mL.

Figure V.12. (a) PL emission spectra of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs dispersed in water upon addition of various concentrations of Pb^{2+} , (b) the linear correlation of I_0/I vs the concentration of Pb^{2+} in the range 0.04-6 μM .

Figure V.13. (a) Sensitivity of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs towards various metal cations, (b) photograph taken under UV light illumination of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs dispersion after addition of the metal cations.

Figure V.14. Selectivity of the $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs for the detection of Pb^{2+} in the presence of (a) various metal cations (all cations were used at a 10 μM concentration) and (b) in 0.1 M BBS, in the presence of aminoacids used a concentration of 1 mM and various biological relevant molecules (urea and glucose at a concentration of 1 mM, cholesterol at 0.05 mg/L and albumin at 0.85 mg/mL).

Figure V.15. PL emission spectra of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs dispersed in (a) mineral water and (b) lake water upon addition of various concentrations of Pb^{2+} , (c) and (d) are the corresponding linear correlations of I_0/I vs the concentration of Pb^{2+} in the range 0.04-6 and 0.04-1 μM , respectively.

Figure V.16. UV-visible absorption of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs upon increasing the concentration of Pb^{2+} from 0 to 20 μM .

Figure V.17. (a) Effect of the Pb^{2+} concentration on the PL lifetime of $\text{ZnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs. (b) Stern-Volmer plot of the PL lifetime vs the Pb^{2+} concentration.

Figure V.18. Evolution of time constants τ_1 , τ_2 , τ_3 and τ_{av} when increasing the concentration of Pb^{2+} from 0 to 20 μM .

Figure V.19. UV-visible absorption spectrum of the Pb^{2+} -3-MPA complex.

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau I.1 : Caractéristiques de quelques nanocristaux semiconducteurs du groupe II-VI.

Chapitre 2

Table II.1. Time constant τ_1 and τ_2 and the contributions of decays A_1 and A_2 of Mn:ZnSe_{0.5}S_{0.5} QDs when varying the dopant percentage from 1.25 to 10%.

Table II.2. Time constants τ_1 and τ_2 and the contributions of decays A_1 and A_2 of the 10% Mn-doped ZnSe_{0.5}S_{0.5} cores and the 10% Mn-doped ZnSe_{0.5}S_{0.5}/ZnS core/shell QDs.

Chapitre 3

Table III.1. PL decay lifetimes of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/ZnS when varying the Cu loading from 0 to 7.5%.

Chapitre 4

Tableau IV.1. Time constant (τ_1 , τ_2 and τ_3), the contributions of decays (A_1 , A_2 and A_3) and the The average lifetime τ_{av} of ZnSe_{0.5}S_{0.5}/Cu:ZnS/Al:ZnS/ZnS QDs when varying the Al³⁺ loading from 0 to 20%.

Chapitre 5

Table V.1. Comparison of linear range and detection limit of several selected fluorometric methods for determination of Pb (II).

Table V.2. Fluorescence decay parameters as a function of the Pb²⁺ concentration.