HAL
open science

Synthèse et caractérisation de nanocristaux colloïdaux de semiconducteurs II-VI à structure coeur/coque. Contrôle de la cristallinité et des propriétés d'émission.

Benoit Mahler

To cite this version:

Benoit Mahler. Synthèse et caractérisation de nanocristaux colloïdaux de semiconducteurs II-VI à structure coeur/coque. Contrôle de la cristallinité et des propriétés d'émission.. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009. Français. NNT : . pastel-00534683

HAL Id: pastel-00534683

https://pastel.hal.science/pastel-00534683

Submitted on 10 Nov 2010

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.

THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Physico-Chimie des Matériaux (ED 397)

Présentée par

M. MAHLER Benoît

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Synthèse et caractérisation de nanocristaux colloïdaux de semiconducteurs II-VI à structure cœur/coque. Contrôle de la cristallinité et des propriétés d'émission.

Soutenue le 19 novembre 2009,

devant le jury composé de :

Mme. ALEXANDROU Antigoni et M. MEZAILLES Nicolas, Rapporteurs.

M.GUYOT-SIONNEST Philippe, M. HERMIER Jean-Pierre, M. ORRIT Michel, M. SANCHEZ Clément, M. WEISBUCH Claude, Examinateurs.

M. DUBERTRET Benoît, Directeur de thèse.

Université Pierre & Marie Curie - Paris 6
Bureau d'accueil, inscription des doctorants et base de données
Esc G, 2ème étage
15 rue de l'école de médecine
75270-PARIS CEDEX 06

Tél. Secrétariat : 01 42 34 68 35
Fax : 01 42 34 68 40
Tél. pour les étudiants de A à EL : 01 42 34 69 54
Tél. pour les étudiants de EM à MON : 01 42 34 68 41
Tél. pour les étudiants de MOO à Z : 01 42 34 68 51
E-mail : scolarite.doctorat@upmc.fr

Remerciements :

Je remercie tout d'abord mes rapporteurs : Antigoni Alexandrou et Nicolas Mezailles , qui ont bien voulu lire ce manuscrit en un temps record (et en corriger les fautes d'orthographe encore trop nombreuses...). Je les remercie également pour les remarques et corrections dont ils m'ont fait part et qui ont permis d'améliorer la qualité de ce manuscrit. Merci également au président du jury , Claude Weisbuch, d'avoir accepté cette tache laborieuse. Merci enfin aux membres du jury : Philippe Guyot-Sionnest, Michel Orrit et Clement Sanchez pour les échanges stimulant que nous avons eu et pour tous les kilomètres parcourus pour assister à cette soutenance.

Je tiens particulièrement à remercier Benoit Dubertret, mon directeur de thèse. Si ces trois années de thèse au LPEM se sont particulièrement bien déroulées, c'est en grande partie grâce à lui. Merci Benoit pour ton enthousiasme, en particulier vis à vis des résultats que je t'exposais. Merci pour la confiance que tu m'a accordée, tout en me poussant au fond de mes retranchements pour que je justifie mes raisonnements. J'ai apprécié infiniment l'autonomie dont j'ai joui ces quelques années et qui m'a permis d'explorer toutes les voies qui me paraissaient intéressantes, et ce même si elle m'éloignaient apparemment de mon objectif initial. Merci enfin pour les moyens dont j'ai disposé, tu as toujours su trouver le bon interlocuteur pour m'aider à résoudre mes problèmes, qu'ils soient théoriques ou expérimentaux.

Ces trois années ont étés riches à de nombreux égards : riches en rencontres, riches en enseignements, riches en découvertes... Il me semble nécessaire d'écrire quelques lignes afin d'exprimer ma gratitude à tous ceux qui m'ont accompagné. J'espère n'oublier personne !

Ma première rencontre avec le monde des nanocristaux semiconducteurs fluorescents remonte a l'année 2005. J'effectuai un projet encadré par François Drillat et Benoît Dubertret sur la synthèse organo-métallique des nanocristaux coeur/coque CdSe/ZnSe/ZnS. C'est ainsi François qui me fit découvrir les merveilleuses couleurs de ces objets et qui m'initia aux synthèses en atmosphère contrôlée ainsi qu'aux manipulations en boîte à gants. Je tiens à le remercier pour m'avoir, le premier, ouvert cette porte vers un domaine qui me passionne depuis plus de quatre ans maintenant.

La fluorescence de ces objets me fascinait, et le fait de pouvoir observer directement la croissance de nanoparticules simplement en regardant un changement de couleur me plaisait particulièrement. Je suis donc revenu l'année suivante pour mon stage de Master II. J'ai alors été chaleureusement accueilli par les premiers membres de la sémillante "dub-team". J'ai été rapidement intégré au "bureau du fond" repaire de thésards opticiens en perdition grâce à l'aide précieuse de Frédéric Chasles et Pedro Santos qui m'ont rapidement fait découvrir les us et coutumes du laboratoire ainsi que les traditionnelles "réunions" du vendredi soir. J'ai pu ainsi, chimiste perdu au milieu d'un laboratoire d'optique, tisser des liens avec cette espèce étrange qui manipule des photons plutôt que des molécules. J'y ai ainsi côtoyé François Ramaz, Gilles Tessier, Samuel Gresillon puis plus tard Sylvain Gigan, je les remercie pour leur bonne humeur communicative, leur participation régulière aux réunions du vendredi ainsi que leur patience : pour m'expliquer le fonctionnement des lasers à colorant (François), me prêter un titane saphir pour essayer de voir la fluorescence à deux photons sur les dots (Samuel) ou la construction d'un laser aléatoire alors que je devais rédiger ce manuscrit... (Sylvain).

Une grande découverte de cette thèse restera pour moi qu'une équipe peut être comme une seconde famille. J'ai été accueilli dès mon arrivée par le sourire enjôleur d'Alexandra Fragola

(dit “princesse”) qui, sous ses airs charmants nous fait tous marcher à la baguette. Je la remercie mille fois pour sa présence au sein de l'équipe, les pauses granny et les crêperies...Son enjouement est contrasté par la présence bourrue de Nicolas Lequeux, toujours prêt à aider (en grommelant) les pauvres thésard que nous sommes confrontés à des problèmes insolubles de cristallinité. Sous ses airs râleurs (de George Clooney diront certains) se cache pourtant un coeur d'or. L'ensemble de nos problèmes techniques ont toujours étés résolus par le “Mac Gyver “ du Labo : Mohamed Hanafi (capable de réparer un compresseur de boite à gants aussi bien qu'une HPLC, il sait tout faire...). Ses capacités bricolesques couplées à son sens de la communication (il connaît tout le monde à PC...) en font LA personne à voir quand on a un problème à résoudre. Il est également devenu un ami avec qui j'espère prendre encore de nombreuses pauses à 17h15 !... L'équipe permanente fut rapidement complétée par Thomas Pons, qui devint presque immédiatement mon interlocuteur scientifique privilégié, et le compagnon traditionnel des manips du vendredi dont la constante est “ça va sûrement foirer mais ça à l'air marrant à faire”. L'équipe “chimique” est accompagnée par la partie optique et microscopie, incarnée par Vincent Loriette et Edouardo Sepulveda avec qui j'ai collaboré efficacement lors des pots en tout genre animant la vie au Labo. Je tiens également à remercier les “post-docs” : Claudine Allen, québécoise exilée à Paris, spécialiste ès physique des quantum-dots épitaxiés et qui nous a fait découvrir quelques spécialités de sa contrée d'origine : sortilège et têtes à claques ; ainsi qu'Olivier Carion notre biochimiste chti, spécialiste ès bières et tartes au maroille qui m'a initié (à mon corps défendant) à la biochimie en consommant à une vitesse prodigieuse les échantillons que je lui fournissait pour ses couplages en tous genres tout en exigeant toujours plus de stabilité. Notre collaboration aura été particulièrement fructueuse mais le voilà parti prendre des coups de soleil sous le ciel bleu de la provence. Toutes ces figures parentales étaient donc complétés par la marmaille, les thésards ! J'ai ainsi herité de frères : Francois Drillat, Frederic Chasles, Pedro Felipe Gardeazabal Rodriguez (ouf !) ainsi que de soeurs : Sandrine Ithurria, Helena Moreira et Eleonora Muro. J'ai passé grâce à eux quelques années formidables et je les remercie tous.

Mon travail de thèse a majoritairement consisté en la synthèse de nanoparticules. Un libre accès au microscope électronique de l'école était un atout considérable. Je me dois donc de remercier toute l'équipe du microscope électronique : Jean-Yves Laval, Patrick Bassoul et en particulier Xiangzhen Xu pour m'avoir formé à l'utilisation de ce merveilleux instrument.

J'ai assez rapidement découvert qu'en thèse, on peut aussi passer ses week-end au labo (à la grande satisfaction de Benoit). Ceux-ci étaient généralement animés par la présence récurrente de Mickael Atlan au franc parler légendaire et à l'aide inestimable pour la rédaction de mes premiers abstracts (en anglais) de conférence, ainsi que par Yannick De Wilde, qui a été l'oreille attentive de mon doctorat, écoutant sans broncher (parfois au prix d'une cigarette) mes problèmes existentiels de jeune thésard. Par sa présence, sa jovialité et ses bons conseils, il a été un élément essentiel de mon épanouissement en thèse, je l'en remercie profondément.

Bien que l'immense majorité de mon travail se soit déroulé dans les locaux du LPEM à l'ESPCI, je me déplaçais de temps en temps dans la campagne de Palaiseau pour rejoindre mon employeur, Genewave, installé sur le campus de l'X. Je leur dois une infinie reconnaissance, pour m'avoir financé, certes, mais surtout pour m'avoir accordé une grande autonomie et la possibilité de développer sans contraintes mes nanomatériaux fluorescents. Merci en particulier à Claude Weisbuch, directeur scientifique et fondateur de Genewave de m'avoir accordé sa confiance. Je dois également remercier Lucio Martinelli, mon encadrant scientifique, toujours débordé mais trouvant tout de même le temps de discuter avec moi, ainsi que Nicolas Pelletier le chef du projet auquel nous participions pour son inamovible enthousiasme. Merci enfin aux thésards et employés avec qui j'ai interagi et qui m'ont appris les secrets des dépôts sol-gels et des architectures guides d'ondes : Gabriel Sagarzazu, Mélanie Bedu ainsi que Nguyen Ha.

Le travail effectué durant ce doctorat n'a pu aboutir qu'avec l'aide de collaborateurs d'exception, qui m'ont grandement aidé à comprendre et explorer ce monde fascinant des nanocristaux semiconducteurs. Je souhaite tout d'abord remercier Philippe Guyot Sionnest, dont la présence quelques mois au laboratoire à été extrêmement enrichissante. tant sur le plan théorique

que sur les astuces de manips. L'ensemble du travail sur le clignotement a été réalisé en étroite collaboration avec Jean-Pierre Hermier et Piernicola Spinicelli, dont je salue en particulier la patience, pour avoir regardé des jours entiers, nanocristal après nanocristal, les objets que je synthétisais. Enfin, les nombreuses rencontres avec Nicolas Mezailles du DCPH, nous ont permis de comprendre un peu plus en détail les mécanismes réactionnels gouvernant la croissance des nanocristaux.

J'oublie de remercier tous ceux qui m'ont supporté toutes ces années et qui écoutaient -avec parfois un peu de lassitude- mes histoires de coeurs-coques et de vie au labo : merci à mon frère Nicolas (et pour la relecture du manuscrit aussi), à Cantou, à Chmat, à Benoît S ainsi qu'a Fred. Merci surtout à Bruno, pour m'avoir donné le goût des sciences et des expériences et merci à Jacqueline pour m'avoir toujours dit de faire ce que je voulais.

Il me reste enfin à remercier la structure d'accueil et ses directions successives : Claude Boccara pour le Laboratoire d'Optique Physique, Danièle Fournier puis Jérôme Lesueur pour le Laboratoire Photons Et Matière (aujourd'hui le Laboratoire de Physique et d'Etude des Matériaux, anciennement Laboratoire de Spectroscopie en Lumière Polarisée). La vie au laboratoire et en particulier ses meandres administratives est rendue infiniement plus facile par nos gestionnaires d'exception : Marie-Claude Theme et Carole Grangier ainsi que par notre secrétaire préférée : Sophie Demonchaux. Merci encore !

Introduction

Contexte.

Réduire un matériau à des dimensions nanométriques induit l'émergence de propriétés physico-chimiques différentes de celles du matériau massif. L'augmentation de la surface du matériau modifie en particulier ses propriétés thermodynamiques (température de fusion et de solidification), mécaniques (dureté et élasticité) et chimiques (augmentation de la réactivité avec la surface, nouvelles propriétés de catalyse). De nouveaux phénomènes, spécifiques à un type de matériau, peuvent également apparaître. On peut citer à titre d'exemple :

- l'effet de résonance plasmon qui, dans le cas des nanoparticules de métaux nobles (or, argent, platine...), induit une absorption intense de la lumière à une longueur d'onde définie par la nature du métal et la géométrie de la nanoparticule[1]. Ainsi, l'or colloïdal est d'une intense couleur pourpre.
- la modification des propriétés magnétiques du matériau : les nanoparticules de γ-Fe_2O_3 sont ainsi superparamagnétiques à des tailles inférieures à 10nm[2].
- les effets de confinement quantique au sein des nanomatériaux semiconducteurs, qui induisent une discrétisation des niveaux d'énergie selon la taille et la géométrie de la nanoparticule. Un nanocristal de semiconducteur présente des propriétés d'absorption et de fluorescence différentes du matériau massif.

Ce dernier phénomène, observé pour la première fois au début des années 80 par les équipes d'Ekimov[3] d'une part et de Brus[4] d'autre part, a rapidement donné naissance à un champ de recherche très actif, portant sur la fabrication, l'étude des propriétés physiques et le développement des applications des nanocristaux colloïdaux de semiconducteurs (appelés aussi "quantum dots" ou QDs).

Un quantum dot colloïdal est donc un nanocristal de semiconducteur stabilisé par une couche de ligands organiques adsorbés à la surface, ce qui permet d'assurer la stabilité colloïdale des suspensions de nanocristaux. L'intérêt principal de ces objets est leur fluorescence, qui ne dépend que de leur taille et de la nature du matériau semiconducteur. Ainsi, les nanocristaux de sélénure de cadmium (CdSe) ont la capacité d'émettre dans l'ensemble du spectre visible (de 450 à 700nm environ) et ont donc été parmi les nanocristaux les plus étudiés ces 15 dernières années. Depuis la première synthèse organométallique de ces nanocristaux en 1993[5], un effort important a été consacré à la maîtrise des procédés de fabrication permettant d'obtenir des ensembles de nanocristaux de taille, de forme, de dispersion et de cristallinité contrôlée. Le premier pas permettant d'envisager des applications pratiques utilisant ces objets a été la fabrication en 1996 de structures coeur/coque CdSe/ZnS[6]. Cette couche supplémentaire améliore de façon spectaculaire le rendement quantique et la résistance de la fluorescence au photo-blanchiment et aux modifications d'environnement. Ce nouveau type de nanocristaux composites de structure coeur/coque s'est alors lentement développé, permettant l'amélioration continue de leurs

propriétés optiques et de résistance aux modifications de surface.

Dans le même temps, ces nanocristaux fluorescents ont trouvé de nombreux champs d'application, dans des domaines aussi variés que la fabrication de diodes électroluminescentes[7] et de cellules photovoltaïques[8], la création de lasers[9] et de sources de photons uniques[10], ou encore en biologie en tant que marqueurs fluorescents pour l'imagerie cellulaire[11, 12].

Toutefois, une limitation persistante pour les applications utilisant des nanocristaux uniques est le phénomène de clignotement[13]. Observé sous excitation continue, la fluorescence d'un nanocristal semiconducteur unique fluctue entre un état brillant et un état noir, éteint. Les statistiques gouvernant les durées des états noirs suivent des lois de puissance larges qui induisent des états noirs de durée comparable au temps de mesure. Ce comportement de clignotement est encore aujourd'hui une sévère limitation de l'utilisation des quantums dots uniques, en biologie pour le suivi de molécules individuelles et en optique quantique comme source de photons uniques.

Projet.

Cette thèse de doctorat, sous convention CIFRE entre le LPEM (Laboratoire Photons Et Matière) et l'entreprise Genewave, a comme motivation première le développement de nouvelles applications utilisant des quantum dots. En particulier, Genewave souhaitait, en utilisant une excitation par ondes évanescentes, augmenter la sensibilité de ses substrats pour puces à ADN. La méthode retenue a été de réaliser un guide d'onde de surface dans lequel la lumière serait injectée par l'intermédiaire de quantum dots, inclus dans le guide ou déposés à sa surface. Pour ce faire, le LPEM a travaillé sur l'optimisation des propriétés des QDs, tandis que Genewave s'est attaché à développer un procédé sol-gel de fabrication du guide d'onde. Mon approche a consisté essentiellement à développer une maîtrise suffisante dans la synthèse de ces quantum dots pour pouvoir les utiliser comme source d'injection de la lumière au sein du guide d'onde.

Il est alors crucial de développer des quantum dots ayant un rendement quantique de fluorescence maximal ainsi qu'une excellente résistance aux modifications de l'environnement. Ce cahier des charges a exigé d'acquérir une compréhension fine de la synthèse des structures coeur/coque, afin de fabriquer les nanocristaux multicoques de type CdSe/CdS/ZnS, les seuls ayant les propriétés requises.

Cela nous a conduit à travailler sur un système modèle, CdSe/CdS, et à étudier d'une part les possibilités de contrôle de la structure cristalline de ces objets, et d'autre part à caractériser les fluctuations d'intensité de fluorescence (clignotement) de ces nanocristaux en fonction de l'épaisseur de coque de CdS.

Plan du manuscrit.

Après une brève introduction des caractéristiques physiques (structure, propriétés électroniques et optiques) ainsi qu'une rapide revue des modes de synthèse des nanocristaux colloïdaux de semiconducteurs II-VI au CHAPITRE 1, je développerai en détail au CHAPITRE 2 les protocoles de synthèse mis en oeuvre durant cette thèse afin d'assurer la fabrication de nanocristaux de CdSe et les coeurs/coques associés : CdSe/CdS, CdSe/CdZnS et CdSe/CdS/ZnS.

Ce développement continu des synthèses, en particulier du système CdSe/CdS nous a amené à nous interroger sur la possibilité de contrôler la cristallinité de ces structures coeur/coque. Nous avons ainsi mis en évidence la possibilité d'induire une transition de la structure zinc-blende à la structure wurtzite simplement en modifiant les ligands de

surface des nanocristaux de CdSe. Cette observation, mettant en évidence un effet encore inconnu des ligands de surface, nous a permis de rationaliser un peu plus les synthèses des nanocristaux de semiconducteurs coeur/coque et de contrôler leur polytypisme. L'ensemble de ces résultats est présenté CHAPITRE 3.

Une seconde conséquence de notre étude du système coeur/coque modèle CdSe/CdS est la mise en évidence, pour la première fois, de la possibilité de fortement diminuer, voire supprimer, le clignotement des nanocristaux uniques en utilisant une structure coeur/coque CdSe/CdS à coque suffisamment épaisse. Nous montrons de plus que ces nanocristaux CdSe/CdS à coque épaisse présentent un temps de recombinaison Auger extrêmement long (10ns environ) ce qui est deux ordres de grandeur supérieur à celui des nanocristaux CdSe/ZnS classiques. Ces mesures nous permettent de proposer un mécanisme de suppression du clignotement qui est exposé - ainsi que l'ensemble de ces résultats sur le clignotement - au CHAPITRE 4.

Enfin, les synthèses développées spécifiquement pour Genewave ainsi que nos tentatives de formation d'un composite d'indice élevé à fraction importante en quantum dots seront décrites au CHAPITRE 5.

Table des matières

Table des matières **5**

1 Physico-chimie des quantum-dots ; éléments théoriques. **9**
1.1 Physique des QDs colloïdaux. 9
1.1.1 Introduction. 9
1.1.2 Structure. 9
1.1.2.1 Qu'est ce qu'un quantum dot colloïdal ? 9
1.1.2.2 Stabilité colloïdale. 10
1.1.2.3 Cristallinité. 10
1.1.3 Modèles électroniques. 11
1.1.3.1 CdSe massif. 11
1.1.3.2 Régimes de confinement quantique. 11
1.1.3.3 Particule dans une boite. 12
1.1.3.4 Complexifications du modèle. 14
1.1.4 Propriétés optiques : 14
1.1.4.1 Absorption. 15
1.1.4.2 Fluorescence. 15
1.2 Synthèse colloïdale des nanocristaux de semi-conducteurs : théorie et mécanismes. 16
1.2.1 Historique. 16
1.2.2 Éléments de thermodynamique. 20
1.2.2.1 Théorie classique de la nucléation. 20
1.2.2.2 "Nucléation-croissance" ; théorie de LaMer. 21
1.2.2.3 Croissance et "focusing". 22
1.2.2.4 Mûrissement d'Ostwald. 22
1.2.3 Éléments de mécanistique. 22
1.2.3.1 Précurseurs organo-métalliques. 23
1.2.3.2 Phosphonates et carboxylates. 23
1.2.3.3 Réactions avec du soufre ou du sélénium moléculaire. . . . 24
1.2.3.4 Réactions parasites. 25
1.3 Le système coeur-coque. 26
1.3.1 Intérêt. 26
1.3.1.1 Augmentation du rendement quantique. 26
1.3.1.2 Confinement des porteurs de charge. 26
1.3.1.3 Résistance à la photo-oxydation. 27
1.3.1.4 Séparation spatiale de l'électron et du trou,"wave-function engineering". 27
1.3.2 Nécessité d'avoir une coque épaisse. 27
1.3.3 Synthèse. 28

1.3.3.1 Croissance goutte à goutte. 28
1.3.3.2 Croissance SILAR (Successive Ion Layer Adsorption and Reaction). 28

2 Synthèses mises en oeuvre. 31
2.1 Introduction. 31
2.1.1 Abréviations utilisées. 31
2.1.2 Synthèse des précurseurs. 31
2.1.3 Méthodes de caractérisation utilisées. 32
2.1.3.1 Absorbance. 32
2.1.3.2 Fluorescence. 33
2.1.3.3 Excitation. 33
2.1.3.4 Diffraction de rayons X. 34
2.1.3.5 Microscopie électronique. 34
2.2 Nanocristaux de CdSe. 35
2.2.1 CdSe en structure wurtzite. 35
2.2.1.1 Protocole de synthèse type. 36
2.2.1.2 Propriétés optiques. 36
2.2.1.3 Caractérisations structurelles. 36
2.2.2 CdSe en structure zinc-blende. 37
2.2.2.1 Synthèse en présence d'acides phosphoniques[14]. 37
2.2.2.2 Synthèse sans injection ("one-pot[15]"). 39
2.2.3 Vers un contrôle du polytypisme ? 41
2.3 Un système modèle : nanocristaux coeur/coque CdSe/CdS. 41
2.3.1 La croissance SILAR. 44
2.3.1.1 Protocole typique. 44
2.3.1.2 Propriétés des nanocristaux résultants. 45
2.3.1.3 Cas particulier des coeurs CdSe zinc-blende. 46
2.3.1.4 Discussion du protocole et des résultats obtenus. 46
2.3.2 Croissance en goutte-à-goutte. 47
2.3.2.1 Protocole de synthèse typique. 47
2.3.2.2 Propriétés des nanocristaux résultants. 48
2.3.2.3 Intérêt de la synthèse et limitations. 48
2.3.3 Mimer le processus nucléation-croissance. 49
2.3.3.1 Hypothèse de travail. 50
2.3.3.2 Approche "seeded growth". 50
2.3.3.3 Modifications. 51
2.4 Les nanocristaux coeur/multicoque CdSe/CdS/ZnS. 52
2.4.1 Croissance couche par couche (SILAR). 53
2.4.1.1 Protocole typique. 53
2.4.1.2 Suivi de la réaction. 54
2.4.1.3 Intérêt de la synthèse et limitations. 55
2.4.2 Les gradients d'alliage. 55
2.4.2.1 Protocole. 56
2.4.2.2 Caractérisations. 56
2.4.2.3 Intérêt et limitations. 56
2.5 Coeur/coque CdSe/ZnS. 57
2.5.1 ZnS au soufre dissous dans l'ODE. 57
2.5.2 ZnS à l'éthylxantate. 58

2.6 Conclusion du chapitre. 58

3 Polytypisme dans les systèmes coeur/coque CdSe/CdS. 67
3.1 Définition et caractérisations. 67
3.1.1 Qu'est ce que le polytypisme des semiconducteurs II-VI ? 67
3.1.2 Méthodes de détermination de la structure cristalline. 67
3.1.2.1 DRX. 67
3.1.2.2 TEM. 69
3.2 Nanocristaux de CdSe, zinc-blende ou wurtzite ? 70
3.2.1 Contrôler la structure cristalline en choisissant le type de synthèse. . 70
3.2.2 Une méthode de détermination spectroscopique de la structure cristalline. 71
3.3 Polytypisme lors de la croissance de structures coeur/coque CdSe/CdS. . . . 72
3.3.1 CdSe/CdS wurtzite/wurtzite. 72
3.3.2 Polytypisme des nanocristaux CdSe/CdS à coeur zinc-blende. 72
3.3.3 Une méthode originale de synthèse de CdSe/CdS purement zinc-blende. 73
3.4 Discussion et interprétation des résultats. 74
3.4.1 Induire une modification de structure cristalline en modifiant les ligands de surface. 74
3.4.2 Implications sur les propriétés optiques des structures coeur/coque. . 78
3.4.3 Un nouveau rôle des ligands de surface. 79
3.5 Conclusion. 81

4 Clignotement. 89
4.1 Physique et modèles du clignotement. 89
4.1.1 Introduction. 89
4.1.2 Le clignotement : un comportement général des émetteurs uniques. . 89
4.1.3 Données expérimentales et phénomènes liés. 91
4.1.3.1 Un clignotement en loi de puissance. 91
4.1.3.2 Influence d'une coque et de la surface. 92
4.1.3.3 Dépendance en fonction de la température et de l'intensité d'excitation. 92
4.1.3.4 Photo-ionisation. 93
4.1.3.5 Diffusion spectrale. 93
4.1.3.6 Influence du milieu extérieur. 93
4.1.3.7 Continuum d'états. 93
4.1.3.8 Diminution du clignotement par ajout d'anti-oxydants. . . 94
4.1.4 modèles proposés. 95
4.1.4.1 Ionisation et recombinaison par effet Auger. 95
4.1.4.2 Pièges et mécanismes d'ionisation. 97
4.1.4.3 Obtention de statistiques en loi de puissance. 98
4.1.5 Conclusion. 98
4.2 Influence de l'épaisseur de coque sur le clignotement de nanocristaux coeur/coque CdSe/CdS. 99
4.2.1 Système étudié. 99
4.2.2 Protocole de synthèse typique. 99
4.2.3 Propriétés physiques des matériaux obtenus. 101
4.2.3.1 caractérisation spectrale. 101
4.2.3.2 Caractérisation structurelle (TEM et DRX). 104
4.2.4 Comportement en clignotement. 107

4.2.4.1 Analyse d'ensemble à 30Hz. 107
4.2.4.2 Analyse en particule unique à 1000Hz. 110
4.2.4.3 Influence de la surface. 111
4.3 Réduction/suppression du clignotement : rôle de l'effet Auger. 112
4.3.1 Réduction de la recombinaison par effet Auger dans le système CdSe/CdS à coque épaisse. 113
4.3.2 Un autre système non clignotant : CdSe/CdZnSe/ZnSe en gradient de coque. 115
4.4 Développements et perspectives. 116
4.4.1 Une synthèse CdSe/CdS mieux maîtrisée. 116
4.4.2 Influence du gradient de coque : CdSe/CdSeS/CdS. 117
4.5 Conclusion. 117

5 Matériaux composites fluorescents à haut indice. 135
5.1 Introduction. 135
5.1.1 Motivations. 135
5.1.2 Géométries utilisables. 136
5.1.3 Approches envisagées. 136
5.2 Quel type de synthèses ? 137
5.2.1 Cahier des charges. 137
5.2.2 Comparatif des synthèses. 137
5.2.3 Le meilleur candidat. 138
5.3 Composites à base de polymères. 139
5.3.1 Contexte. 139
5.3.2 Approche retenue. 140
5.3.3 Avantages et limitations. 141
5.4 Inclure des QDs dans une matrice sol-gel. 142
5.4.1 Dans la littérature. 142
5.4.2 Contraintes expérimentales. 142
5.4.3 Quelques résultats. 142
5.5 Conclusion. 143

6 Conclusion générale. 145

7 Annexes. 147

Bibliographie 167

Chapitre 1

Physico-chimie des quantum-dots ; éléments théoriques.

1.1 Physique des QDs colloïdaux.

1.1.1 Introduction.

Les nanocristaux colloïdaux de semiconducteur (souvent simplement appelés quantum dots : QDs) ont connu un développement extrêmement rapide ces vingt-cinq dernières années, que ce soit en termes de procédés de fabrication ou de l'étude et de la compréhension de leurs propriétés physiques. Il existe plusieurs raisons pouvant justifier un tel engouement pour ces matériaux : d'une part, ces objets peuvent être considérés et traités comme des atomes artificiels, ce qui rend l'étude de leurs propriétés physiques d'un intérêt théorique général[16] ; d'autre part, leurs propriétés optiques uniques en particulier leurs propriétés de fluorescence, les ont rapidement désignés comme des objets aux applications potentielles très nombreuses : de leur utilisation en tant que marqueurs fluorescents pour la biologie[11, 12] à la fabrication de matériau de gain optique pour lasers[9, 17] en passant par les diodes électroluminescentes[7] ou encore les sources de photons uniques[10]. Il est alors légitime de s'interroger sur l'origine des propriétés physiques uniques de ces nano-objets. Pour cela, après une brève description de la structure de ces nanocristaux colloïdaux, nous exposerons l'origine de leurs propriétés électroniques qui génèrent les propriétés optiques uniques de ces matériaux.

1.1.2 Structure.

1.1.2.1 Qu'est ce qu'un quantum dot colloïdal ?

Un quantum dot colloïdal peut être décrit de manière très générale comme un nanocristal de semiconducteur (I-VII, II-VI, III-V, IV) dispersé au sein d'une matrice, celle-ci pouvant être solide (verre, polymère) ou liquide.

Les propriétés physiques du nanocristal étant en général dominées par les effets de surface, il est nécessaire de s'affranchir au mieux de ceux-ci en réalisant une passivation des sites électroniques de surface. Cette opération, uniquement possible en phase liquide, est réalisée en adsorbant en surface du nanocristal des molécules qui, d'une part, suppriment les sites électroniques de surface et d'autre part assurent la stabilité colloïdale du nanocristal en solution. Dans la suite, nous traiterons uniquement de quantum dots colloïdaux en phase liquide.

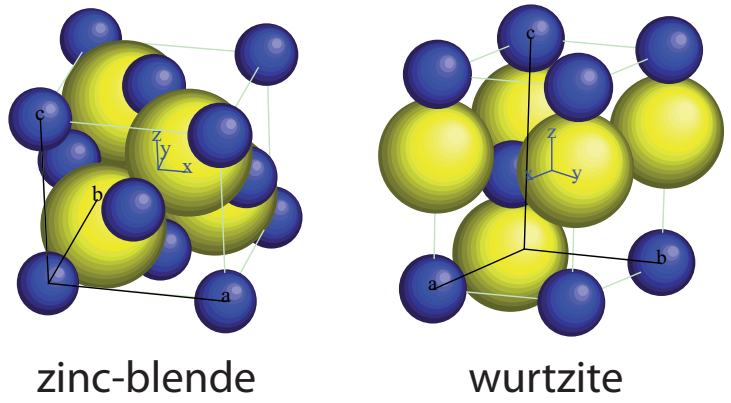


FIGURE 1.1: Représentation de la maille des structures cristallines zinc-blende et wurtzite

1.1.2.2 Stabilité colloïdale.

En général, après synthèse en milieu organique, les nanocristaux semiconducteurs que nous utilisons sont recouvert d'une couche de ligands organiques à longue chaîne carbonée dont la nature dépend du type de synthèse mis en oeuvre. Ces ligands peuvent être des phosphines (trioctylphosphine TOP), des oxydes de phosphines (oxyde de trioctylphosphine TOPO), des carboxylates (en général issus de l'acide oléique), des amines primaires (l'oleylamine par exemple), etc. Leur point commun est la présence d'une tête possédant des doublets non liants complexant les cations métalliques, et d'une longue chaîne hydrophobe. Les nanocristaux synthétisés sont donc dispersables en milieu apolaire, tels que l'hexane, le chloroforme ou le toluène. De manière totalement empirique, notre expérience nous indique que les nanocristaux de CdSe présentant de l'acide oléique en surface sont stables dans l'hexane jusqu'à des tailles d'une vingtaine de nanomètres de diamètre. Au-delà, les nanocristaux s'agrègent à température ambiante. Étant donné que nous travaillons avec des nanocristaux de diamètre inférieur en général à 15nm, la stabilité colloïdale conférée par les ligands de surface nous suffit.

1.1.2.3 Cristallinité.

Les nanocristaux de semiconducteurs II-VI, que nous étudierons dans la suite, existent à température ambiante sous deux formes stables :

- Wurtzite : structure hexagonale compacte, groupe d'espace $P63m$ (fig 1.1).
- Zinc-blende (ou sphalérite) : structure cubique faces centrées, groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (fig 1.1).

Ces deux structures, bien que de groupes d'espace totalement différents, sont très proches structurellement. On peut les décrire toutes les deux comme l'empilement de plans d'atomes compacts (pavage hexagonal), seule l'alternance des plans est différente : la wurtzite est caractérisée par une alternance de plans de type A, B, A, B... tandis que la zinc-blende est constituée d'une alternance de plans de type A, B, C, A, B, C... En conséquence, les différences énergétiques entre les deux structures sont faibles et il est courant que ces deux structures coexistent au sein du même matériau.

A titre d'exemple, pour le CdSe, la structure stable à haute température est la wurtzite mais la température de transition zinc-blende -> wurtzite n'est que de 95.5°C[18]. De plus, la différence d'énergie interne entre les deux structures est faible et a été évaluée à environ 20meV par atome. Enfin, pour CdSe, la structure zinc-blende n'existe pas naturellement

et n'a été synthétisée pour la première fois qu'en 1989[19]. De manière générale, pour les quantum dots colloïdaux II-VI, il est possible, en fonction de la synthèse utilisée, d'obtenir indifféremment les deux structures.

Il est à noter que ces faibles différences structurelles peuvent avoir des conséquences importantes sur les propriétés physiques des matériaux. Ces différences de structure modifient la symétrie du nanocristal et donc la dégénérescence de ses niveaux d'énergie[16]. Plus important encore, l'énergie de la bande interdite peut être différente selon la structure : à température ambiante, l'énergie de gap du CdSe wurtzite est de 1.74eV alors qu'elle est de 1.66eV pour la structure zinc-blende.

1.1.3 Modèles électroniques.

Une des premières motivations de l'étude de ces systèmes est de comprendre ce qui se passe quand les dimensions d'un semiconducteur deviennent petites. Comment ses propriétés physiques sont elles modifiées, quels modèles permettent de décrire précisément les modifications observées ? Les réponses à ces questions, outre leur importance théorique, sont d'un intérêt pratique considérable car elles permettent de prédire les propriétés des nanostructures semiconductrices, omniprésentes au sein des dispositifs électroniques et optoélectroniques actuels.

La majorité des informations discutées ici sont disponibles plus en détail dans plusieurs livres et revues [20, 16, 21], je me contenterai donc ici d'une introduction très succinte.

1.1.3.1 CdSe massif.

Le CdSe est un semiconducteur à gap direct, d'énergie de gap de $E_g = 1.74$ eV à température ambiante (pour la structure wurtzite). Les bandes de valence et de conduction sont constituées des électrons du sélénium (de configuration $[Ar]3d^{10}4s^24p^4$) et du cadmium (de configuration $[Kr]4d^{10}5s^2$). La bande de conduction provenant des électrons 5s du cadmium elle est donc deux fois dégénérée tandis que la bande de valence est constituée des électrons 4p du sélénium, elle est dégénérée six fois (en k=0).

En structure cubique faces centrées, l'important couplage spin-orbite dans CdSe ($\Delta = 0.42$ eV) lève partiellement cette dégénérescence en $k = 0$ et sépare la bande de valence en deux sous-bandes $p_{3/2}$ et $p_{1/2}$ où l'indice se réfère au moment angulaire J. La bande $p_{3/2}$, en $k \neq 0$, est de nouveau divisée en deux sous-bandes $J_m = \pm 3/2$ et $J_m = \pm 1/2$, avec J_m la projection de J sur l'axe cristallin. Ces trois sous-bandes sont respectivement nommées "split-off band", bande des trous lourds et bande des trous légers (voir figure 1.2).

Cette structure de bande en k proche de zéro est réaliste pour le CdSe massif de structure zinc-blende. Comment la taille nanométrique des objets considérés va-t-elle modifier cette image ?

1.1.3.2 Régimes de confinement quantique.

Les effets dus au confinement quantique apparaissent quand la taille du nanocristal devient comparable ou inférieure à la taille caractéristique de l'électron et du trou. Afin de définir une taille caractéristique pour les porteurs de charge, on utilise le rayon de Bohr qui peut s'écrire de manière générale :

$$a_B = \epsilon \frac{m_e}{m^*} a_0 \tag{1.1}$$

où ϵ est la constante diélectrique du matériau considéré, m* la masse de la particule, m_e la masse intrinsèque de l'électron et a_0 le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène ($a_0 =$

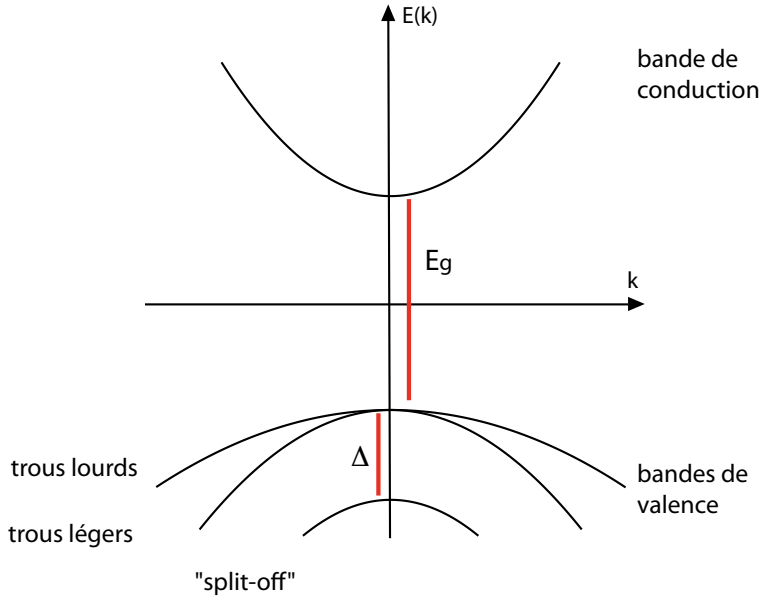


FIGURE 1.2: Schéma de la structure de bandes en k proche de zéro de CdSe en structure zinc-blende.

$\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \simeq 0.53$Å). Il est utile pour étudier les nanocristaux de considérer 3 rayons de Bohr différents : un pour l'électron (a_e), un pour le trou (a_h) et un pour la paire électron-trou ou exciton (a_{exc}). L'équation 1.1 permet de facilement calculer ces trois rayons en prenant pour a_{exc} la masse réduite de la paire électron-trou comme valeur de m*. Trois différentes limites de confinement sont alors considérées :

- *régime de confinement fort* : quand le rayon a du nanocristal est grandement inférieur aux trois rayons de Bohr (i.e. quand $a < a_e, a_h, a_{exc}$), l'électron et le trou sont chacun fortement confinés au sein du nanocristal.
- *régime de confinement faible* : quand a est plus grand que a_h et a_e mais inférieur à a_{exc} (i.e. quand $a_e, a_h < a < a_{exc}$) seul le centre de masse de l'exciton est confiné.
- *régime de confinement intermédiaire* : quand seul l'un des porteurs de charge est confiné alors que l'autre ne l'est pas (ie quand $a_h < a < a_e, a_{exc}$ ou $a_e < a < a_h, a_{exc}$).

L'apparition de ces différents régimes de confinement est dépendante de la taille du matériau, mais aussi de sa nature. A titre d'exemple, les semiconducteurs I-VII ont un rayon de Bohr excitonique très faible et sont donc toujours en régime de confinement faible (pour CuCl $a_{exc} = 0.7nm$). Inversement, le PbSe possède un rayon de Bohr excitonique de 46nm. Les nanocristaux synthétisés par voie colloïdale étant en général bien plus petits que cette limite, les QDs en PbSe seront toujours en régime de confinement fort. Dans le cas des nanocristaux de CdSe, matériau qui nous intéresse plus particulièrement, le rayon de Bohr de l'exciton est d'environ 6nm. Suivant leur taille, les nanocristaux synthétisés seront alors soit en régime de confinement fort, soit en régime de confinement intermédiaire.

1.1.3.3 Particule dans une boite.

Quelque soit le régime de confinement quantique considéré, il y a toujours au moins une particule confinée (l'électron, le trou ou l'exciton). Nous exposons ici le modèle le plus simple permettant de traiter ces effets et de rendre compte de la dépendance en taille des propriétés physiques.

Si nous considérons une particule de masse m_0 dans un puits de potentiel sphérique de

rayon a tel que :

$$V(r) = \begin{cases} 0 & r < a \\ \infty & r > a \end{cases} \tag{1.2}$$

l'hamiltonien du système s'écrit sous la forme :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2 + V(r) \tag{1.3}$$

et les solutions de l'équation de Schrödinger sont les fonctions d'onde suivantes :

$$\Phi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = C\frac{j_l(k_{n,l}r)Y_l^m(\theta,\phi)}{r} \tag{1.4}$$

avec C une constante de normalisation, $Y_l^m(\theta,\phi)$ une harmonique sphérique, $j_l(k_{nl}r)$ la fonction de Bessel sphérique d'ordre l et

$$k_{n,l} = \frac{\alpha_{n,l}}{a} \tag{1.5}$$

où $\alpha_{n,l}$ est le n-ième zéro de j_l.

Les niveaux d'énergie de la particule s'écrivent alors

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2 k_{n,l}^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2\alpha_{n,l}^2}{2m_0 a^2} \tag{1.6}$$

Par analogie avec un système atomique (possédant la même symétrie), les fonctions d'onde propres (Eq 1.4) sont des orbitales nommées suivant leurs nombres quantiques n (1, 2, 3...), l (s, p, d...) et m. On remarque que l'énergie a une expression identique à celle d'une particule libre exceptée la quantification du vecteur d'onde $k_{n,l}$ due aux conditions aux limites sphériques. De plus, l'énergie est proportionnelle à $1/a^2$ et donc fortement dépendante de la taille du puits de potentiel.

A première vue, ce modèle reste très éloigné du cas qui nous intéresse à savoir un nanocristal semiconducteur. En particulier, on a considéré une sphère vide et non un cristal. En quoi cette approximation forte peut-elle être justifiée ?

Dans un cristal infini, d'après le théorème de Bloch, les fonctions d'onde électroniques peuvent s'écrire

$$\Psi_{nk}(\vec{r}) = u_{nk}(\vec{r})\, exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}) \tag{1.7}$$

où $u_{nk}(\vec{r})$ est une fonction possédant la périodicité du réseau cristallin considéré. Les énergies propres associées sont également périodiques avec $E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k}+\vec{K})$, $\vec{K}$ étant la périodicité du réseau réciproque. Pour un matériau cristallin, il est d'usage de représenter la relation de dispersion $E_n(\vec{k})$ sur la première zone de Brillouin. En général, un tel diagramme de dispersion (diagramme de bandes) est assez complexe et difficile à calculer. L'approximation des masses effectives permet de simplifier les relations de dispersion en considérant, pour des k proches de 0, les bandes de conduction (noté n=c) et de valence (n=v) comme étant isotropes et d'expression

$$\begin{cases} E_k^c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{eff}^c} + E_g \\ E_k^v = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{eff}^v} \end{cases} \tag{1.8}$$

Les porteurs de charges se comportent comme des porteurs libres possédant une masse effective $m_{eff}^{c,v}$. Graphiquement, cette approximation correspond à une approximation parabolique des bandes où la masse effective correspond à la courbure de la parabole en $k = 0$. Physiquement, la notion de masse effective permet d'intégrer le potentiel périodique complexe ressenti par le porteur de charge au sein du réseau cristallin. Utiliser une masse effective pour l'électron et le trou permet d'ignorer le réseau cristallin et de les traiter comme des porteurs libres. Le schéma de structure des bandes proposé figure 1.2 utilise cette approximation.

On peut remarquer qu'utiliser l'approximation des masses effectives implique que le théorème de Bloch soit applicable, et donc que la taille du nanocristal soit grande devant la taille de la maille cristalline. Ceci est vrai pour les tailles de nanocristaux (quelques nanomètres) considérés généralement.

1.1.3.4 Complexifications du modèle.

Une description réaliste des propriétés électroniques des nanocristaux de CdSe requiert l'utilisation de modèles beaucoup plus complexes. Nous exposerons ici très rapidement quelques approches permettant d'arriver à une description des états électroniques qui est compatible avec les données expérimentales.

Il est tout d'abord nécessaire de mieux décrire la structure de bandes du matériau. Pour cela, il est possible tout d'abord d'utiliser la méthode k . p, qui est une extension de l'approximation des masses effectives. Le traitement de la bande de valence requiert également un outil plus complexe. L'hamiltonien de Luttinger permet de prendre en compte la dégénérescence de celle-ci.

Il est de plus nécessaire de prendre en compte l'interaction coulombienne, effet qui devient très important pour les petits nanocristaux. Cet effet, par l'intermédiaire d'une interaction d'échange entre l'électron et le trou, mélange les différents états de spin des deux porteurs de charge.

Enfin, les nanocristaux synthétisés ne sont en général pas isotropes. On peut distinguer une anisotropie de structure cristalline (en wurtzite) et une anisotropie de forme (nanocristaux légèrement allongés). Quelle que soit son origine, cette anisotropie provoquera une levée de dégénérescence supplémentaire, se traduisant par une structure fine de l'exciton. Celle-ci a un impact très important sur les propriétés optiques des nanocristaux de CdSe, l'émission depuis le plus bas état excitonique étant interdite. L'existence de ce "dark exciton" induit par exemple des temps de recombinaison radiatifs très longs aux températures cryogéniques : on passe ainsi de temps de vie de 10ns environ à température ambiante à des temps de vie d'environ $1\mu s$ à 10K.

1.1.4 Propriétés optiques :

Comme nous venons de le voir, un nanocristal de semiconducteur possède non plus un continuum d'états électroniques mais des niveaux discrets, dont l'énergie dépend de la taille et de la nature du matériau. Ces niveaux d'énergie pour l'électron et le trou sont nommés de manière à refléter la symétrie de la fonction d'onde associée. Comme pour une molécule, il existe des règles quantiques de transition entre ces états énergétiques, analogues aux règles de Laporte. La force de chaque transition optique interbande (faisant intervenir un niveau de l'électron et un niveau de trou) est proportionnelle à l'élément de matrice dipolaire électrique P entre les fonctions d'onde correspondantes des deux porteurs de charge :

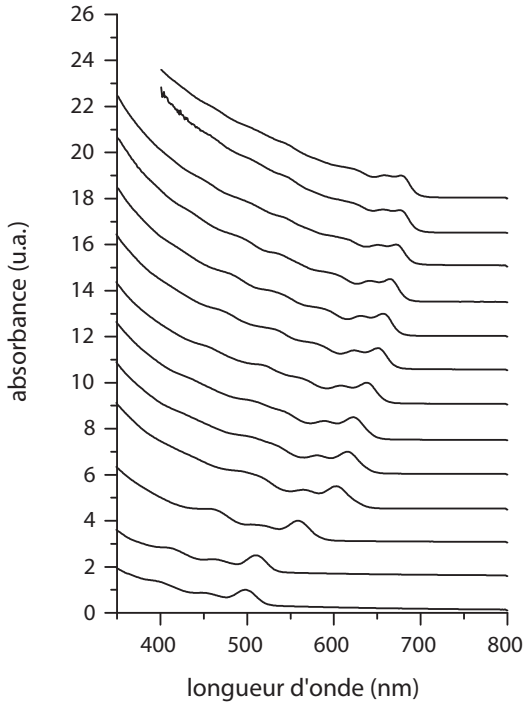


FIGURE 1.3: Spectres d'absorbance de populations monodisperses de taille moyenne croissante de nanocristaux de CdSe. Le diamètre varie de 2.4 à 8 nm environ.

$$P = |\langle \psi_e(r) \, |V| \, \psi_h(r) \rangle|^2 \tag{1.9}$$

où $V = -\overrightarrow{\varepsilon} \cdot \overrightarrow{p}$ est le terme de dipôle électrique, avec $\overrightarrow{\varepsilon}$ l'opérateur champ électrique et $\overrightarrow{p}$ l'opérateur moment dipolaire de la transition.

Il est possible alors de montrer que la force d'oscillateur de ces transitions excitoniques sera proportionnelle au recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou.

1.1.4.1 Absorption.

L'absorption d'un nanocristal reflète donc la structure discrète de ses niveaux d'énergie. Les différents niveaux excitoniques donnent lieu sur un spectre d'absorption du nanocristal à des pics définis en énergie et de largeur induite par les couplages avec les phonons. Les mesures d'ensemble, réalisées sur un échantillon de nanocristaux en solution, mettent en évidence cette structure discrète élargie par la dispersion en taille de la population considérée. Il est tout de même possible de distinguer un nombre important de maximums locaux correspondant à des absorption excitoniques (il est possible d'en distinguer au moins six sur la figure 1.3). De plus, la densité d'états excitoniques augmentant fortement aux énergies élevées, on observe un quasi-continuum aux longueurs d'onde faibles.

1.1.4.2 Fluorescence.

L'absorption d'un photon d'énergie suffisante va donc créer un exciton au sein du nanocristal. Quelle que soit l'énergie de l'électron et du trou, ceux-ci vont se thermaliser très rapidement (temps caractéristique de quelques picosecondes) et atteindre les bords de bande. Un fois dans cette situation, plusieurs scénarios sont possibles :

- recombinaison radiative faisant intervenir un niveau d'énergie intermédiaire (fluorescence dite "deep-trap"). Ce type de fluorescence parasite s'observe en général sur de très petits nanocristaux (donc de ratio surface sur volume important) ou sur des QDs dont la passivation de surface est incomplète. On peut donc attribuer ces niveaux, d'énergie située au sein du gap, à des sites de surface. La fluorescence "deep-trap" est donc fortement décalée vers le rouge par rapport au premier exciton (de l'ordre de la centaine de nanomètres, voir figure 1.4).
- recombinaison non radiative faisant intervenir des sites de recombinaison non radiatifs : sites de surface, défauts, liaisons pendantes...
- recombinaison radiative entre les bords de bande, dite "band-edge". C'est cette fluorescence qui est recherchée dans l'ensemble des cas et qui rend les nanocristaux colloïdaux de semiconducteurs attractifs. Elle est par sa nature définie par l'écart énergétique entre le plus haut état des trous et le plus bas état des électrons et correspond donc au premier exciton.

Il existe un décalage vers le rouge entre le maximum d'absorption du premier exciton et le maximum de fluorescence "band-edge" (voir figure 1.4). Cet écart, nommé décalage de Stokes, est généralement d'une dizaine de nanomètres soit une trentaine de meV. Son origine physique a été beaucoup discutée et est généralement attribuée à la structure fine du premier exciton et au fait que l'exciton de plus basse énergie soit un "dark" exciton, de recombinaison interdite (voir partie 1.1.3).

Expérimentalement, pour CdSe, les tailles accessibles en synthèse colloïdale permettent la fabrication de nanocristaux émettant de 450 à 700 nm environ. La largeur à mi-hauteur de la fluorescence, qui est le reflet de la dispersion en taille de l'échantillon, est pour une synthèse considérée comme monodisperse comprise entre 25 et 30 nm environ. Il est à noter que la largeur à mi-hauteur de la fluorescence d'un nanocristal de CdSe unique est d'environ 12nm à température ambiante.

Enfin, à température ambiante, la fluorescence "band-edge" possède un temps de vie d'une dizaine de nanosecondes pour les nanocristaux de CdSe.

1.2 Synthèse colloïdale des nanocristaux de semi-conducteurs : théorie et mécanismes.

1.2.1 Historique.

Les premières études portant sur les propriétés optiques de nanocristaux de semiconducteurs en phase diluée ont été réalisées dès le début des années 1980 par trois équipes indépendantes.

D'une part, le groupe d'Ekimov s'est attaché à développer des méthodes de synthèse de verres dopés (principalement par CdS et CdSe)[3, 22]. La procédure générale consiste en la dissolution du matériau semiconducteur dans un verre fondu à des températures proche de 1500°C. Le mélange est alors rapidement refroidi ce qui provoque l'apparition des nanocristaux dans la matrice. Un traitement thermique ultérieur permet la croissance et le recuit des particules afin d'améliorer leur cristallinité. Les objets obtenus sont cristallins, de taille contrôlable et présentent une faible dispersion. La limitation majeure de tels protocoles provient de l'impossibilité d'isoler les nanocristaux : on ne peut pas les séparer de la matrice. De plus, l'interface nanocristal/matrice est très mal définie et non contrôlable ; les propriétés optiques du composite obtenu seront dominées par les états de surface[23].

Durant la même période, l'équipe de Henglein qui travaillait sur les propriétés d'oxydoréduction et de photochimie des sulfures a développé des protocoles permettant l'obtention

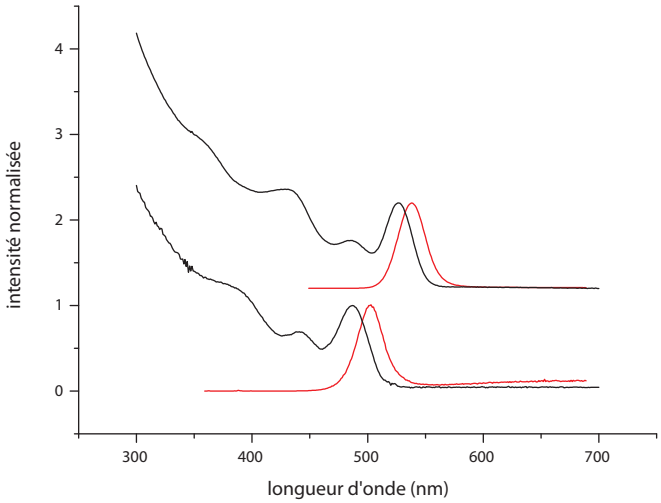


FIGURE 1.4: Spectres d'absorbance (en noir) et de fluorescence (en rouge) de deux populations de nanocristaux de CdSe. On distingue sur le spectre de fluorescence de la population de taille la plus faible une émission large dans le rouge due à des chemins de recombinaison radiatifs faisant intervenir des sites de surface, c'est ce que l'on appelle la fluorescence "deep-trap".

de colloïdes de CdS et ZnS[24]. Les méthodes employées sont généralement des coprécipitations en milieu aqueux de sels de cadmium ($Cd(ClO_4)_2$ par exemple) et de soufre (Na_2S ou H_2S) en présence d'un stabiliseur (nanoparticules, surfactants...). Ce type de synthèse conduit à des objets amorphes, de taille définissable d'après les conditions de synthèse (de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres) mais de dispersion difficilement contrôlable. Le principal avantage de tels protocoles est alors l'accessibilité de la surface et donc la possibilité de choisir la nature des molécules fixées. Il est à noter que le groupe de Grätzel à obtenu à la même époque des résultats similaires[25, 26].

L'identification de la dépendance des propriétés optiques (absorption et fluorescence) en fonction de la taille de nanocristaux de semiconducteurs est attribuable à Ekimov pour les dots en matrice de verre[23, 27] puis à Louis Brus pour les dots colloïdaux[28, 29]. Les années 1981-1983 marquent donc l'émergence de ce nouveau domaine de recherche qu'est la synthèse et l'étude des propriétés physiques des nanocristaux colloïdaux de semiconducteurs.

La décade suivante (1983-1993) voit une lente modification des protocoles de synthèse se mettre en place, afin d'obtenir des échantillons de nanocristaux possédant à la fois une taille contrôlée, une faible dispersion, une cristallinité élevée ainsi qu'une passivation efficace de la surface[30] . De nombreuses approches différentes ont été testées avec plus ou moins de succès. On peut citer tout d'abord l'extension des synthèses en solution aqueuse à des environnements confinés permettant un contrôle plus efficace de la monodispersité : zéolites[31], résine Nafion[32] et micelles inverses[33]. Cette dernière approche en particulier a connu un succès relatif, les nanoparticules obtenues étant facilement précipitables par l'ajout de pyridine[34] et resuspendables en effectuant un échange de ligands ultérieur. Cette approche permettait de répondre à trois contraintes sur les quatre : contrôle de la taille, de la monodispersité et de la passivation via les ligands de surface. Reste la cristallinité : la seule manière d'augmenter celle-ci pour des nanoparticules synthétisées à température ambiante par précipitation étant de les recuire à température suffisamment

élevée afin d'induire une recristallisation. Cette méthode a donc été mise en oeuvre dès 1989 par Moungi Bawendi[35].

On peut également constater lors de cette décade l'apparition de la plupart des ligands utilisés actuellement : phosphines[36], phosphines oxydes[35], thiols[36], amines[37]... ainsi que le début de l'utilisation de précurseurs organo-métalliques[38, 39] solubles en phase organique en lieu et place des sels solubles dans l'eau.

La synthèse-clef, constituée d'une combinaison logique des différentes améliorations développées durant cette décade et répondant enfin à l'ensemble des contraintes structurelles exposées précédemment, est proposée en 1993 par Chris Murray, David Norris et Moungi Bawendi[5]. Celle-ci se déroule de la façon suivante : Un ballon de TOPO sous atmosphère inerte est chauffé jusqu'à 360°C. Un mélange des précurseurs (dimethyl cadmium et sélénium dissous dans la trioctylphosphine) est rapidement injecté au sein du ballon chaud. On assiste alors à une nucléation très rapide des nanocristaux ce qui entraîne une chute brutale de la concentration. La température chute également du fait du volume injecté. Ces deux décroissances brutales stoppent presque immédiatement la nucléation ; un recuit à température inférieure permet la croissance ultérieure des nanocristaux en consommant les précurseurs encore en solution. Cette synthèse permet alors :

- de contrôler la taille des nanocristaux en contrôlant la durée de l'étape de croissance.
- d'obtenir un système de monodispersité élevée en découplant les étapes de nucléation et croissance (tous les nanocristaux apparaissent en même temps puis croissent de la même manière ce qui entraîne une conservation de la monodispersité de l'échantillon.
- d'obtenir une cristallinité élevée en travaillant à haute température.
- et enfin d'avoir une population de nanocristaux très bien passivés en travaillant dans un système de solvants (TOPO et TOP) qui sont aussi de bons ligands des nanocristaux synthétisés.

Les années suivant la publication de ce nouveau type de synthèse connaissent un très fort développement du domaine que ce soit à propos des processus de fabrication, des propriétés physiques des nanocristaux ou encore de leurs applications. Dans la suite, nous citerons simplement quelques publications qui ont eu un impact important sur le développement ultérieur des protocoles de synthèse. De plus, nous nous concentrerons principalement sur les nanocristaux de CdSe (sélénure de cadmium) qui ont initialement motivé le plus grand nombre de travaux, du fait de leur capacité à émettre dans l'ensemble du spectre visible. Ils peuvent donc être considérés comme un système modèle étudié pour mettre au point la majorité des voies de synthèse utilisées aujourd'hui.

Il est possible de classer les différentes modifications de cette synthèse initiale en trois catégories :

- d'une part, les modifications des précurseurs utilisés permettant de passer de précurseurs toxiques, pyrophoriques et chers, à des précurseurs inertes, moins toxiques et bon marché.
- d'autre part, les modifications des ligands de synthèse qui ont un rôle extrêmement important dans la régulation de la réactivité, du taux de nucléation, de la forme et de la cristallinité des matériaux obtenus.
- Enfin, l'apparition de structures complexes, en particulier les systèmes coeurs/coque où il est possible de faire croître de manière épitaxiale un semiconducteur de nature différente sur un coeur initial. Les systèmes coeurs/coques seront étudiés plus en détail dans la dernière partie de ce chapitre.

Chronologiquement, nous retiendrons les modifications-clefs suivantes (cette liste est totalement subjective et permet simplement de placer quelques jalons indiquant les évolutions qui ont abouti aux synthèses que nous utilisons actuellement) :

- précurseurs monomoléculaires[39] : une approche alternative à l'utilisation de précurseurs organo-métalliques est la formation préalable de complexes de type alkyldiséléno-carbamates[40] ou alkyldithiocarbamates[41, 42]. Ceux-ci sont alors décomposés thermiquement dans un milieu coordinant pour donner lieu à la formation de nanocristaux. Cette approche est restée relativement marginale pour la synthèse de nanocristaux de CdSe mais peut être efficacement adaptée à d'autres matériaux et en particulier à la synthèse de coques de ZnS[43, 44].
- identification des impuretés de la TOPO et contrôle de la morphologie des nanocristaux : un premier pas vers une compréhension fine des processus de synthèse et une rationalisation de ceux-ci a été la mise en évidence de la présence de quantités relativement importantes d'impuretés dans la TOP et la TOPO qui jouent un rôle majeur dans le déroulement de la synthèse[45]. En effet, la TOPO peut contenir des acides phosphoniques et phosphiniques. Une faible quantité d'acide hexylphosphonique (de 1 à 3 %) ajoutée à de la TOPO pure conduit à la synthèse de nanocristaux sphériques. Quand la proportion d'acide phosphonique augmente, les nanocristaux synthétisés présentent la forme de bâtonnets[45, 46]. La conclusion formulée est alors que les acides phosphoniques modulent les réactivités relatives des facettes cristallines.
- précurseurs moins toxiques : l'étude de la décomposition du diméthyl-cadmium dans la TOPO pure montre la formation de cadmium métallique[47, 48] alors que la même expérience dans la TOPO présentant des acides phosphoniques engendre la formation immédiate de complexes Cd(phosphonate)$_2$. L'espèce réactive dans la synthèse organo-métallique de CdSe n'est donc pas le diméthyl cadmium mais un cadmium (phosphonate)$_2$. Pourquoi donc ne pas utiliser directement de tels complexes en tant que précurseurs ? Cette approche a alors été développée par le groupe de X.G. Peng avec succès que ce soit en utilisant des phosphonates[47, 49] ou des carboxylates[50].
- solvants non coordinants : l'intérêt d'utiliser la TOPO comme milieu réactionnel a alors décru, son rôle se limitant à celui de ligand relativement faible par rapport aux acides complexant le Cd^{2+}. Utiliser un solvant non coordinant permet alors de maîtriser plus efficacement les processus conduisant à la formation des nanocristaux. En particulier, il est alors possible de réguler dans une certaine mesure la réactivité des précurseurs en contrôlant la quantité de ligands introduits, le seul impératif étant de pouvoir le chauffer à haute température (supérieure à 300°C). Le squalène[51] et l'octadécène[52, 53] ont alors été abondamment utilisés, avec une préférence pour l'octadécène, liquide à température ambiante.
- amines primaires : une autre modification importante du protocole de 1993 a été l'introduction d'un nouveau type de ligands dans le milieu réactionnel, les amines primaires[54, 55, 56] (octadécylamine, hexadécylamine, oleylamine...). La présence de ces ligands augmente la réactivité des précurseurs ce qui induit un taux de nucléation plus élevé et une dispersion plus faible de l'échantillon. De plus, les nanocristaux de CdSe ainsi obtenus sont de rendement quantique bien plus élevé[56, 57] (jusqu'à 85%) ce qui est dû à une meilleure passivation des sites de surface par les amines.
- Sources alternatives de chalcogène : durant une dizaine d'années, la seule source de sélénium a été le sélénium dissous dans une phosphine (trioctylphosphine TOP ou tributhylphosphine TBP) et la seule source de soufre utilisée le bis-triméthylsilylsoufre ((TMS)$_2$S). Ces précurseurs ont une réactivité assez élevée (en particulier le ((TMS)$_2$S) et la formation de structures plus complexes telles que les structures coeur/coque a rapidement nécessité l'utilisation d'espèces moins réactives. Le soufre ou le sélénium dissous dans l'octadécène[52, 58] ou la dodécylamine[59] ont alors été de bons candidats, permettant une réactivité plus faible et un meilleur contrôle des réactions.

Nous pouvons également citer l'utilisation de sélénium en poudre[15], d'oxyde de sélénium[60] ou de thiols[61].

- Synthèses "one-pot" : l'émergence de précurseurs faiblement réactifs voir non réactifs à température ambiante (carboxylates de Cadmium, sélénium en poudre...) a enfin permis la suppression de l'étape d'injection des précurseurs dans le milieu réactionnel à haute température. Un mélange des précurseurs à froid puis un chauffage relativement rapide induit dans un premier temps la formation du monomère, qui se condense en formant les nucléi à partir d'une certaine température bien définie. Ce type de synthèse extrêmement simple à mettre en oeuvre permet l'obtention de nanocristaux de CdSe d'excellente qualité[15, 60].

Il est à noter que les synthèses en milieu aqueux ont également connu une évolution importante ces quinze dernières années et peuvent dans une certaine mesure (pour certains matériaux comme CdTe par exemple) concurrencer directement les synthèses en milieu organique.

1.2.2 Éléments de thermodynamique.

1.2.2.1 Théorie classique de la nucléation.

On appelle nucléation l'apparition localisée d'une phase thermodynamique distincte au sein d'une autre. La nucléation entraîne l'apparition de phénomènes aussi variés que les nuages, les bulles du champagne ou, cas qui nous intéresse ici, les nanocristaux colloïdaux.

Cette nucléation apparaît toujours au sein d'une phase sursaturée : au moment de la nucléation, la phase continue est la phase instable et le germe est composé de la phase stable thermodynamiquement. La force motrice de la nucléation est la compétition entre deux phénomènes :

- une variation de l'énergie libre par unité de volume G_v entre la phase continue et les nucléi (les nucléi sont composés de la phase stable, ce terme est stabilisateur donc négatif).
- la création d'une interface, ce qui coûte de l'énergie, caractérisée par une énergie de surface σ.

On a alors, pour un nucléus de rayon r (figure 1.5) :

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 G_v + 4\pi r^2 \sigma \tag{1.10}$$

On appelle rayon critique r* le rayon pour lequel $\frac{dG}{dr} = 0$. On a donc

$$r^* = -\frac{2\sigma}{G_v} \tag{1.11}$$

et

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3G_v^2} \tag{1.12}$$

Quand r < r* une augmentation du rayon coûte de l'énergie, le nucléus est instable. Au-dessus de ce rayon critique, une augmentation du rayon libère de l'énergie, et les nucléi sont stables et capables de croître. Le rayon critique r* correspond donc au rayon minimum du nucléus pouvant apparaître spontanément au sein d'une solution sursaturée et ΔG^*correspond à l'énergie libre nécessaire pour former un nucléus stable.

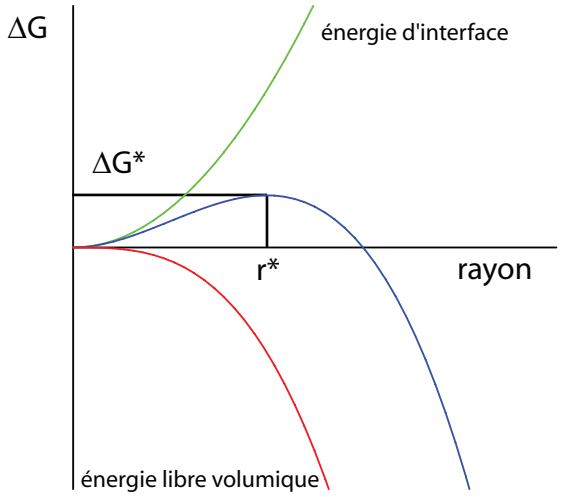


FIGURE 1.5: variation de l'énergie libre du système en fonction du rayon des nucléi

1.2.2.2 "Nucléation-croissance" ; théorie de LaMer.

L'ensemble des synthèses colloïdales de nanocristaux a pour but l'obtention d'une population de nanoparticules aux propriétés équivalentes. Il est alors absolument nécessaire de contrôler la taille et de faire en sorte que la population soit la plus monodisperse possible[62].

Dès 1950, Victor K. LaMer[63] introduit le concept de "burst nucleation" : afin d'obtenir une population d'objets monodisperse, il suffit de découpler les étapes de nucléation et de croissance. Si la nucléation a lieu pendant un temps très court, suivi par une étape de croissance, tous les objets vont croître durant la même durée ce qui conditionnera la taille finale des objets et conservera la monodispersité de la population. La question est donc de savoir comment découpler les étapes de nucléation et de croissance.

LaMer utilise un processus de nucléation homogène. Comme exposé précédemment, un tel processus nécessite le franchissement d'une barrière d'énergie libre afin de créer les nucléi. La courbe de LaMer permet de visualiser les étapes du processus et la manière dont est franchie cette barrière d'énergie (figure 1.6). La concentration en monomère augmente continument en fonction du temps. Lors de l'étape I, il y a accumulation de monomères jusqu'à dépasser le seuil de sursaturation ($S = 1$). Durant cette étape, même si nous sommes en sursaturation ($S > 1$) il n'y a pas nucléation, la barrière énergétique de nucléation homogène à franchir est trop importante. A partir d'un seuil critique ($S = S_c$) le degré de sursaturation est suffisamment important pour permettre de franchir cette barrière énergétique. Il y a formation de nucléi stables et consommation des précurseurs, ce qui occasionne une chute de la concentration en monomères en-dessous du seuil S_c (étape II). L'étape III correspond alors uniquement à une étape de croissance des nanocristaux, sans nucléation parasite étant donné que le taux de sursaturation se maintient en-dessous du seuil critique de nucléation.

En utilisant le modèle de nucléation homogène et en exprimant G_v, variation d'énergie libre entre un monomère en solution et une unité de volume du cristal massif par :
$G_v = \frac{-RT \ln S}{V_m}$ avec V_m le volume molaire du cristal considéré,
on peut écrire :

$$r^* = \frac{-2\sigma}{G_v} = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln S} \tag{1.13}$$

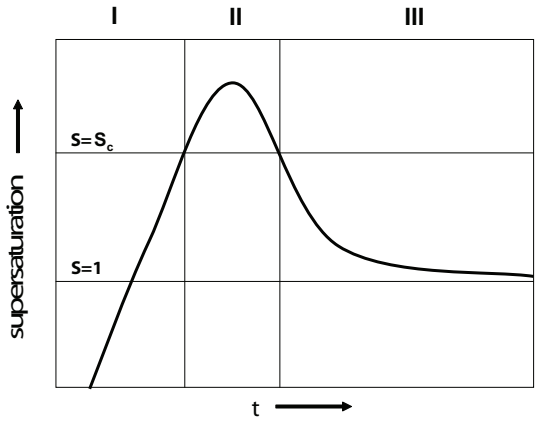


FIGURE 1.6: Courbe de LaMer : évolution du degré de sursaturation en fonction du temps

et

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3G_v^2} = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3\left(RT\ln S\right)^2} \tag{1.14}$$

1.2.2.3 Croissance et "focusing".

Sur la courbe de LaMer, l'étape de croissance pure prend place dès que S<Sc et continue jusqu'à ce qu'il y ait établissement d'un équilibre thermodynamique entre monomères en solution et nano-objets, ce qui se produit en S=1. Il a été montré que dans ce cas, si l'on considère que la croissance est régie par des règles de diffusion, la dispersion moyenne de l'échantillon aura tendance à diminuer pendant cette étape de croissance[64, 65].

1.2.2.4 Mûrissement d'Ostwald.

Nucléation et croissance ne sont pas les deux seuls phénomènes à prendre place au sein du milieu réactionnel lors de la synthèse de nanocristaux. Un dernier phénomène thermodynamique peut avoir lieu, qui cette fois aura pour conséquence d'augmenter la dispersion de l'échantillon considéré.

Le mûrissement d'Ostwald correspond à une interdiffusion des monomères des particules les plus petites vers les particules les plus grosses, ce qui a pour conséquence de diminuer la taille des plus petites particules et finalement de les consommer, ce qui permet la croissance des plus gros objets. La force motrice de ce phénomène est la minimisation de l'énergie libre par particule, qui est proportionnelle au carré du rayon de celle-ci. Ce phénomène a lieu quand la phase de croissance est achevée. On est alors proche de l'équilibre thermodynamique du système, mais les monomères présentant toujours une certaine solubilité dans le milieu réactionnel, des échanges de matière prennent place des plus petites particules vers les plus grosses.

L'ensemble de ces étapes a été modélisé spécifiquement dans le cadre des nanocristaux semiconducteurs, on peut citer en particulier les articles de Rempel[66] et de van Embden[67].

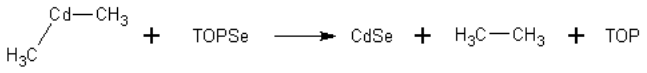
1.2.3 Éléments de mécanistique.

Alors que les premières synthèses historiques de nanocristaux étaient totalement définies en termes de réactions chimiques, la complexification du système par l'utilisation d'une

grande variété de précurseurs, de ligands et le travail à température élevée rend l'écriture des mécanismes de réaction plus délicate. Il est pourtant nécessaire de définir au mieux ces mécanismes afin d'identifier les espèces monomériques, les sous-produits de réaction ainsi que les réactions parasites pouvant avoir lieu. Ce travail permettra de développer une démarche plus rationnelle dans le choix des conditions de synthèse et de devenir, dans une certaine mesure, prédictif.

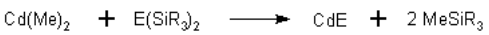
1.2.3.1 Précurseurs organo-métalliques.

Le mode de synthèse proposé en 1993 par Murray, Norris et Bawendi reste simple à écrire en termes de mécanismes réactionnels. La formation des dots est réalisée par l'injection de diméthyl-cadmium, de TOPSe et de TOP dans un ballon de TOPO à 360°C. On assiste ici à une décomposition thermique des précurseurs pouvant s'écrire :



(1)

Une alternative à la TOPSe utilisable pour le soufre et le tellurium a été proposée dans la même publication en utilisant un bis(triméthylsilyl) de soufre ou de tellurium. L'équation bilan est peu modifiée[68] :

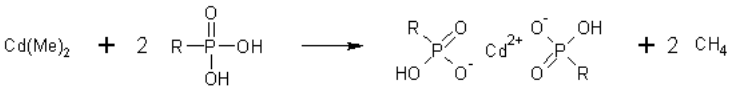


(2)

Jusqu'en 2001, les précurseurs utilisés ont toujours été de ce type : organo-métallique pour le métal (en général diméthyl-cadmium et diéthyl-zinc) et chalcogène dissous dans une phosphine ou lié à deux groupes silane. Il n'y avait donc pas lieu de s'interroger en détail sur les réactions prenant place durant la synthèse des nanocristaux.

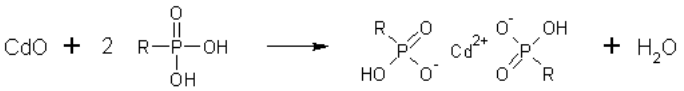
1.2.3.2 Phosphonates et carboxylates.

Les mécanismes précédents seraient vrais en milieu non coordinant. En réalité, le solvant utilisé (trioctylphosphine oxyde) présente des impuretés, identifiées comme étant principalement des acides phosphoniques[69]. Le diméthylcadmium se transforme alors rapidement en phosphonate de cadmium. Le succès des premières synthèses organo-métalliques (utilisant une TOPO à 90%) implique alors que ce type de complexe est une source de cadmium efficace lors de la synthèse de nanocristaux de CdSe[47, 49].



(3)

Le même raisonnement peut être tenu pour les carboxylates de cadmium. Il a en effet également été démontré qu'ils sont des précurseurs efficaces pour la synthèse de CdSe[50]. Les complexes de cadmium sont alors rapidement devenus une alternative aux précurseurs organo-métalliques, présentant le principal avantage d'être non volatils, non pyrophoriques, stables et bon marché. Il est possible de les synthétiser très aisément à partir d'oxyde de Cadmium par exemple, en utilisant la réaction (4) pour les phosphonates ou la réaction (5) pour les carboxylates :



(4)

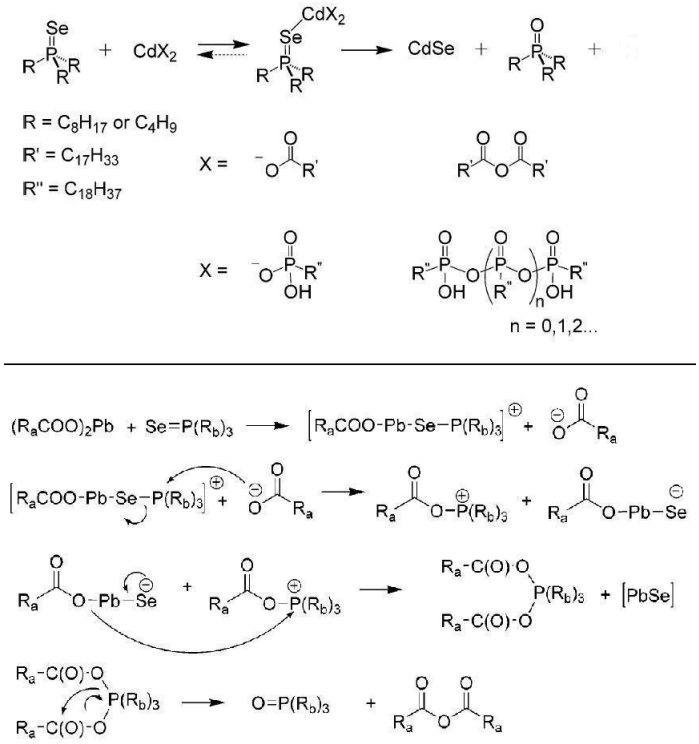
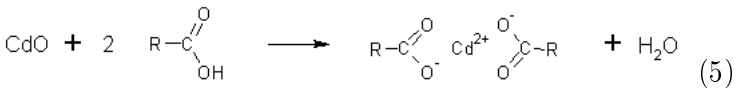


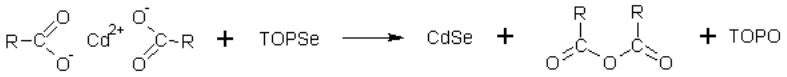
FIGURE 1.7: Mécanismes réactionnels proposés conduisant à la synthèse des nanocristaux de semiconducteurs de CdSe[70] (haut) ou PbSe[71] (bas)



(5)

Quel est alors le mécanisme réactionnel faisant intervenir ces complexes de cadmium ? Les premiers éléments de réponse ont été publiés indépendamment par les groupes d'Alivisatos[70] et de Bawendi[71] entre septembre et décembre 2006 (13 ans après les premières synthèses de QDs utilisant ce type de protocole) (figure1.7).

Tous deux mettent en évidence l'oxydation de la TOP en TOPO accompagnée par la formation d'un anhydride (carboxylique ou phosphonique suivant la nature des précurseurs utilisés). C'est cette oxydation qui permet la réduction formelle de Cd^{2+} en Cd^{0}et donc la formation de CdSe. L'équation bilan serait alors :

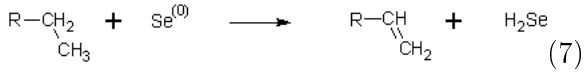


(6)

1.2.3.3 Réactions avec du soufre ou du sélénium moléculaire.

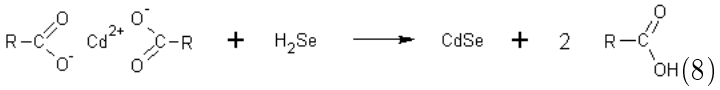
Pourtant, la présence de TOP n'est en aucun cas un élément nécessaire à la formation de nanocristaux de semiconducteurs. Il est tout à fait possible d'utiliser du sélénium en poudre ou du soufre dissous dans l'ODE tout en ayant des rendements de réaction proches de 100%[15, 58]. Le cas le plus simple est par exemple la synthèse proposée par Cao, où du myristate de cadmium et du sélénium en poudre sont chauffés dans l'octadécène jusqu'à 240°C ce qui conduit à la formation des nanocristaux de CdSe. Dans ce cas, quelle est

alors la source d'électrons permettant le passage formel de Cd^{2+} à Cd^0 ? Il a été montré que le sélénium en poudre chauffé dans de la paraffine liquide jusqu'à 300°C conduisait au dégagement d'H_2Se[72], selon la réaction suivante :



(7)

La formation de CdSe s'effectuerait alors selon le schéma suivant :



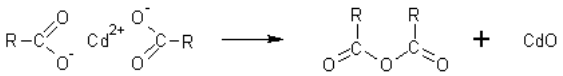
(8)

La formation de H_2Se est observée à haute température (300°C) ; pourtant la synthèse rapportée par Cao fonctionne à des températures inférieures à 200°C. On ne peut donc pas exclure l'existence d'autres mécanismes ou de réactions concertées diminuant fortement l'énergie d'activation.

1.2.3.4 Réactions parasites.

Il est possible d'identifier quelques réactions parasites pouvant avoir lieu au sein du milieu réactionnel et limitant les conditions d'utilisation de certains ligands et précurseurs. Nous discuterons ici uniquement de réactions observées au sein du système que nous utilisons habituellement, c'est-à-dire composé en général de carboxylates de cadmium, d'acide carboxylique, d'une amine primaire, et d'un solvant non coordinant (l'octadécène).

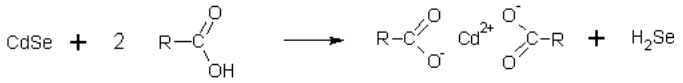
Tout d'abord, les carboxylates de cadmium ne sont stables qu'en-dessous d'une température de décomposition thermique bien définie et dépendante de la taille de la chaîne carbonée. Ainsi, l'acétate de cadmium se décompose thermiquement pour donner un oxyde de cadmium dès 220°C. Pour l'oléate de cadmium, la température de décomposition thermique est plus élevée mais peut tout de même survenir (lentement) au delà de 300°C. On peut décrire ce processus de décomposition selon l'équation-bilan suivante :



C'est un mécanisme également vrai pour le zinc, bien que plus difficile à mettre en oeuvre[73]. En présence d'une amine primaire, la formation de CdO a lieu à une température bien inférieure (autour de 240°C pour le mélange oléate de cadmium / oleylamine) et peut s'écrire :

Ce processus est d'ailleurs utilisé avec succès afin de synthétiser des nanocristaux d'oxydes métalliques et le mécanisme a été identifié[74].

Un dernier type de réaction parasite observé et pouvant fortement influencer les synthèses mises en oeuvre est la dissolution possible des nanocristaux dans un milieu riche en ligands. Nous avons en particulier observé une dissolution complète de nanocristaux de CdSe ou de coeur/coque CdSe/CdS/ZnS dans l'acide décènoique en 24 heures à 65°C. La réaction serait la suivante :



L'échantillon présente effectivement l'odeur d'oeuf pourri caractéristique d'H_2S dans le cas de CdSe/CdS/ZnS.

1.3 Le système coeur-coque.

Un des objectifs majeurs de cette thèse étant le développement et la maîtrise de la synthèse des nanocristaux de semiconducteurs II-VI à structure coeur/coque de type CdSe/CdS et CdSe/CdS/ZnS, nous présenterons ici l'intérêt principal de ce type de nanocristaux et les approches générales utilisées pour leur synthèse.

1.3.1 Intérêt.

En 1996, le groupe de Phillipe Guyot-Sionnest publie la première croissance organométallique d'une coque de ZnS sur un coeur de CdSe[6]. Ce dépôt a pour conséquence une forte augmentation du rendement quantique des nanocristaux (de moins de 10% pour CdSe jusqu'à 50% pour les CdSe/ZnS synthétisés) accompagnée d'une amélioration importante de la stabilité de la fluorescence : celle-ci est devenue beaucoup moins sensible aux modifications des ligands de surface ainsi qu'à l'oxydation. Les premières raisons nous poussant à réaliser des nanocristaux à structure coeur/coque sont donc celles-ci : l'augmentation du rendement quantique des structures obtenues ainsi qu'une plus forte résistance aux modifications de l'environnement et une sensibilité à la photo-oxydation plus faible.

1.3.1.1 Augmentation du rendement quantique.

En quoi le dépôt de ZnS sur un nanocristal de CdSe induirait-il une augmentation de rendement quantique ? La réponse la plus communément admise est que la coque cristalline de ZnS déposée permet une passivation efficace des sites de surface du nanocristal de CdSe. En conséquence, la présence du ZnS supprime un certain nombre de chemins de recombinaison non radiatifs faisant intervenir des pièges de surface. Le rendement quantique est alors fortement augmenté.

1.3.1.2 Confinement des porteurs de charge.

Une seconde conséquence importante de la présence de la coque de ZnS est le confinement des porteurs de charge au sein du coeur de CdSe. En effet, ZnS (Eg=3.61eV) étant un semiconducteur de gap plus élevé que CdSe (Eg=1.74eV), la structure coeur/coque peut être vue comme un puits de potentiel fini, qui confinera l'électron et le trou. La densité de probabilité de présence des porteurs de charge à la surface de nanocristal s'en trouve fortement diminuée, ce qui a pour conséquence de réduire fortement la sensibilité du nanocristal aux modifications de son environnement, telles que les échanges de ligands ou le passage en milieu aqueux. Le rendement quantique de fluorescence sera beaucoup moins sensible à de telles modifications.

Il est intéressant de remarquer que généralement le dépôt de ZnS sur CdSe induit un décalage vers le rouge d'une dizaine de nanomètres du maximum de fluorescence. Ce décalage peut être attribué à une délocalisation partielle de l'électron et du trou au sein de la coque (c'est un puits de potentiel fini, il y a moins de 2eV de différence entre CdSe et ZnS)[75].

1.3.1.3 Résistance à la photo-oxydation.

Une dernière conséquence importante du dépôt de ZnS est l'augmentation de la résistance à la photo-oxydation (et donc au photo-blanchiment) des nanocristaux coeur/coque. Cet effet peut être expliqué d'abord par le confinement des porteurs de charge au sein du coeur de CdSe, ce qui diminue donc l'accès de ceux-ci à la surface et donc réduit les phénomènes de photo-oxydation. D'autre part, les potentiels redox des chalcogènes (S : 0.14V, Se : -0.78V, Te : -0.92V) induisent une oxydation de ceux-ci d'autant plus facilement que leur numéro atomique est élevé. L'oxydation de nanocristaux de CdSe conduit en général à :

$$CdSe + O_2 \rightarrow SeO_2 + Cd^0$$

La photo-oxydation s'accompagne alors d'un décalage de la fluorescence des nanocristaux vers le bleu au fur et à mesure que la taille du dot se réduit. Cet effet peut donc être grandement diminué quand le matériau de la coque est un sulfure (CdS ou ZnS), beaucoup moins sensible à l'oxydation.

1.3.1.4 Séparation spatiale de l'électron et du trou,"wave-function engineering".

Les considérations précédentes s'appliquent à ce que l'on nomme une structure coeur/coque de type I, dans laquelle l'alignement des bandes et la valeur des bandes interdites impliquent un confinement de l'électron et du trou dans le coeur. Il existe aussi les structures coeur/coque de type II, où l'alignement des bandes induit cette fois une séparation spatiale entre l'électron et le trou : l'un des porteurs de charge est localisé dans le coeur tandis que l'autre est localisé dans la coque. Ce type de structure possède un intérêt particulier pour atteindre des longueurs d'ondes fortement décalées vers le rouge par rapport aux bandes interdites des deux constituants du coeur/coque[76]. On peut citer par exemple le système CdTe/CdSe utilisé pour synthétiser des nanocristaux émettant dans l'infrarouge. Une seconde propriété des structures de type II est le temps de vie radiatif beaucoup plus long qu'ils possèdent et qui est dû au faible recouvrement entre les fonctions d'onde des deux porteurs de charge.

1.3.2 Nécessité d'avoir une coque épaisse.

L'objectif initial lors du développement des synthèses présentées au chapitre suivant était d'obtenir les nanocristaux à structure coeur/coque présentant le rendement quantique le plus élevé possible, une finesse spectrale importante et une résistance maximale aux modifications d'environnement telles que les échanges de ligands et le passage en milieu aqueux. Afin d'obtenir l'ensemble de ces propriétés, il est crucial de synthétiser des coques :

- d'un matériau de gap élevé par rapport à CdSe (structure de type I)
- d'épaisseur importante (confinement des porteurs de charge et diminution maximale de la probabilité de présence des porteurs à la surface)
- et de cristallinité parfaite (suppression des sites de recombinaison non radiatifs).

Le ZnS, qui semblerait le meilleur candidat en terme de gap élevé ne permet pas de répondre à l'ensemble de ces impératifs. En effet, la différence de paramètre de maille importante entre les deux matériaux (10.4% entre CdSe et ZnS) ne permet pas la croissance d'une coque d'épaisseur supérieure à deux monocouches[75] sans induire de nombreux défauts dus à la pression générée par la coque et aux dislocations que cela entraîne. Une difficulté majeure apparaît alors : comment combiner efficacement coque épaisse et matériau de gap

élevé ? Deux solutions principales ont été rapportées dans la littérature qui mettent en oeuvre le principe de l'adaptation du paramètre de maille :

- multicoque : comme il est impossible de déposer directement une coque épaisse de ZnS sur CdSe, plusieurs équipes ont développé des structures au sein desquelles un semiconducteur de gap et de paramètre de maille intermédiaire est intercalé entre CdSe et ZnS. Il est possible d'utiliser le ZnSe ou le CdS est ainsi d'obtenir des nanocristaux coeur/multicoque CdSe/CdS/ZnS[77, 78] ou CdSe/ZnSe/ZnS[79, 80].
- gradient d'alliage : si le précurseur de cadmium est de réactivité supérieure à celle du précurseur de zinc, il sera possible sous certaines conditions de synthèse d'obtenir une coque en gradient d'alliage $Cd_{1-x}Zn_xS$ avec x variant de 0 à 1 quand l'on se déplace de l'intérieur vers l'extérieur. Cette variation continue de la composition s'accompagnera d'une variation elle aussi continue du gap et du paramètre de maille, ce qui permettra d'obtenir une coque plus épaisse se terminant en ZnS[81].

1.3.3 Synthèse.

Les croissances de coques développées dans la littérature suivent en général les principes suivants :

- en général, les synthèses proposés découplent formation des coeurs et synthèse de la coque. On procède alors aux étapes suivantes : synthèse des coeurs, précipitation, purification et resuspension dans le solvant de synthèse de la coque puis croissance de la coque.
- injection lente des précurseurs afin d'assurer une croissance homogène du matériau de coque sur les coeurs et non une nucléation secondaire ou une croissance fortement anisotrope.
- température de croissance de la coque plus faible que la température de nucléation du matériau.

Nous distinguerons deux approches différentes permettant la synthèse de nanocristaux coeur/coque : les protocoles mettant en oeuvre un goutte à goutte des précurseurs de la coque et le protocole SILAR[82, 77] (Successive Ion Layer Adsorption and Reaction).

1.3.3.1 Croissance goutte à goutte.

La manière la plus simple de réaliser une coque sur un coeur de CdSe est simplement d'injecter lentement, dans un ballon contenant un solvant et les nanocristaux de coeurs, une solution des précurseurs de la coque. Température et vitesse d'injection sont optimisées de manière à n'avoir aucune nucléation secondaire du matériau de la coque. Cette méthode est très facile à mettre en oeuvre mais présente l'inconvénient de ne pas conserver, en général, la monodispersité de l'échantillon de coeurs initial.

1.3.3.2 Croissance SILAR (Successive Ion Layer Adsorption and Reaction).

Afin de pallier la dégradation de la monodispersité de l'échantillon durant la croissance d'une coque, ce qui indique une croissance non homogène de celle-ci, une nouvelle approche a été développée. Celle-ci propose, non pas de réaliser la croissance de la coque en injectant des précurseurs de manière continue, mais de déposer le matériau de coque séquentiellement, monocouche atomique par monocouche atomique[82]. Cette méthode nécessite tout d'abord de connaître la concentration et la taille moyenne des nanocristaux de CdSe, ce qui peut être déduit du spectre d'absorbance de l'échantillon. Un calcul de la quantité de précurseurs à injecter pour déposer une monocouche est alors effectué. La

synthèse revient à injecter successivement les précurseurs de cations puis d'anions, autant de fois que nécessaire pour déposer le nombre de couches désiré, et à laisser le système réagir entre chaque injection. Cette méthode, tout d'abord développée pour les nanocristaux coeur/coque CdSe/CdS a ensuite été adaptée à des systèmes multicoques tels que CdSe/CdS/$Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$/ZnS[77]. Le succès de ce type de protocole est effectivement l'excellente monodispersité du coeur/coque final, l'utilisation de précurseurs peu toxiques et peu réactifs, le rendement quantique élevé des nanocristaux obtenus ainsi que l'excellente résistance de leur fluorescence aux échanges de ligands (dans le cas des coeurs/multicoques).

Chapitre 2

Synthèses mises en oeuvre.

2.1 Introduction.

2.1.1 Abréviations utilisées.

Une partie des produits chimiques utilisés durant les synthèses porteront les abréviations suivantes :

- ODE : 1-octadécène
- TOP : trioctylposphine
- TOPO : oxyde de trioctylphosphine
- Xte : ethylxanthate
- TDPA : acide tétradécylphosphonique
- TOA : trioctylamine

2.1.2 Synthèse des précurseurs.

Une partie importante des précurseurs utilisés sont fabriqués directement au laboratoire. Nous rapportons ici les protocoles de synthèse développés ainsi que les molarités habituelles correspondantes à ces précurseurs liquides. Dans la suite, les molarités, si elles ne sont pas indiquées, sont celles précisées ici.

- Cd(oléate)$_2$: une solution de Cd(oléate)$_2$ 0.5M dans l'acide oléique est préparée en chauffant un mélange d'acide oléique et d'oxyde de cadmium en poudre à 220°C sous atmosphère d'argon. La solution devient rapidement transparente et incolore. Le mélange est alors refroidi à 80°C et dégazé sous pression partielle afin de retirer l'eau produite par la réaction. A température ambiante, le précurseur se présente sous la forme d'un solide blanc cireux, qu'il est nécessaire de chauffer légèrement (65°C environ) afin de le faire fondre avant utilisation. La solution à 0.5M n'est pas stoechiométrique et correspond à environ un cadmium pour six acides oléiques.
- Zn(oléate)$_2$: le protocole est identique à la différence qu'il est nécessaire de chauffer à 280°C durant 45 minutes avant d'obtenir une solution limpide incolore. A température ambiante, le précurseur se présente également sous la forme d'un solide cireux blanc, qu'il est nécessaire de chauffer (à environ 80°C cette fois) avant utilisation. Le précurseur préparé est généralement une solution de Zn(oléate)$_2$ à 0.5M dans l'acide oléique, ce qui correspond à un rapport Zn :acide d'environ 1 :6.
- TOPSe : dissolution à froid de sélénium élémentaire en poudre dans la trioctylphosphine sous agitation (quelques heures) jusqu'à des solutions à 2 $mol.L^{-1}$. Préparation et conservation dans la boîte à gants (atmosphère contrôlée en oxygène et en eau, quantités inférieures à 0.1ppm), les phosphines et le sélénium s'oxydant rapidement.

Il est à noter que la TOPSe stoechiométrique se prépare de la même manière, se présente sous la forme d'un liquide légèrement verdâtre et correspond à une concentration d'environ 2.4M. En général, nous utilisons des solutions de TOPSe à 1M en Se.

- TOPS : la préparation est identique à celle de la TOPSe. La TOPS étant beaucoup moins sensible à l'oxydation, il est possible de la conserver quelques jours à l'air sans oxydation notable.
- S ODE : il est possible de dissoudre du soufre élémentaire directement dans l'octadécène jusqu'à des solutions à 0.1 $mol.L^{-1}$, la constante de solubilité du soufre ne permettant pas d'aller au-delà. L'ODE préalablement dégazé est chauffé jusqu'à 180 °C en présence de paillettes de soufre élémentaire. La solution est stockée sous gaz neutre.
- Se ODE : De même, il est possible de dissoudre du sélénium directement dans l'octadécène jusqu'à des solutions à 0.1 $mol.L^{-1}$. Le protocole est cette fois un peu différent. Un ballon d'ODE est dégazé à 70°C sous pression partielle puis chauffé jusqu'à 180°C sous atmosphère d'argon. Dans le même temps, une dispersion de sélénium en poudre dans une petite fraction d'ODE est préparée par sonication puis injectée lentement dans le ballon d'ODE chaud. La dispersion de sélénium est noire ; quand celui-ci se dissout dans l'ODE, on obtient un liquide jaune. Il est nécessaire de travailler par injections successives de petites quantités de sélénium et d'attendre la disparition de la teinte noire et l'apparition d'une coloration jaune orangée afin d'éviter l'accumulation puis l'agrégation de la poudre de sélénium (température de fusion de 221°C) ce qui provoquerait l'apparition d'un morceau de sélénium massif au fond du ballon. Après l'injection de la totalité du sélénium, la température est fixée à 220°C durant 30 minutes afin d'assurer une dissolution totale. La solution résultante est limpide et présente une coloration jaune profond.
- Cd(myristate)$_2$: le protocole de fabrication est extrêmement simple et peut être appliqué à la fabrication d'autres carboxylates de cadmium ou de zinc stoechiométriques. 4mmol de nitrate de cadmium tetrahydraté sont dissous dans 40mL de méthanol. Dans le même temps, 12.5mmol de myristate de sodium sont dissous dans 250mL de méthanol (le nitrate se dissout facilement ; le myristate de sodium demande au moins une heure d'agitation forte et de sonication pour se dissoudre). Après solubilisation complète du myristate, la solution de nitrate de cadmium y est lentement versée, entraînant l'apparition immédiate d'un précipité blanc de myristate de cadmium. Celui-ci est filtré et lavé sur büchner avant d'être séché sous vide durant une nuit.
- Zn(Xte)$_2$: nous utilisons également un protocole de complexation/précipitation afin de former l'éthylxantate de zinc. Typiquement, 5mmol de chlorure de zinc II et 10mmol d'éthylxantate de potassium sont dissous dans deux fois 20mL d'eau. Les solutions sont alors mélangées, un précipité blanc se forme immédiatement qui est filtré puis lavé sur büchner.

2.1.3 Méthodes de caractérisation utilisées.

2.1.3.1 Absorbance.

Les spectres d'absorbance sont réalisés à l'aide d'un Cary 5E de Varian.

Ainsi que décrit au premier chapitre, un spectre d'absorbance révèle la structure excitonique d'une population de nanocristaux. Connaissant le matériau, il est alors possible de déduire de ce spectre la taille moyenne des nanocristaux, la dispersion de l'échantillon,

la concentration ainsi que la structure cristalline. Cette méthode de caractérisation très simple est donc également extrêmement puissante et apporte de nombreuses informations. Elle est donc utilisée de manière systématique.

Plus spécifiquement, la taille et la concentration d'un échantillon de nanocristaux de CdSe peuvent être évaluées en utilisant les formules établies par les groupes de X Peng[83] et M Bawendi[84]. Expérimentalement, nous obtenons de meilleurs résultats en combinant ces deux travaux et en utilisant les formules suivantes :

- Pour le diamètre des nanocristaux, la formule empirique établie par Yu[83], utilisant la longueur d'onde du maximum du premier pic excitonique (notée ici λ dans l'équation 2.1), semble donner les résultats les plus proches de la réalité. La longueur d'onde est ici exprimée en nm ainsi que le diamètre.

$$D = (1.6122 * 10^{-9})\lambda^4 - (2.6575 * 10^{-6})\lambda^3 + (1.6242 * 10^{-3})\lambda^2 - 0.4277\lambda + 41.57 \quad (2.1)$$

- Connaissant le diamètre, la concentration peut alors être calculée en utilisant l'absorbance de l'échantillon à 350nm, ce qui permet de s'affranchir de la polydispersité de l'échantillon et des effets de confinement quantique. On peut alors montrer[84] que l'on a la relation suivante (Eq 2.2) en utilisant r en nm :

$$C\,(mol.L^{-1}) = \frac{A_{350}}{r^3} * 6.954 * 10^{-6} \quad (2.2)$$

Enfin, les positions relatives du premier et deuxième pic excitonique permettent d'en déduire la structure cristalline (zinc-blende ou wurtzite[14]). Nous en discuterons plus en détail dans la suite.

2.1.3.2 Fluorescence.

L'acquisition d'un spectre de fluorescence est une mesure complémentaire de l'absorbance qui permet d'observer plus aisément la dispersion de la population de nanocristaux synthétisés. En effet, la largeur à mi hauteur du pic de fluorescence est directement relié à la dispersion en taille si l'on fait l'hypothèse que le rendement quantique de fluorescence des nanocristaux est indépendant de la taille de ceux-ci pour un échantillon donné.

Dans le cas spécifique de la synthèse de structures coeur/coque, les spectres de fluorescence permettront de repérer avec plus de facilité l'apparition d'un phénomène de nucléation secondaire (pourvu que la population secondaire soit fluorescente). De plus, si la largeur à mi-hauteur du pic de fluorescence augmente durant la déposition d'une coque, on pourra en déduire une croissance inhomogène de la coque et donc une augmentation de la polydispersité de l'échantillon. Cela est surtout vrai dans le cas des structures CdSe/CdS.

Enfin, couplée à un spectre d'absorbance une telle mesure nous permettra d'évaluer grossièrement le rendement quantique de fluorescence des nanocristaux synthétisés en comparant l'intégrale de la fluorescence obtenue à un fluorophore organique de référence.

L'ensemble des spectres de fluorescence est réalisé à l'aide d'un Fluoromax-3 de Jobin-Yvon Horiba.

2.1.3.3 Excitation.

Le fluoromètre présent au laboratoire permet de réaliser également des spectres d'excitation (PLE : "photo-luminescence excitation" en anglais). Une telle mesure correspond à fixer la longueur d'onde de mesure de la fluorescence (en général sur le maximum de fluorescence des nanocristaux) et à balayer la longueur d'onde d'excitation. Le rendement quantique de fluorescence étant le même pour toute longueur d'onde d'excitation, si la population de nanocristaux est parfaitement monodisperse, on obtient un spectre identique

à celui d'absorbance[85]. En général, la population de nanocristaux possédant une certaine dispersion en taille, on obtient un spectre qui ressemble au spectre d'absorbance mais où les différents pics excitoniques sont mieux définis. La réalisation d'un spectre de PLE permet donc de ne sonder que la population émettant à la longueur d'onde d'observation.

Nous avons systématiquement utilisé ce type de mesure pour caractériser la croissance de nanocristaux coeur/coque. En effet, la croissance d'une coque sur un coeur de CdSe s'accompagne d'un décalage de la fluorescence vers le rouge (plus ou moins prononcé en fonction de la nature du semiconducteur de coque) et d'une augmentation de la section efficace d'absorption aux longueurs d'ondes inférieures à la longueur d'onde du gap du semi-conducteur massif constituant la coque (500nm environ pour CdS et 360nm environ pour ZnS). Comparer les spectres d'excitation est un excellent moyen de suivre la croissance d'une coque tout en s'affranchissant de phénomènes parasites qui pourraient rendre cette observation difficile sur un spectre d'absorbance. A savoir d'une part l'absorbance de certaines molécules organiques et sous-produits de réaction aux faibles longueurs d'onde (en dessous de 400nm typiquement) ce qui rend difficile l'observation de la croissance d'une coque de ZnS en particulier ; et d'autre part, l'apparition possible d'une nucléation secondaire du matériau de coque ce qui est difficile à discriminer sur un spectre d'absorbance mais qui se voit en comparant les spectres de PLE et d'absorbance.

2.1.3.4 Diffraction de rayons X.

Comme nous le verrons dans la suite, une connaissance précise de la structure cristalline des nanocristaux synthétisés peut être indispensable au choix du protocole de synthèse de la coque. La méthode de caractérisation la plus efficace de la structure cristalline de ces objets reste la diffraction des rayons X de poudres. Le diffractomètre utilisé pour l'ensemble des mesures effectuées est un Phillips X'pert équipé d'une source Cu $K\alpha$. Du fait de la taille nanométrique des cristaux étudiés, il est parfois très difficile d'interpréter les diffractogrammes obtenus. En effet, selon la formule de Scherrer, on aura :

$$\Delta(2\theta) = \frac{0.91\lambda}{R\,cos(\theta)} \tag{2.3}$$

Avec λ la longueur d'onde de la source et R le rayon des particules.

Cette méthode de détermination de la structure cristalline devient en pratique inutilisable pour les petits nanocristaux de CdSe (inférieurs à 3nm de diamètre), les diffractogrammes de poudre des structures zinc-blende et wurtzite étant très proches (voir chapitre sur le polytypisme).

2.1.3.5 Microscopie électronique.

Les mesures optiques, permettant de suivre l'avancement des réactions mises en oeuvre et la croissance des nanocristaux, nous apportent de nombreuses informations mais seraient parfaitement inutiles sans la possibilité de réaliser une observation directe de la morphologie de l'échantillon (taille, dispersion, géométrie, cristallinité des nanocristaux...). Cette observation directe est rendue possible par l'utilisation d'un microscope électronique en transmission (dans notre cas, un Jeol 2010 équipé d'un canon à émission de champ) qui permet de réaliser des clichés à "faible" grossissement (de 50000 à 100000 fois) donnant une information d'ensemble (taille moyenne, dispersion, géométrie) ainsi que des clichés à fort grossissement (500000 à 800000 fois) permettant d'observer la cristallinité des nanocristaux. Les échantillons sont préparés de manière très simple : une grille de cuivre avec une couche de carbone et de polymère est déposée sur un papier absorbant et une goutte de

solution de nanocristaux (concentration d'environ $5\mu M$) dans l'hexane est laissée tomber sur la grille. La majorité de la goutte est absorbée par le papier et le film résultant est laissé sécher à l'air quelques minutes. Après dégazage sous vide durant une nuit, les grilles sont prêtes à être observées au microscope.

Remarques :

- Le contraste entre le coeur et la coque d'une structure coeur/coque est trop faible pour permettre une observation directe de la coque, on déduit la présence de celle-ci par la comparaison de la taille finale de la structure par rapport à la taille du coeur de CdSe initial (diamètre qui est en général simplement évalué en utilisant un spectre d'absorbance)
- Un ensemble de clichés haute résolution peut permettre de discriminer la structure cristalline de l'échantillon observé (entre zinc-blende ie cubique faces centrées et wurtzite ie hexagonal compact, voir chapitre sur le polytypisme pour une explication détaillée)

2.2 Nanocristaux de CdSe.

Le développement de synthèses de nanocristaux de CdSe reproductibles et permettant d'obtenir des populations monodisperses de nanocristaux de taille variant de 2 à 15nm de diamètre est un préalable indispensable à la maîtrise des structures coeur/coque. Le CdSe étant le matériau qui a été le plus étudié ces 15 dernières années, j'ai principalement adapté et modifié des voies de synthèses déjà décrites dans la littérature[82, 15, 14]. Les contraintes que nous nous sommes imposées sont de plusieurs ordres :

- "user-friendly chemistry" : Pas de précurseurs organo-métalliques.
- reproductibilité élevée : ce qui implique de ne pas utiliser de TOPO par exemple dont les lots contiennent en proportions variables des impuretés (acides phosphoniques et phosphiniques) perturbant les synthèses.
- Robustesse : dans la mesure du possible, il est préférable que les synthèses soient peu sensibles à des variations de températures de l'ordre de quelques degrés, notre contrôle de celle-ci (contrôle par PID) ne permettant pas une reproduction parfaite des conditions de température d'une synthèse à l'autre.

2.2.1 CdSe en structure wurtzite.

Ce sont les objets synthétisés en 1993 par Murray, Norris et Bawendi[5]. Les protocoles ont évolué depuis cette publication historique mais restent basés sur un schéma de découplage des processus de nucléation et de croissance par injection des précurseurs dans un ballon de solvant et de ligands porté à haute température. Ne désirant pas utiliser de précurseurs organo-métalliques, le cadmium est apporté par un Cd(oléate)$_2$, le précurseur de sélénium est simplement du sélénium dissous dans de la trioctylphosphine. Le solvant non coordinant de cette réaction est l'octadécène, permettant de fixer la température jusqu'à 315°C environ. Afin d'augmenter la réactivité du carboxylate de cadmium, nous travaillons en présence d'un excès d'une amine primaire, en l'occurrence l'oleylamine, qui jouera également un rôle de ligand et qui régulera la croissance, diminuera la polydispersité et augmentera le rendement quantique des nanocristaux synthétisés. Enfin, une faible quantité de TOPO est utilisée, ce qui a pour conséquence d'augmenter le taux de nucléation.

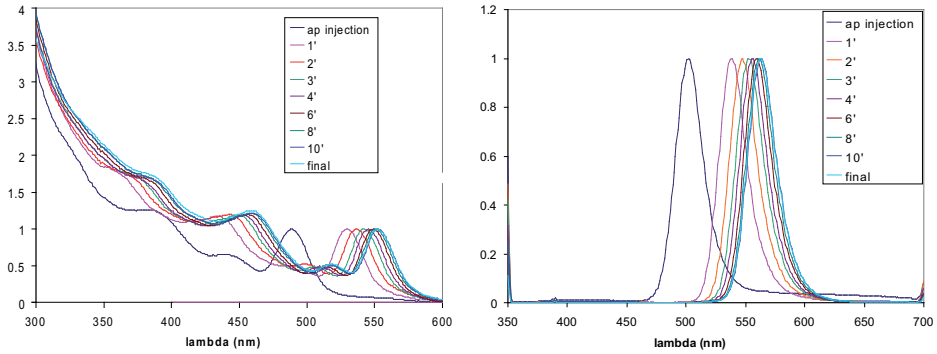


FIGURE 2.1: Spectres d'absorption (gauche) et de fluorescence (droite) des nanocristaux de CdSe obtenus

2.2.1.1 Protocole de synthèse type.

$750\mu L$ de solution de Cd(oléate)$_2$ 0.5M dans l'acide oléique, 8mL d'ODE et 1.3mL de TOPO sont introduits dans un ballon tricol de 100mL et dégazés sous vide à 70°C durant 30 minutes. Le ballon est alors passé sous pression d'argon et porté à 300°C. Une seringue contenant 4mL de TOPSe 1M et 3mL d'oleylamine est rapidement injectée dans le ballon chaud tandis que la température de consigne est fixée à 270°C. Le ballon est laissé à cette température durant 10 minutes puis rapidement refroidi à l'air.

Les nanocristaux résultants sont précipités 2 fois, une première fois à l'aide d'un mélange méthanol :éthanol 2 :8 puis à l'éthanol pur et resuspendus dans 10mL d'hexane.

La réaction est suivie en effectuant des prélèvements du milieu réactionnel à intervalles réguliers.

2.2.1.2 Propriétés optiques.

Les spectres d'absorbance et de fluorescence (figure 2.1) révèlent la synthèse d'une population monodisperse de nanocristaux. On distingue parfaitement sur les spectres d'absorbance la présence de 4 maxima locaux correspondant aux différentes transitions excitoniques. Durant les 10 minutes de croissance, la population reste monodisperse ce qui est révélé par une conservation de la largeur à mi-hauteur du pic de fluorescence (FWHM =25-27nm). La réaction est stoppée après 10 minutes de cuisson afin d'éviter l'entrée dans le régime de mûrissement d'Ostwald, ce qui aurait pour conséquence une augmentation de la dispersion de l'échantillon, visible par un élargissement du pic de fluorescence.

2.2.1.3 Caractérisations structurelles.

La synthèse étant une simple adaptation d'un protocole présent dans la littérature, nous n'avons pas réalisé d'étude en microscopie électronique des échantillons obtenus. La population finale est tout de même caractérisée en DRX afin de vérifier que les nanocristaux obtenus possèdent effectivement une structure wurtzite (fig 2.2). La taille des nanocristaux synthétisés ne permet pas une identification claire de la phase cristalline, on distingue tout de même un faible pic à 35° environ et un plateau vers 46° qui sont des pics de diffraction caractéristiques de la structure wurtzite. Ceux-ci ne sont pas bien définis car la présence d'un faible nombre de défauts d'enpilement diminue fortement leur intensité[5].

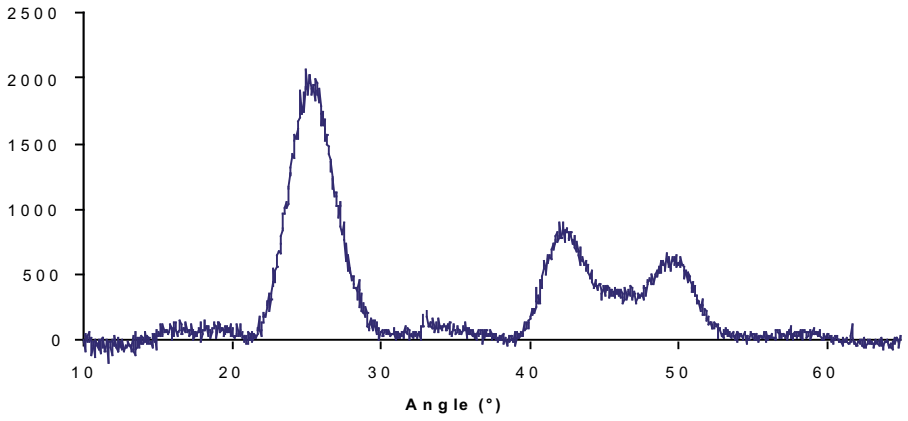


FIGURE 2.2: Diffractogramme de rayons X de poudre des nanocristaux de CdSe obtenus

2.2.2 CdSe en structure zinc-blende.

Les nanocristaux de CdSe synthétisés par voie organo-métallique l'ont d'abord été sous la forme cristalline wurtzite (hexagonal compact). Pourtant, les semiconducteurs II-VI existent sous les formes wurtzite et zinc-blende (cubique faces centrées), la wurtzite étant en général la forme thermodynamiquement stable. Les différences structurelles et énergétiques entre ces deux systèmes cristallins sont faibles mais induisent des différences relativement importantes en termes de propriétés physiques :

- Il existe une différence de gap entre les deux structures.
- La structure excitonique présente également des différences (principalement au niveau de l'écart énergétique entre les deux premiers excitons)
- La structure wurtzite présente un axe de symétrie de révolution (l'axe cristallin $\vec{c}$) qui induit la possibilité aux nanocristaux possédant cette structure de posséder eux aussi cet axe de symétrie et donc de croître suivant des géométries anisotropes de type bâtonnet. En conséquence, travailler en structure zinc-blende devrait permettre de synthétiser des objets plus isotropes.

Les premières synthèses permettant d'obtenir des nanocristaux de structure zinc-blende ont été publiées en 2005[14, 58, 15, 72]. Nous en avons adapté deux, en espérant qu'un contrôle de la structure cristalline permettrait un meilleur contrôle de la croissance de structures coeur/coque isotropes.

2.2.2.1 Synthèse en présence d'acides phosphoniques[14].

Protocole de synthèse. 2mL de solution de Cd(oléate)$_2$ 0.5M dans l'acide oléique et 3mL d'ODE sont introduits dans un ballon tricol de 100mL et dégazés sous vide à 70°C durant 30 minutes. Le ballon est alors passé sous pression d'argon et porté à 240°C. Pendant la montée en température, un mélange d'1.5mL de TOPSe 1M, 1.5mL d'oleylamine et 1g de TDPA est chauffé au pistolet à air chaud jusqu'à dissolution complète du TDPA (point de fusion proche de 100°C). Le mélange liquide est rapidement injecté dans le ballon dont on a retiré le chauffe-ballon afin que la température chute plus rapidement. La température de consigne est alors fixée à 190°C durant 8 minutes pour laisser grossir les nanocristaux. En fin de synthèse, le chauffe ballon est retiré et le mélange laissé refroidir à l'air jusqu'à une température de 80°C. 20 mL environ l'éthanol sont alors ajoutés afin d'éviter une agrégation des dots et du TDPA. Le mélange est alors séparé dans deux tubes de centrifugation de

50mL, complété à l'éthanol et centrifugé. Le précipité contenant les dots et le TDPA est repris dans 2 fois 10mL de toluène et recentrifugé, le TDPA en excès précipite et les dots restent dans le surnageant. Celui-ci est alors précipité une dernière fois à l'éthanol et les dots sont repris dans 10mL d'hexane. Le milieu contient encore du TDPA, qui précipitera lentement au cours des prochaines 24 heures. Il est possible d'accélérer le processus en plaçant l'échantillon à -20°C durant 2 heures. L'échantillon est alors trouble et est centrifugé quelques minutes avant utilisation afin de supprimer le TDPA restant.

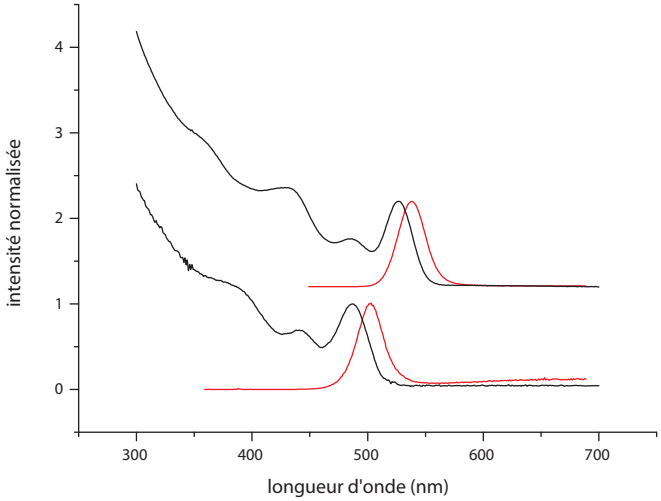


FIGURE 2.3: Spectres d'absorbance (noir) et de fluorescence (rouge) des nanocristaux de CdSe obtenus juste après l'injection (en bas) et en fin de synthèse (en haut).

Propriétés optiques. Cette synthèse permet d'obtenir de petits nanocristaux de CdSe dont le maximum de fluorescence varie de 500nm environ juste après l'injection à 550nm en fin de cuisson (figure 2.3). La largeur à mi-hauteur des pics de fluorescence et la résolution des différents pics excitoniques en absorbance indique la monodispersité de l'échantillon. On distingue une fluorescence dans le rouge (fluorescence "deep-trap") pour les petits nanocristaux induite par des recombinaisons radiatives entre niveaux excitoniques et pièges de surface. Celle-ci disparaît quand la taille des nanocristaux de CdSe augmente et donc que le rapport surface sur volume diminue.

Caractérisations structurelles. Ici aussi, les nanocristaux obtenus sont trop petits pour qu'une caractérisation en TEM (Transmission Electron Microscopy) soit aisée à réaliser et à interpréter. Une diffraction des rayons X de poudre est tout de même effectuée afin de vérifier que la structure des objets obtenus est effectivement zinc-blende (figure 2.4). On observe sur ce diffractogramme uniquement les pics de la structure blende bien que ceux-ci soient très mal résolus du fait de la petite taille des objets sondés (2.5nm de diamètre environ).

Intérêts et limitations de la synthèse. Cette synthèse est aisément modifiable afin d'obtenir des nanocristaux dont le maximum de fluorescence se situera entre 490nm et 550nm. Elle est donc efficace pour obtenir de petits nanocristaux de CdSe. En revanche, nos tentatives de modifier ce protocole afin d'obtenir de "gros" nanocristaux (émettant dans le rouge) n'ont pas été couronnées de succès. Un avantage majeur de ce type de

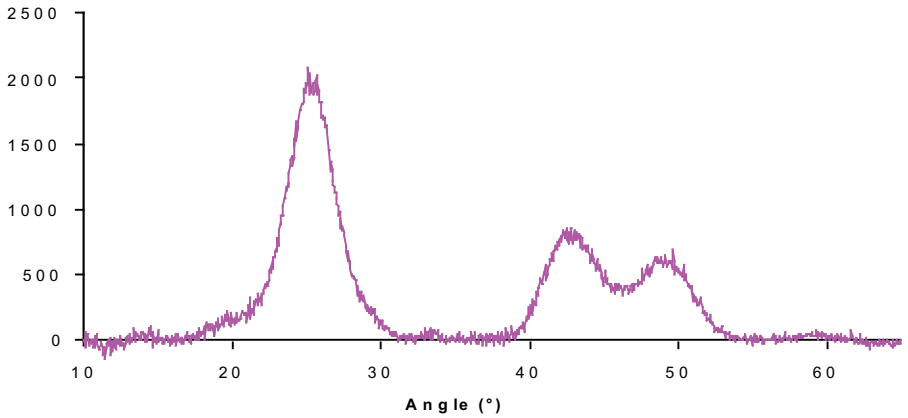


FIGURE 2.4: Diffractogramme de rayons X de poudre des nanocristaux de CdSe zinc-blende

synthèse est la stabilité assez élevée des nanocristaux obtenus. Le fait de posséder une couverture de ligands en acide phosphonique leur confère une résistance supérieure vis à vis du mûrissement d'Ostwald, en particulier lors de la synthèse ultérieure d'une coque sur ces objets. En conséquence, nous avons beaucoup utilisé ce mode de synthèse pour réaliser des structures coeur/coque avec un petit coeur de CdSe.

2.2.2.2 Synthèse sans injection ("one-pot[15]").

Toujours en 2005, est apparu dans la littérature un nouveau type de protocole de synthèse permettant de supprimer l'étape d'injection rapide de précurseurs dans un ballon chaud. Ces nouvelles synthèses ne remettent pas en cause l'image de découplage des processus de nucléation et de croissance. Elles partent du principe que si l'on utilise des précurseurs stables à température ambiante, il existera alors une température bien définie à laquelle ceux-ci se transformeront en précurseurs réactifs pour la condensation de nanocristaux[60, 15]. Quand le mélange de précurseurs atteindra cette température seuil il y aura nucléation, chute de la concentration en précurseurs, puis croissance des nanocristaux jusqu'à consommation des réactifs et établissement d'un état d'équilibre. Ce type d'approche n'est donc pas possible à mettre en oeuvre avec les précurseurs "historiques" qui sont beaucoup trop réactifs mais est rendue exploitable grâce aux précurseurs de type carboxylates qui ne sont réactifs qu'à haute température.

Protocole de synthèse. 174mg (0.3mmol) de Cd(myristate)$_2$ et 12mg (0.15mmol) de sélénium en poudre (100 mesh) soniqués dans 16mL d'ODE sont introduits dans un ballon tricol de 100mL. Le mélange est dégazé sous vide 30 minutes à température ambiante (il ne faut pas chauffer durant le dégazage, au risque d'obtenir une synthèse beaucoup plus polydisperse). Après passage sous atmosphère d'argon, la température de consigne est fixée à 240°C. On observe la disparition du sélénium en poudre vers 170-180°C. La solution devenue transparente se teinte progressivement du jaune jusqu'au rouge profond. La système n'évolue plus après environ 8 minutes à 240°C. 200μL d'acide oléique est injecté en fin de synthèse afin d'assurer la stabilité colloïdale à température ambiante des nanocristaux formés.

Les nanocristaux de CdSe obtenus sont précipités deux fois à l'éthanol et resuspendus dans 10mL d'hexane.

Il est relativement aisé de modifier ce protocole de synthèse afin d'obtenir des dots plus gros et émettant jusqu'à 710nm. Pour ce faire, il suffit de réaliser une réinjection de précurseurs à température plus élevée après la première étape de croissance.

Un protocole typique est alors le suivant : après les 8 minutes de croissance à 240°C (correspondant à une consommation totale du précurseur en défaut initial, à savoir le sélénium), 2mL d'acide oléique sont injectés dans le milieu réactionnel. La température de consigne est alors fixée à 305°C et une seringue contenant 15mL de Se ODE 0.1M et 3mL de Cd(oléate)$_2$ 0.5M dans l'acide oléique est injectée en goutte à goutte pendant 30 minutes une fois que la température du milieu réactionnel atteint 280°C.

Ce protocole permettant d'obtenir des nanocristaux de CdSe émettant dans le rouge lointain peut encore être modifié pour permettre un contrôle plus fin de la géométrie des nanocristaux obtenus, en remplaçant les 2mL d'acide oléique par de l'oleylamine par exemple ou en utilisant de la TOPSe 1M comme précurseur de sélénium.

Propriétés optiques. Ce protocole de synthèse est le plus versatile exposé ici. Il permet, en contrôlant le temps de réaction ou la quantité de précurseurs réinjectés, de synthétiser des nanocristaux de CdSe dont le maximum de fluorescence peut s'étendre de 450nm à 710nm (figure 2.5) tout en conservant une faible largeur à mi-hauteur (en général comprise entre 25 et 28nm). Les objets obtenus fluorescent faiblement, leur rendement quantique est en général médiocre mais ceci est dû à une mauvaise passivation de la surface par les ligands carboxylates et non à un défaut de cristallinité.

Les spectres d'absorbance (figure 2.6) de ce type de synthèse présentent de nombreux pics excitoniques bien définis (jusqu'à six excitons pour les CdSe émettant dans le rouge) ce qui révèle la qualité et la monodispersité des nanocristaux synthétisés.

Caractérisations structurelles. L'accès possible à une importante plage de longueurs d'onde tout en conservant un pic de fluorescence fin indique la possibilité de synthétiser des populations monodisperses de nanocristaux de taille variable, ce qui est confirmé en TEM (figure 2.7). Quelques observations importantes sont à faire sur la géométrie des nanocristaux de CdSe obtenus :

- Pour des petites tailles (jusqu'à 5nm de diamètre environ) les objets obtenus apparaissent sphériques (figure 2.7, en haut à gauche)
- Si l'on provoque une croissance ultérieure par réinjection, on observe l'apparition de facettes, les nanocristaux présentent alors une géométrie pyramidale en général (on distingue également la présence de nanocristaux carrés et rectangulaires) comme le révèle les images TEM (haut-droit et bas-gauche) de la figure 2.7. En dépit de nos efforts, nous n'avons pas réussi à déterminer quelles étaient les facettes cristallines présentées.
- Enfin, une modification du protocole (nature des ligands de surface et des précurseurs) permet l'obtention, si nécessaire, de nanocristaux sphériques de taille élevée (ici environ 8nm de diamètre, figure 2.7 image en bas à droite).

Conclusion. Ce protocole de synthèse est le plus versatile présenté ici. Il permet d'obtenir des nanocristaux de CdSe dont la fluorescence balaye pratiquement tout le spectre visible (de 450 à 710 nm). Une modification du protocole permet de plus de contrôler la géométrie des objets obtenus et de synthétiser des nanocristaux sphériques de toutes tailles.

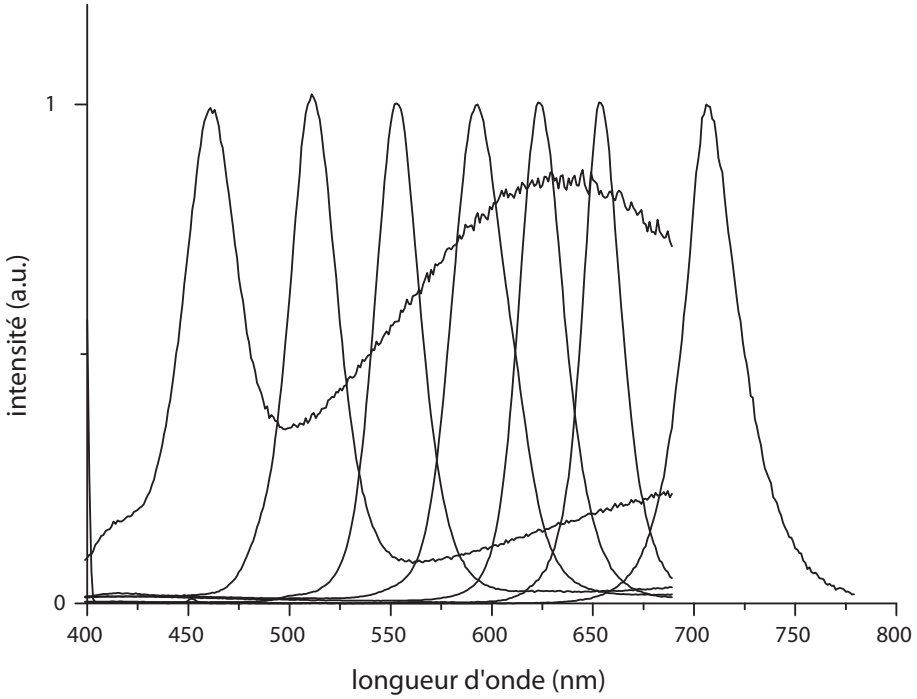


FIGURE 2.5: Quelques spectres de fluorescence de nanocristaux de CdSe obtenus par le protocole § 2.2.2.2. Le protocole initial permet d'obtenir des nanocristaux émettant jusqu'à 580nm environ. Les spectres plus rouges sont obtenus par réinjection. Les plus petits nanocristaux présentent une émission parasite dans le rouge ("deep-trap", voir chapitre 1).

2.2.3 Vers un contrôle du polytypisme ?

Nous venons d'exposer les trois types de synthèse de nanocristaux de CdSe que nous avons utilisé au cours de cette thèse. Ceux-ci permettent d'obtenir deux types de structures cristallines différentes : une structure wurtzite (hexagonal compact) pour le premier protocole et une structure zinc-blende (cubique à faces centrées) pour les deux suivants. Ces structures cristallines peuvent se distinguer sur le spectre d'absorption des nanocristaux en regardant la position du deuxième pic excitonique par rapport au premier. Cette méthode de détermination optique de la structure cristalline est développée au chapitre suivant ainsi que des expériences mettant en évidence la possibilité de contrôler la structure cristalline et le polytypisme des nanocristaux semiconducteurs II-VI en choisissant les ligands de synthèse.

2.3 Un système modèle : nanocristaux coeur/coque CdSe/CdS.

L'objectif de cette étude étant de développer des nanocristaux de fluorescence élevée, robustes (résistants au photo-blanchiment et aux modifications chimiques) dont les synthèses soient reproductibles et faciles à mettre en oeuvre, nous nous sommes tournés très rapidement vers les structures multicoques. Les protocoles de synthèses disponibles dans la littérature n'étant pas en l'état reproductibles (en général par manque d'informations) nous nous sommes dans un premier temps concentrés sur un système modèle : CdSe/CdS.

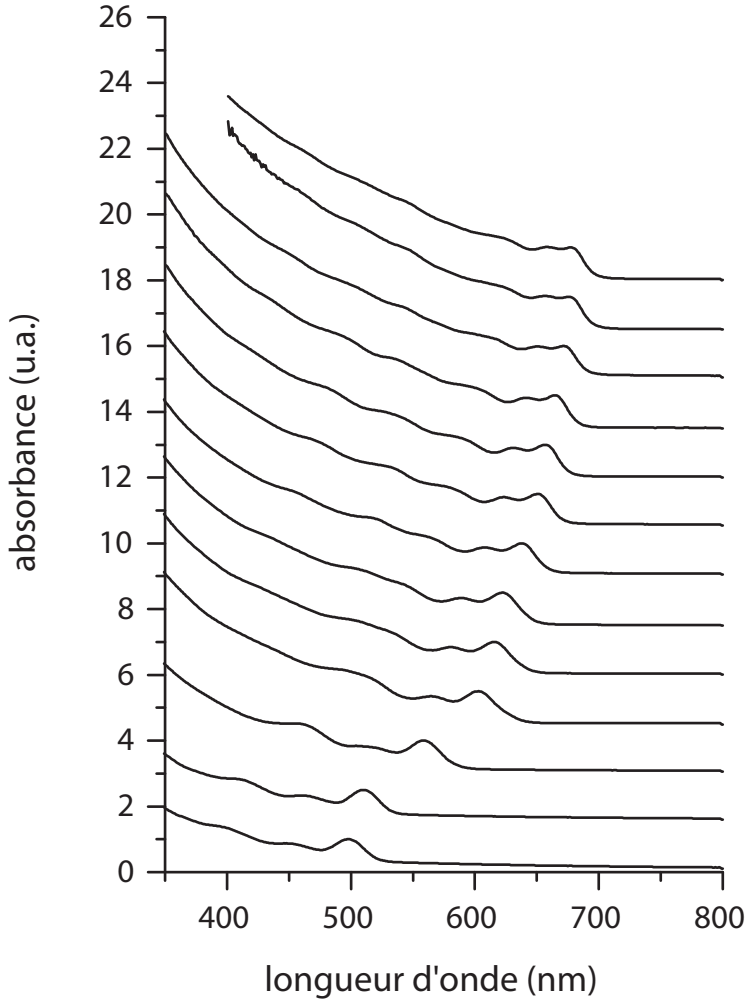


FIGURE 2.6: Exemple de spectres d'absorption obtenus au cours du temps lors d'une synthèse avec réinjection.

En quoi ce système coeur/coque serait il plus facile à mettre en oeuvre ?

- La faible différence de paramètre de maille entre le CdSe et le CdS (4% environ) permet une croissance épitaxiale quelle que soit l'épaisseur de coque déposée.
- Les précurseurs de cadmium utilisés sont plus réactifs que les précurseurs de zinc, il n'est pas nécessaire de travailler à des température extrêmement élevées.
- Enfin, c'est un système simple à suivre spectroscopiquement, la faible différence de gap (comparativement au ZnS) induit un décalage de la fluorescence vers le rouge qui est fonction de l'épaisseur de coque déposée.

Ainsi qu'exposé au chapitre précédent, on peut recenser deux principaux types de croissance de coque dans la littérature. Soit la coque est synthétisée par une injection lente des précurseurs en goutte à goutte à température suffisamment faible pour éviter une nucléation homogène, soit les précurseurs sont injectés de façon séquentielle, et leur quantité est calculée pour assurer une croissance monocouche atomique par monocouche atomique de la coque sur les nanocristaux de coeur présents dans le milieu réactionnel. Nous avons mis en oeuvre ces deux types de synthèse et nous exposerons donc dans la suite les protocoles développés ainsi que leurs spécificités (intérêts et limitations).

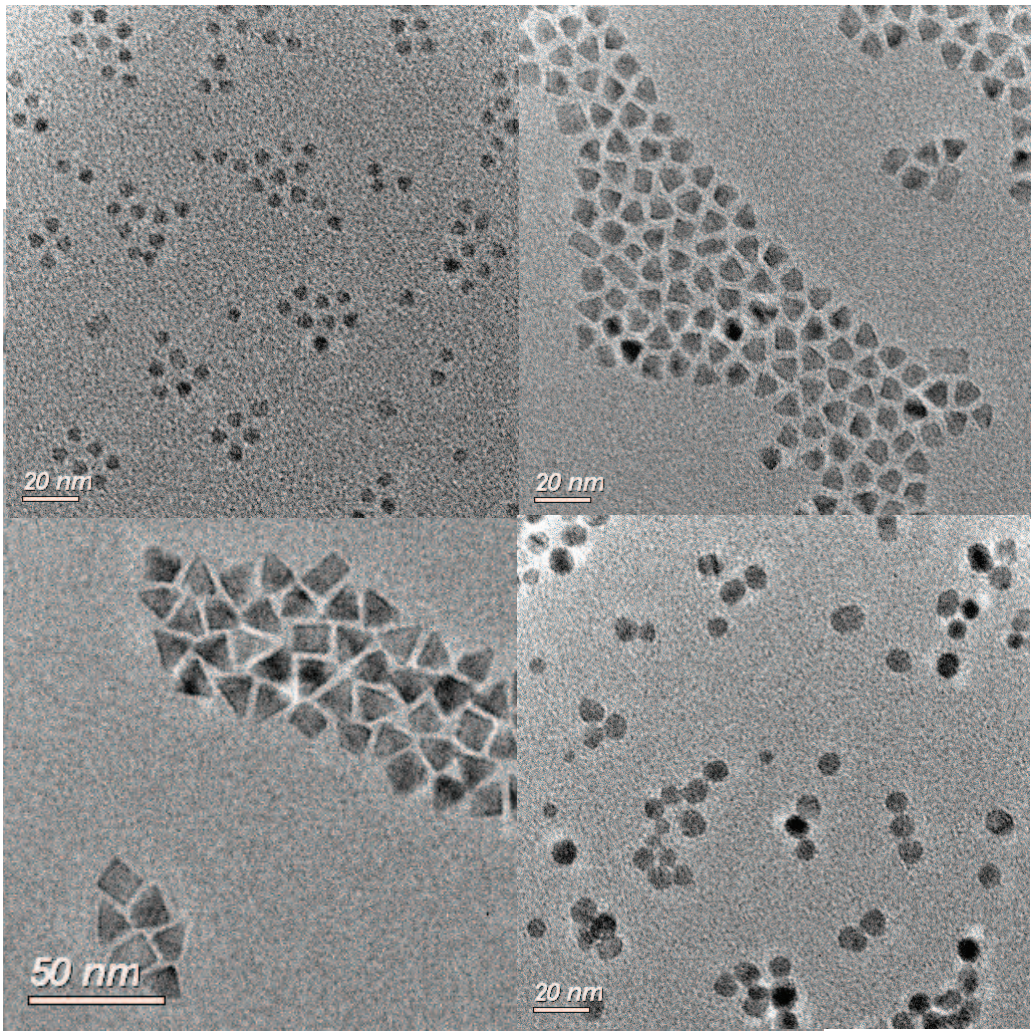


FIGURE 2.7: Images en microscopie électronique en transmission de différents échantillons de nanocristaux de CdSe synthétisés suivant le protocole décrit § 2.2.2.2. Les différences proviennent des réinjections effectuées (quantité et nature). (haut-gauche) 0.2 mmol de précurseurs sous forme Cd(oléate)$_2$ et Se ODE. (haut-droite) 1.5 mmol de Cd(oléate)$_2$ et Se ODE. (bas-gauche) 3 mmol de Cd(oléate)$_2$ et Se ODE. (bas-droite) injection d'oleylamine en fin de synthèse puis réinjection de 1.5 mmol de Cd(oléate)$_2$ et de TOPSe 1M.

2.3.1 La croissance SILAR.

Le principe est décrit au chapitre précédent. Ce type de croissance monocouche atomique par monocouche atomique nécessite de connaître parfaitement la concentration et la taille des nanocristaux de CdSe utilisés pour les coeurs. Il suffit ensuite de réaliser un calcul permettant d'évaluer la quantité de précurseurs nécessaire à la croissance d'une monocouche atomique sur l'ensemble des nanocristaux présents dans le ballon[82, 77]. En pratique, les nombreuses sources d'erreur possibles impliquent de déterminer un coefficient correctif à apporter à la quantité de précurseurs injectés. Les sources d'erreur peuvent être de plusieurs types :

- Erreur sur la taille des nanocristaux : la formule empirique déterminée par Yu[83] fonctionne assez bien, nous n'avons jamais remarqué de différence très importante entre la taille calculée et celle mesurée en TEM.
- Erreur sur la concentration : Les deux articles discutant de la détermination de la concentration de nanocristaux de CdSe en fonction de leur absorbance ne donnent pas de résultats concordants[83, 84]. En général, nous avons observé une différence systématique d'un facteur allant de 1.7 à 2.8 sur l'ensemble des synthèses effectuées, sans corrélation avec la taille des nanocristaux. La formule de calcul de la concentration exposée en début de chapitre est celle qui génère l'erreur la moins importante lors de l'utilisation d'une croissance de coque.
- Erreur sur la réactivité : une hypothèse forte réalisée lors de ce type de synthèse est de considérer qu'au bout d'un temps limité (10 minutes en général pour les synthèses que nous avons développées) la réaction est quantitative i.e. tous les précurseurs ont été consommés. Ce n'est en général pas vrai, il est plus juste de considérer que nous nous sommes approchés d'un état d'équilibre. Tous les précurseurs ne sont jamais consommés, le facteur correctif expérimental déterminé ne sera donc juste que pour un temps de réaction et une température donnée.

Afin de déterminer ce facteur correctif, nous avons établi un premier protocole de croissance SILAR et après synthèse nous avons corrigé les quantités de précurseurs à injecter pour que taille théorique calculée et taille expérimentalement mesurée au TEM soient identiques.

2.3.1.1 Protocole typique.

Les précurseurs utilisés sont une solution de S ODE (préparation décrite §2.1.2) et une solution de Cd(oléate)$_2$ 0.1M dans l'ODE préparé en diluant la solution mère de Cd(oléate)$_2$ 0.5M dans l'acide oléique (§ 2.1.2) dans l'ODE.

5mL d'ODE, 1mL d'oleylamine et 2mL de solution de nanocristaux de CdSe dans l'hexane (issus de la synthèse paragraphe 2.2.1.1, 3nm de diamètre environ, $100\mu M$ en général) sont introduits dans un ballon tricol de 100mL. La solution est dégazée sous pression partielle 30 minutes à 70°C (en faisant attention, l'hexane est volatile, il risque de bouillir fortement). Le ballon est alors transféré sous atmosphère d'argon et la température de consigne est fixée à 230°C. Arrivé à cette température, une première injection de Cd(oléate)$_2$ est réalisée puis après 15 minutes de réaction, la première injection de soufre est effectuée. La température est alors fixée à 240°C et les injections de cadmium et de soufre sont réalisées toutes les 10 minutes.

A la fin de la synthèse le milieu réactionnel est laissé 20 minutes supplémentaires à 240°C puis refroidit à l'air. Quand le ballon est encore chaud (80°C environ), quelques millilitres d'oleylamine sont ajoutés afin de faciliter la précipitation. Celle-ci est effectuée à l'éthanol et les nanocristaux coeur/coque CdSe/CdS résultants sont dispersés et stockés dans 10 mL d'hexane.

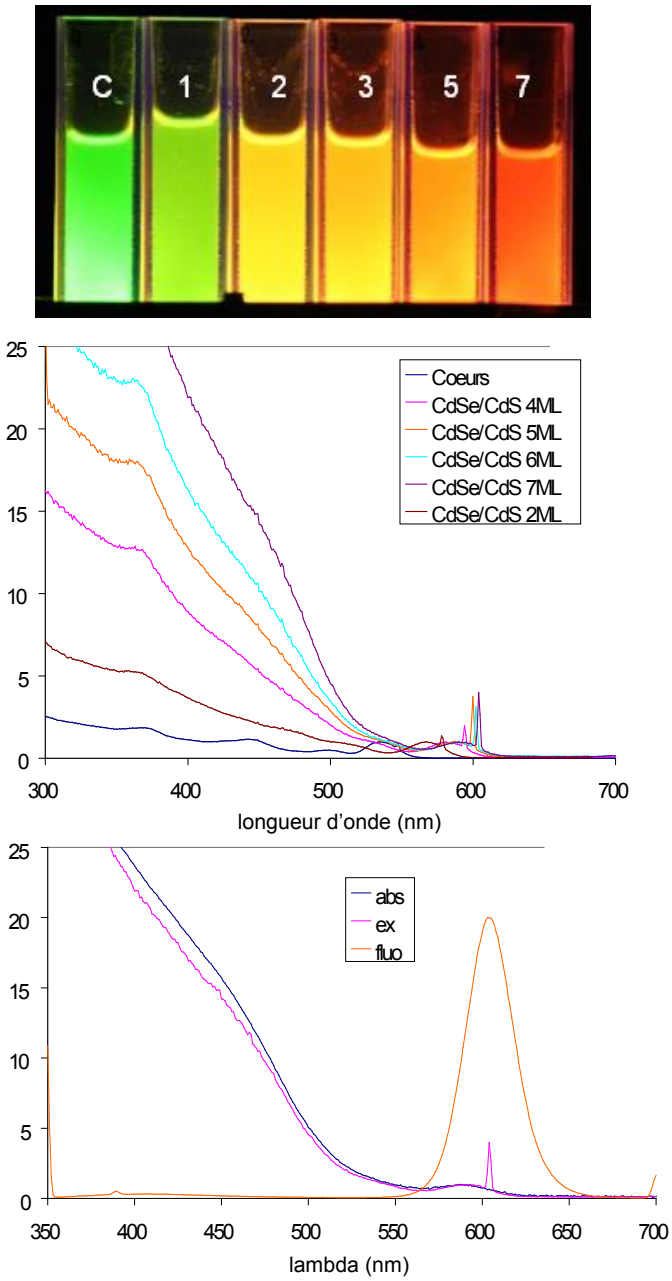


FIGURE 2.8: Photographie des prélèvements effectués en cours de synthèse mettant en évidence le décalage vers le rouge induit par la déposition d'une coque de CdS. Spectres de PLE normalisés au premier exciton réalisés sur les différents prélèvements. Spectres finaux obtenus : absorbance, fluorescence et PLE.

2.3.1.2 Propriétés des nanocristaux résultants.

La réaction est suivie en effectuant des prélèvements du milieu réactionnel avant chaque injection de soufre. On observe à l'oeil une augmentation de la brillance des prélèvements et surtout un décalage continu vers le rouge après chaque épaisseur de coque déposée. Les coeurs de 3nm de diamètre émettant dans le vert ($\lambda_{fluoMax} = 548nm$) les décalages en longueur d'onde sont clairement visibles, on passe du vert au jaune puis à l'orange. Les

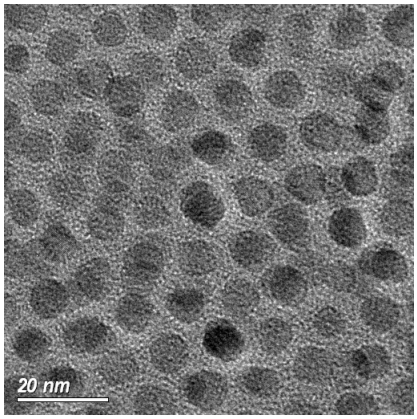


FIGURE 2.9: Image en microscopie électronique en transmission des nanocristaux CdSe/CdS coeur/coque synthétisés.

spectres de fluorescence confirment ce décalage, permettent de vérifier la conservation de la monodispersité de l'échantillon (très faible augmentation de la largeur à mi-hauteur du pic de fluorescence) et l'absence de nucléation secondaire (qui donnerait un pic de fluorescence supplémentaire). Les spectres de PLE montrent, si on les normalise au premier exciton, une forte augmentation de l'absorbance avant 500nm, ce qui est dû à la croissance de la coque de CdS. Enfin, une comparaison entre les spectres d'absorbance et de PLE finaux confirme l'absence de nucléation secondaire et la monodispersité de l'échantillon, ces deux spectres se superposent parfaitement. Une mesure de rendement quantique sur l'échantillon final donne une valeur comprise entre 65% et 75% (il existe une certaine variabilité entre les synthèses et la mesure n'est qu'une évaluation assez grossière).

Cet échantillon est également caractérisé en microscopie électronique à transmission afin de vérifier la monodispersité de la population et d'observer la morphologie des nanocristaux obtenus (fig 2.9). On peut alors remarquer que les nanocristaux synthétisés sont bien monodisperses et de forme sphérique.

Enfin, nous avons récemment démontré que le clignotement des nanocristaux CdSe/CdS était fortement dépendant de l'épaisseur de coque de CdS (voir le chapitre consacré à l'étude du clignotement), une coque suffisamment épaisse (typiquement 5nm) permettant d'obtenir des nanocristaux virtuellement non-clignotants. Ces observations nous ont amené à développer des protocoles spécifiquement dévolus à l'obtention de coques épaisses de CdS.

2.3.1.3 Cas particulier des coeurs CdSe zinc-blende.

Que ce passe t-il si l'on souhaite faire croître une coque de CdS par un protocole SILAR sur un coeur de CdSe zinc-blende ? Ce problème est discuté spécifiquement au chapitre suivant qui traite du contrôle du polytypisme.

2.3.1.4 Discussion du protocole et des résultats obtenus.

Le principal écueil auquel nous nous sommes heurtés lors du développement des protocoles de synthèse de type SILAR provient de phénomènes de nucléation secondaire. Nous leur attribuons plusieurs causes que nous avons alors essayé de minimiser au maximum. Plusieurs faits expérimentaux sont à prendre en compte afin d'expliquer d'où provient cette nucléation secondaire :

- Celle-ci, quand elle apparaît, est visible en fluorescence dès la première monocouche de CdS déposée et l'intensité de fluorescence augmente au fur et à mesure de la croissance de la coque de CdS.
- Son maximum de fluorescence est situé au delà de 500nm et se décale vers le rouge pendant la croissance de la coque.
- Ce phénomène, quand il survient, est souvent accompagné d'un faible décalage vers le bleu de la fluorescence des nanocristaux de CdSe après la montée en température.

L'explication la plus plausible est que, lors de la montée en température du mélange ODE, oleylamine, dots, ceux-ci subissent une dissolution partielle permettant d'établir un équilibre de solubilité CdSebulk,nanocristal <=> CdSe monomérique complexé à l'oleylamine. Lors de l'injection de la première couche de CdS, il y aura nucléation de nanocristaux de CdSeS en plus de la croissance homogène du CdS sur les nanocristaux initiaux de CdSe. Cela provoque donc l'apparition d'une population secondaire de nanocristaux qui va complètement perturber la croissance de la population principale en consommant une partie des précurseurs et en éloignant la synthèse des conditions d'une croissance SILAR.

Cet effet est d'autant plus fort que la quantité d'oleylamine est importante. La dissolution, quand elle survient, est beaucoup plus prononcée à des températures supérieures à 240°C, il est donc nécessaire de prendre soin de ne jamais dépasser 240°C lors de la montée initiale en température.

En conclusion, les croissances de coque de type SILAR, quand elles sont bien menées, permettent d'obtenir des populations de nanocristaux parfaitement isotropes et très monodisperses. Il est tout de même nécessaire d'optimiser le protocole en fonction de la taille des coeurs utilisés mais celle-ci reste assez versatile. Il reste un problème de reproductibilité des synthèses, nous ne sommes pas capables d'assurer un taux de réussite de 100% des croissances de coque.

2.3.2 Croissance en goutte-à-goutte.

Les croissances de coque par un protocole type SILAR donnent de bons résultats mais restent extrêmement fastidieuses. La nécessité de réaliser la croissance monocouche atomique par monocouche atomique immobilise le thésard devant le ballon durant de longues heures. Un protocole de croissance réalisable en goutte à goutte avec un pousse seringue devient alors rapidement très attractif.

Il existe une myriade de protocoles de croissance d'une coque en CdS dans la littérature. Nous souhaitons un protocole utilisant des précurseurs peu toxiques, simple à mettre en oeuvre et permettant la croissance d'une coque relativement épaisse. Le protocole proposé par l'équipe de Lim[81] paraissait particulièrement attractif car il combinait l'ensemble de ces exigences avec l'avantage supplémentaire de pouvoir créer des coques en gradient de composition $Cd_{1-x}Zn_xS$.

La reproduction directe du protocole décrit ne donnant pas de résultats satisfaisants, nous avons modifié celui-ci afin d'obtenir le matériau voulu.

2.3.2.1 Protocole de synthèse typique.

2mL de solution de nanocristaux dans l'hexane (issus du protocole § 2.2.2.2, $35\mu M$ environ, 3nm de diamètre), 8mL de trioctylamine (TOA) et $600\mu L$ de Cd(oléate)$_2$ 0.5M dans l'acide oléique sont introduits dans un ballon tricol de 100mL. Le mélange est dégazé sous pression partielle à 70°C durant 30 minutes. La solution, sous pression d'argon est alors chauffée jusqu'à 260°C et un mélange de 3.4mL de TOA, $600\mu L$ de TOPS 0.5M et 1mL d'acide oléique est lentement injecté durant 4h. A la fin de la réaction, le mélange est

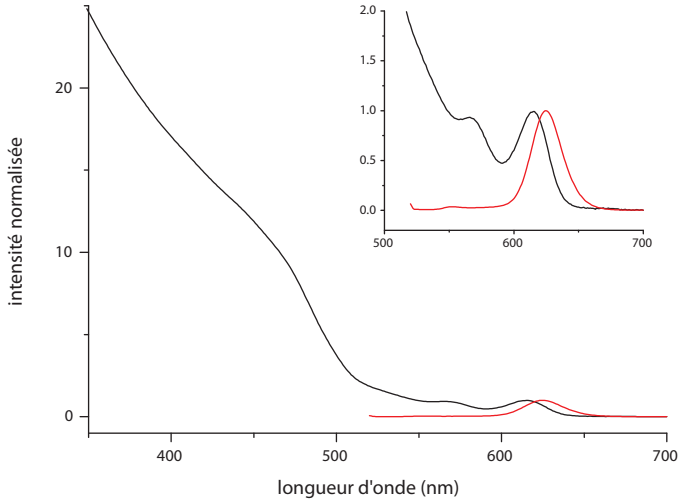


FIGURE 2.10: Spectres d'absorbance (noir) et de fluorescence (rouge) normalisés des nanocristaux coeur/coque CdSe/CdS obtenus par injection en goutte à goutte durant 4h à 260°C. L'encart est un agrandissement des spectres au niveau du premier exciton.

laissé à refroidir puis les nanocristaux sont précipités par ajout d'éthanol et resuspendus dans l'hexane.

Une modification du protocole est la suivante : température de croissance : 300°C ; injection en 4 heures. Cette modification permet d'obtenir des nanocristaux sphériques (voir paragraphe suivant).

2.3.2.2 Propriétés des nanocristaux résultants.

Les nanocristaux résultants présentent des spectres de fluorescence et de PLE caractéristiques d'une structure coeur/coque CdSe/CdS (figure 2.10). Le rendement quantique de fluorescence est élevé (environ 70%) dès la fin de la synthèse et sans nécessité d'une exposition ultérieure sous rayonnement UV. La synthèse présentée permet l'obtention de nanocristaux coeur/coque de structure zinc-blende, ne présentant pas de polytypisme visible que ce soit en PXRD ou en TEM (voir chapitre suivant). Il est à noter que ce type de protocole ne fonctionne pas avec des nanocristaux de CdSe en structure wurtzite. Enfin, une étude en microscopie électronique en transmission (figure 2.11) révèle la monodispersité des échantillons obtenus ainsi que la possibilité de contrôler dans une certaine mesure la géométrie de ces nanocristaux en choisissant la température d'injection des précurseurs (260°C : géométrie pyramidale ; 300°C géométrie sphérique). La structure pyramidale observée sur la synthèse à basse température ne correspond pas à des tétraèdres, les angles observés en TEM n'étant pas tous égaux et en général, la figure de diffraction observée en haute résolution correspond à un plan (1,2,0) et non à un plan (1,1,1). Nous ne sommes actuellement pas capable d'identifier et de discuter la géométrie obtenue, bien que celle si corresponde apparemment à celle également obtenue pour des gros CdSe zinc-blende (voir paragraphe 2.2.2.2).

2.3.2.3 Intérêt de la synthèse et limitations.

Le protocole de synthèse développé permet une obtention aisée de nanocristaux coeur/coque CdSe/CdS en structure zinc-blende. Celui-ci est très facile à mettre en oeuvre et ne né-

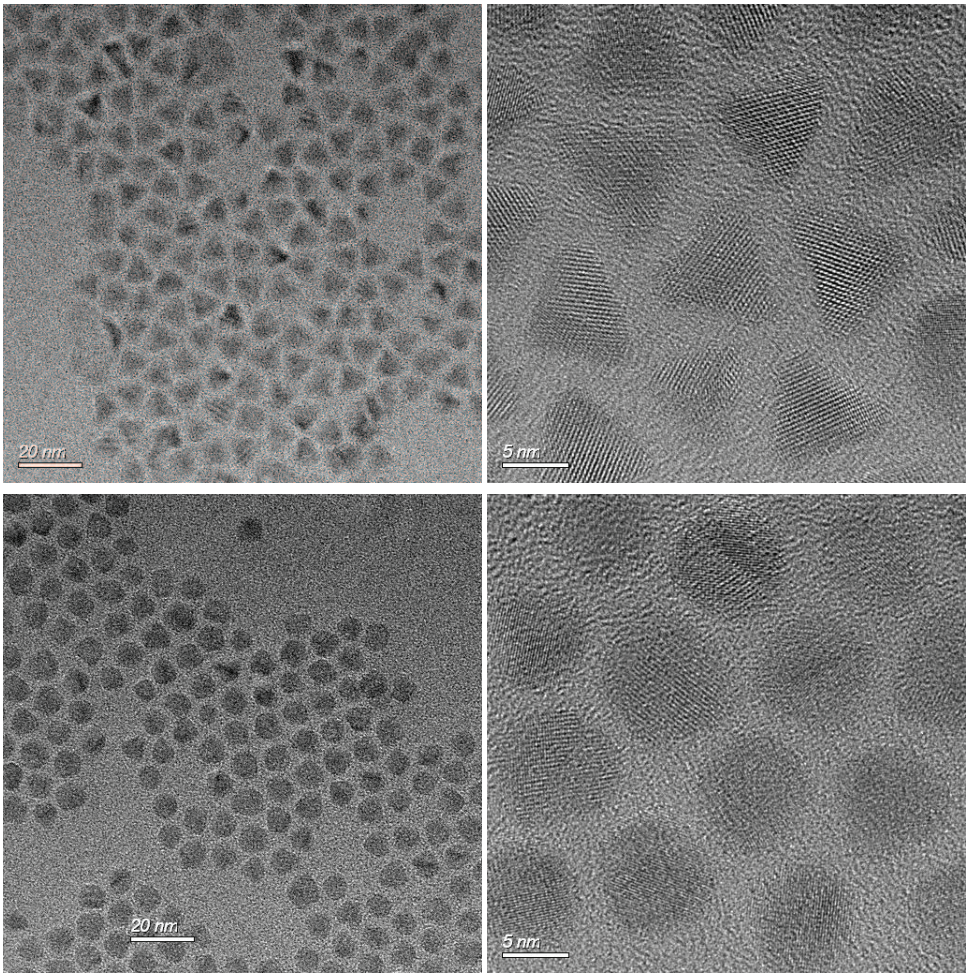


FIGURE 2.11: Images en microscopie électronique en transmission des nanocristaux coeur/coque CdSe/CdS synthétisés par injection en goutte à goutte. En haut, la température du ballon est de 260°C, en bas, celle-ci est de 300°C.

cessite pas d'injections multiples. Les nanocristaux résultants présentent un rendement quantique élevé et peuvent être isotropes en fonction de la température d'injection utilisée. Enfin, ce type de synthèse est très intéressant d'un point de vue biochimique car les nanocristaux obtenus sont très faciles à purifier et en conséquence s'encapsulent très aisément dans des micelles de phospholipides PEG.

La principale limitation de ce type de protocole est actuellement notre incapacité à l'adapter, que ce soit pour réaliser des synthèses coeur/multicoque (voir partie 2.4 de ce chapitre) ou bien pour réaliser une croissance de coque épaisse. En général, ce protocole dévie d'une croissance homogène isotrope quand on essaie de faire croître une coque très épaisse. Nous obtenons alors des échantillons très polydisperses. Les essais d'optimisation en jouant sur la température et le temps d'injection n'ont pas porté leurs fruits.

2.3.3 Mimer le processus nucléation-croissance.

Comme présenté plus haut, une partie de travail de synthèse effectué sur les structures coeur/coque CdSe/CdS a pour but l'obtention de nanocristaux à coque de CdS très épaisse et de cristallinité élevée afin d'étudier leur comportement en clignotement. Précédemment,

la seule synthèse présentée permettant d'obtenir de tels objets est le protocole SILAR modifié sur coeurs zinc-blende (§ 2.3.1.3). Ce protocole présente quelques inconvénients :

- durée importante et immobilisation de l'opérateur de nombreuses heures
- ne fonctionne efficacement que sur la synthèse de coeur présentée
- ne permet pas de faire varier fortement la taille du coeur et de la coque.
- présente une reproductibilité assez faible.

En conséquence, nous avons cherché à développer des protocoles permettant d'obtenir des populations de nanocristaux CdSe/CdS présentant les caractéristiques suivantes :

- reproductibilité élevée.
- possibilité de faire varier fortement la taille du coeur et celle de la coque.
- obtention d'une population finale monodisperse et isotrope afin d'assurer qu'une étude en nanocristal unique reflétera un comportement d'ensemble.
- Synthèse d'une coque très cristalline afin d'éviter au maximum que les défauts d'interface et de structure n'interfèrent avec les observations.

Afin de répondre à ce cahier des charges, nous avons adopté la démarche suivante :

- D'une part, la seule synthèse de coeurs CdSe que nous maîtrisons et qui permettrait d'obtenir toutes les tailles de coeurs désirées est la synthèse sans injection présentée paragraphe 2.2.2.2. C'est donc à partir de ce type de nanocristaux que nous allons travailler, ce qui impose une structure cristalline zinc-blende.
- Les synthèses de coque en goutte à goutte présentées au dessus sont adaptées à la structure zinc-blende mais ne permettent pas de réaliser des coques très épaisses, on assiste à une perte de la monodispersité de l'échantillon.
- Les synthèses types SILAR sont à proscrire pour les raisons évoquées ci-dessus.
- Une troisième approche présentée dans la littérature sous le nom de "seeded-growth" à l'air de présenter presque toutes les caractéristiques désirées pour nos synthèses. Ce type d'approche permet d'obtenir rapidement (quelques dizaines de minutes à quelques heures) en une unique injection une coque très cristalline et des objets très monodisperses[86]. Le principal problème reste que cette approche est utilisée afin d'obtenir des nano-objets anisotropes (bâtonnets ou tétrapodes). Nous allons essayer d'adapter cette technique à la croissance d'objets isotropes.

2.3.3.1 Hypothèse de travail.

L'objectif est de supprimer toutes les causes possibles de nucléation secondaire et de travailler avec des ligands contrôlant la croissance afin d'obtenir des échantillons monodisperses et isotropes.

2.3.3.2 Approche "seeded growth".

Le principe général d'une telle synthèse est d'utiliser des précurseurs peu réactifs, en concentration élevée dans le milieu réactionnel chaud et d'injecter des germes (nanocristaux de CdSe par exemple) afin d'initier la croissance. La croissance de la coque s'effectue alors rapidement, la température élevée permettant l'obtention d'un matériau cristallin tandis que les ligands utilisés contrôleront la géométrie et la dispersion de l'échantillon.

Ce type de protocole étant généralement utilisé pour obtenir des bâtonnets ou des tétrapodes, le milieu réactionnel contient en quantité importante un acide phosphonique à courte chaîne carbonée (acide hexylphosphonique en général), connu pour empêcher la croissance des faces wurtzite perpendiculaires à l'axe c. Souhaitant obtenir des objets isotropes, nous supprimons dans un premier temps cet acide phosphonique.

Le choix des précurseurs est dicté par leur faible réactivité. Nous choisissons donc :

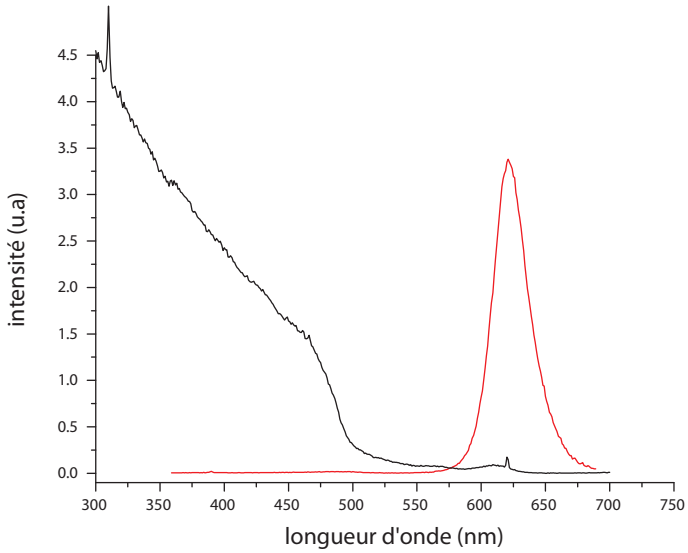


FIGURE 2.12: Spectres de fluorescence (rouge) et d'excitation (noir) des nanocristaux CdSe/CdS synthétisés.

- Un phosphonate de cadmium pour le cation, en l'occurrence le tétradécylphosphonate de cadmium, noté $Cd(TDPA)_2$ dans la suite.
- Le précurseur de soufre sera la TOPS à 2M qui est également très stable.

Protocole typique :

15mL de trioctylamine, 0.6mmoL d'oxyde de cadmium (CdO) et 1.2mmol de TDPA sont introduits dans un ballon tricol de 100mL. Le mélange est chauffé jusqu'à 300°C sous circulation d'argon afin de permettre le dégagement de l'eau formée par la création du complexe $Cd(TDPA)_2$. Une fois la solution limpide, le milieu est chauffé jusqu'à 315°C et 2mL d'oleylamine, 0.2μmol de nanocristaux de CdSe (issus du protocole § 2.2.2.1, structure zinc-blende, 2.5nm de diamètre environ) dispersés dans un minimum de TOA et 150μL de TOPS 2M sont rapidement injectés. La solution s'assombrit immédiatement et celle-ci est laissée une heure à réagir toujours à 315°C.

Les nanocristaux obtenus sont très fluorescents (rendement quantique supérieur à 70%), présentent un spectre de fluorescence fin et un spectre en PLE caractéristique d'une structure CdSe/CdS à coque épaisse (figure 2.12).

Observés au microscope électronique en transmission,ces objets sont fortement anisotropes. On distingue à la fois des bâtonnets et des tétrapodes, d'un diamètre moyen de 6nm et de longueur d'environ 20nm. Contrairement à ce que pourraient laisser imaginer les spectres de fluorescence et d'excitation, l'échantillon est de plus assez polydisperse. Cette approche ne permet donc pas d'obtenir un ensemble de nanocristaux isotropes et monodisperses mais la cristallinité et le rendement quantique sont excellents.

2.3.3.3 Modifications.

Nous souhaitons conserver l'excellente cristallinité et le rendement quantique élevé de la synthèse précédente tout en obtenant des objets isotropes. La suppression de l'acide phosphonique à courte chaîne n'est pas suffisante pour obtenir des objets isotropes, nous remplaçons donc le précurseur $Cd(TDPA)_2$ par un $Cd(oléate)_2$ qui se décompose à plus basse température et qui est donc plus réactif mais qui n'induit pas, à notre connaissance, de

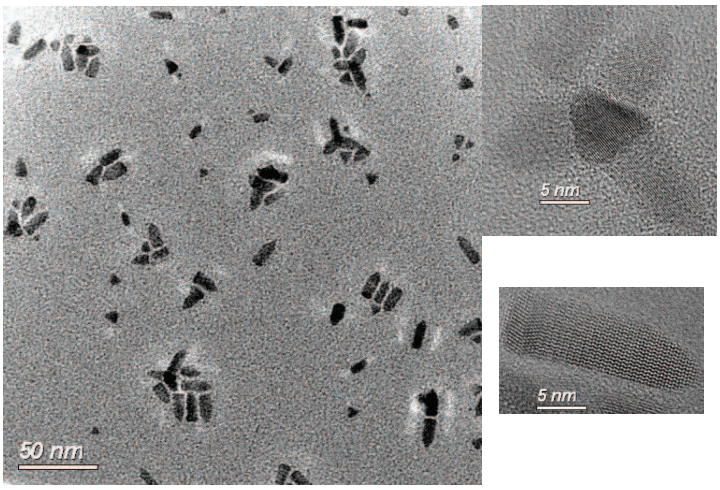


FIGURE 2.13: Images en microscopie électronique en transmission des nanocristaux CdSe/CdS obtenus.

croissance anisotrope. L'utilisation de la TOPS comme précurseur de soufre n'est pas non plus une bonne solution, le protocole reviendrait à une synthèse du type de celle exposée § 2.3.2 qui nécessite une injection lente des précurseurs. Nous revenons donc au soufre dissous dans l'ODE. Afin d'éviter les phénomènes de nucléation secondaire, nous travaillerons avec une concentration relativement élevée de nanocristaux de CdSe initialement dans le ballon et en l'absence de ligands supplémentaires. Enfin, il est toujours nécessaire de travailler en présence d'amine primaire afin d'augmenter la réactivité des précurseurs et de contrôler la croissance, celle-ci sera donc injectée à chaud au moment du début de la déposition de la coque.

Un protocole typique sera donc le suivant :

5mL d'ODE et 2mL d'une solution de nanocristaux de CdSe dans l'hexane (issus du protocole § 2.2.2.1, structure zinc-blende, 2.5nm de diamètre environ, $100\mu M$) sont introduits dans un ballon tricol de 100mL et dégazés 30 minutes à 70°C. Après passage sous atmosphère d'argon, la température est augmentée jusqu'à 305°C. 1mL d'oleylamine est alors injecté, suivi d'une injection lente (goutte à goutte d'une heure) d'une seringue contenant 3mL de Cd(oléate)$_2$ 0.5M dans l'acide oléique et 15mL de S ODE 0.1M.

Cette fois, le protocole de synthèse fonctionne parfaitement. Nous obtenons des nanocristaux coeur/coque CdSe/CdS fortement fluorescents (de rendement quantique supérieur à 60%) qui sont bien sphériques, isotropes et monodisperses (figure 2.14). Cette synthèse est donc parfaitement adaptée à la croissance de nanocristaux CdSe/CdS à coque épaisse, elle est de plus très facile à mettre en oeuvre. Le seul point à optimiser est la vitesse d'injection des précurseurs, c'est le choix judicieux de celle-ci qui permet l'obtention d'une population monodisperse et l'absence de nucléation secondaire.

2.4 Les nanocristaux coeur/multicoque CdSe/CdS/ZnS.

Il a été possible de développer avec succès des protocoles de synthèse de nanocristaux coeur/coque CdSe/CdS que ce soit par des approches de type SILAR ou goutte à goutte. Nous exposerons ici en quoi ces deux approches peuvent être adaptées à la croissance de structures coeur/multicoques.

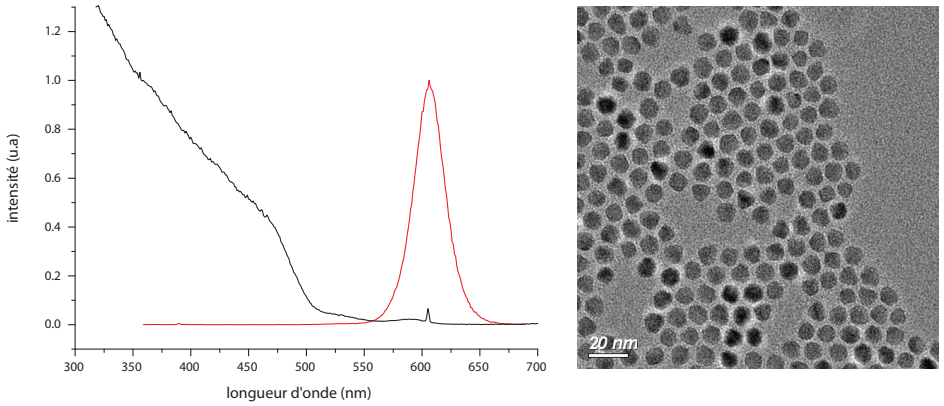


FIGURE 2.14: Gauche : spectres de fluorescence (rouge) et d'excitation (noir) des nanocristaux CdSe/CdS obtenus par injection rapide à 305°C. Droite : image de microscopie électronique en transmission de ces mêmes nanocristaux.

2.4.1 Croissance couche par couche (SILAR).

Nous allons utiliser un protocole type SILAR pour synthétiser des nanocristaux de structure CdSe/CdS/ZnS. De la même manière que pour les structures coeur/coque CdSe/CdS, l'événement à éviter reste l'apparition d'une nucléation secondaire. Les périodes critiques de ce type de protocole sont les changements de matériaux. Ceux-ci impliquent un changement d'un précurseur et donc une modification des réactivités et de l'équilibre thermodynamique du système. En prenant quelques précautions lors de ces étapes, il est possible d'obtenir un protocole général permettant la croissance de multicoques CdS/ZnS sur toute taille de coeurs.

2.4.1.1 Protocole typique.

Il est possible d'utiliser plusieurs types de synthèses de coeurs CdSe avec ce protocole. En général, j'utilise soit la synthèse présentée § 2.2.1.1 soit celle présentée § 2.2.2.1 qui permet d'obtenir de plus petits coeurs. Ces nanocristaux coeur/multicoque étant fortement utilisés au laboratoire, je présente ici une synthèse utilisant la totalité des coeurs CdSe produits par un des protocoles cités.

25mL d'ODE, 5mL d'oleylamine et 10mL de solution de nanocristaux de CdSe (environ $100\mu M$ généralement) sont introduits dans un ballon tricol de 250mL. Celui-ci est dégazé sous vide à 70°C durant 30 minutes en prenant soin de ne pas placer le mélange directement sous un vide poussé car il contient une quantité importante d'hexane volatil. Le milieu réactionnel est alors placé sous pression d'argon et les précurseurs correspondant à la première monocouche sont injectés simultanément dans le ballon. La température de consigne est alors fixée à 230°C, quand celle-ci est atteinte, le milieu est laissé 15 minutes à réagir. La température est augmentée jusqu'à 240°C et les précurseurs de cadmium puis de soufre sont injectés successivement toutes les 10minutes dans le ballon jusqu'à obtenir l'épaisseur de CdS voulue (en général entre 3 et 5 monocouches). Le milieu est alors chauffé jusqu'à 250°C. La première monocouche de ZnS est laissée à réagir 2 fois 20 minutes, les monocouches suivantes 2 fois 10 minutes. En général, nous ne déposons pas plus de 2.5 monocouches de ZnS (ce qui signifie injections successives de Zn, S, Zn, S, Zn) car l'augmentation de pression induite sur le coeur/coque est trop importante au delà de cette épaisseur (voir annexe sur l'évaluation de la pression interne dans un nanocristal sphérique

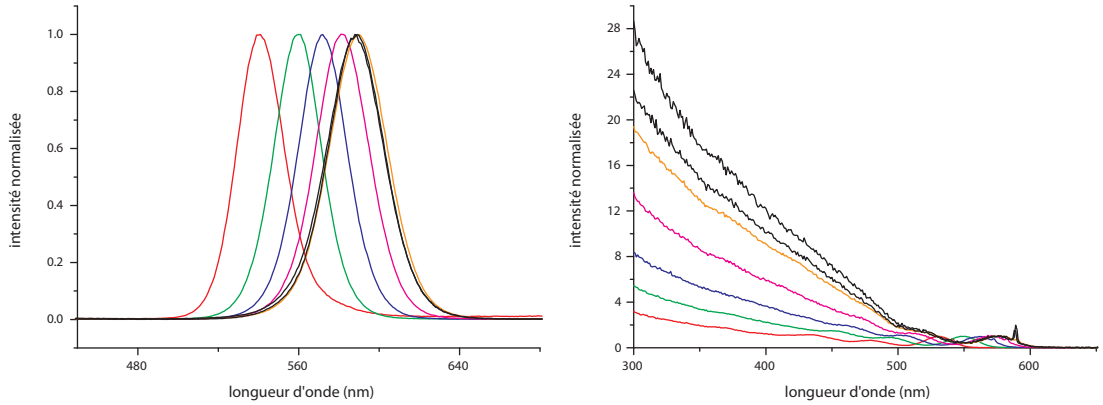


FIGURE 2.15: spectres de fluorescence (à gauche) et d'excitation (à droite) réalisés après chaque couche durant la synthèse d'un échantillon CdSe/CdS(5ML)/ZnS(1.5ML) (ML signifiant monolayer). Les courbes en noir sont celles obtenues pour CdSe/CdS(5ML)/ZnS(0.5ML) et CdSe/CdS(5ML)/ZnS(1.5ML).

de structure coeur/coque). A la fin de la réaction, quelques millilitres d'oleylamine sont injectés (afin de faciliter la précipitation des nanocristaux) et le mélange est laissé à refroidir jusqu'à température ambiante. Les nanocristaux obtenus sont précipités deux fois, une fois à l'éthanol puis une fois au butanol et resuspendus dans 10mL d'hexane.

2.4.1.2 Suivi de la réaction.

Il est utile de réaliser des prélévements après chaque croissance d'une monocouche (nous effectuons en général ceux-ci avant l'injection du soufre) et de les caractériser en fluorescence et excitation (figure 2.15) afin de vérifier que la croissance se déroule sans problèmes, ce qui signifie principalement rechercher les signes de l'apparition d'une nucléation secondaire et vérifier la conservation de la largeur à mi-hauteur du pic de fluorescence, ce qui caractérise une croissance homogène et la conservation de la monodispersité de l'échantillon. La fluorescence des prélévements se décale fortement vers le rouge durant le dépôt de CdS (de 10 à 20nm par monocouche) tandis que le spectre de PLE révèle une augmentation de la section efficace d'absorption aux faibles longueurs d'onde (en dessous de 500nm). Lors de la croissance de ZnS, la fluorescence se décale beaucoup moins vers le rouge voire se décale faiblement vers le bleu si l'épaisseur de ZnS déposée est importante. Les spectres de PLE révèlent toujours une augmentation de la section efficace d'absorption des nanocristaux caractéristique de la croissance effective d'une coque. Il est à noter que celle-ci n'est pas constituée de ZnS pur mais d'un alliage CdZnS, ce qui explique l'absence d'un fort décrochement de la courbe vers 350nm. Il est possible d'observer un élargissement de la largeur à mi-hauteur du pic de fluorescence lors de la déposition du ZnS. Cet effet est attribué à une distribution inhomogène de la pression interne d'un nanocristal à l'autre, ce qui entraîne un élargissement supplémentaire de la fluorescence.

Les nanocristaux finaux obtenus par ce type de protocole sont sphériques et monodisperses comme indiqué par les clichés de microscopie électronique en transmission (figure 2.16). Leur rendement quantique peut atteindre les 85% ce qui est la valeur la plus élevée que nous ayons observée pour des nanocristaux coeur/coque à base de CdSe.

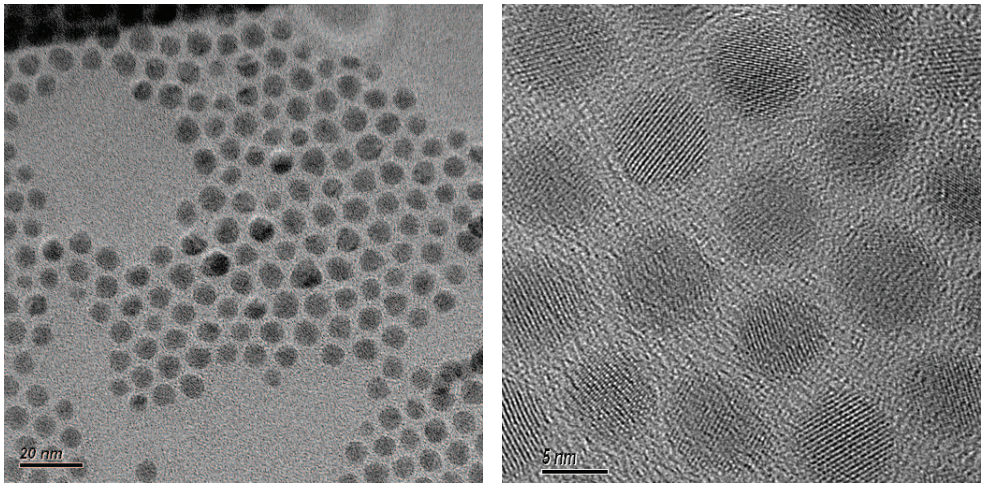


FIGURE 2.16: Images en microscopie électronique en transmission des nanocristaux coeur/coque CdSe/CdS/ZnS synthétisés par SILAR.

2.4.1.3 Intérêt de la synthèse et limitations.

Ce protocole est celui qui permet d'obtenir les nanocristaux les plus fluorescents et les plus robustes. Ils sont donc particulièrement bien adaptés aux applications biochimiques ou de dopage de guides d'onde. La principale limitation provient de la plage de fluorescence accessible. Du fait de la nécessité de déposer au moins trois monocouches de CdS avant le dépôt de ZnS, nous ne pouvons pas synthétiser de nanocristaux coeur/multicoque émettant en dessous de 560nm. Il faudrait pour cela travailler avec des coeurs en alliage CdZnS. De même, ce protocole est aisément transposable sur des coeurs de CdSe émettant jusqu'à 630nm environ, ce qui nous permet d'obtenir des coeur/multicoque émettant jusqu'à 650nm mais nous n'avons pas réussi à développer de protocoles permettant d'aller au delà. La plage de longueurs d'onde couverte est donc 560-650nm, ce qui est relativement restreint (mais donne de beaux échantillons dont la fluorescence va du vert au rouge profond en passant par le jaune et l'orange).

2.4.2 Les gradients d'alliage.

L'article[81, 61] ayant inspiré le protocole exposé § 2.3.2 affirme pouvoir réaliser des gradients d'alliage au niveau de la coque, passant continument d'une composition proche de CdS pour la coque près du coeur à une composition proche de ZnS pur pour la coque extérieure. Pour cela, il profite des réactivités relatives différentes des précurseurs de cadmium et de Zinc. Le précurseur de cadmium étant le plus réactif, il se déposera en premier. La concentration en ce précurseur diminuant rapidement, de plus en plus de zinc sera incorporé durant la croissance jusqu'à donner lieu à un dépôt de ZnS. On obtiendra ainsi une coque en gradient d'alliage CdSe/$Cd_xZn_{1-x}S$, x variant de 1 à 0 quand le rayon varie de r_{coeur} à $r_{coeur/coque}$. Ce protocole peut fonctionner car les ligands et les précurseurs sont choisis pour que le système soit de faible réactivité, ce qui permet d'introduire tous les précurseurs cationiques dans le ballon avec les QDs sans risque de voir apparaître une nucléation secondaire lors de l'injection du précurseur de soufre, et ce quelle que soit la température de travail.

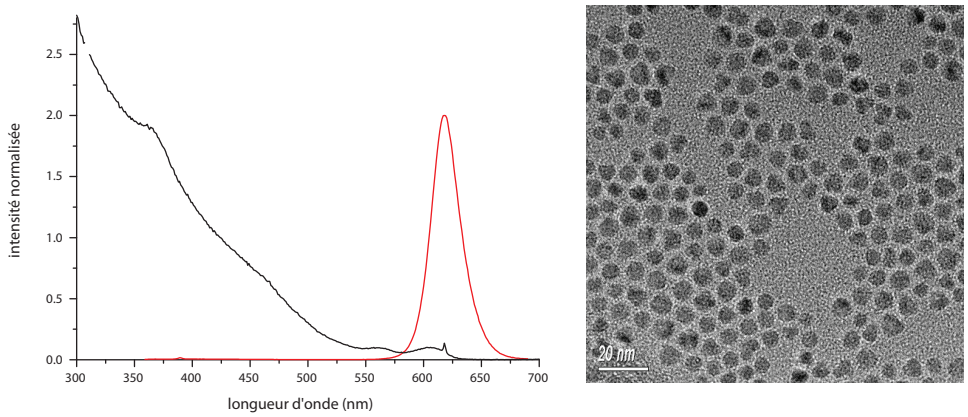


FIGURE 2.17: Gauche : spectres de fluorescence (en rouge) et d'excitation (en noir) des nanocristaux CdSe/CdS/ZnS synthétisés en goutte à goutte. Droite : image TEM de ces mêmes nanocristaux.

2.4.2.1 Protocole.

Ce type de synthèse ne fonctionnant qu'avec des dots en structure zinc-blende, nous utilisons en général des nanocristaux issus du protocole §2.2.2.2.

8ml de TOA, 2mL de solution de nanocristaux de CdSe (3nm de diamètre environ, $35\mu M$) dans l'hexane, $200\mu L$ de Cd(oléate)$_2$ 0.5M et $400\mu L$ de Zn(oléate)$_2$ 0.5M sont introduits dans un ballon tricol de 100mL et dégazés sous vide à 70°C durant 30 minutes. Après passage sous pression d'argon, la température est élevée jusqu'à 300°C et une seringue contenant 4.4mL de TOA et $600\mu L$ de TOPS 0.5M est injectée en goutte à goutte durant 30 minutes. Le mélange est alors laissé à recuire 1 heure supplémentaire. Le ballon est laissé à refroidir à l'air jusqu'à température ambiante. Les dots sont récupérés après précipitation à l'éthanol et resuspendus dans 10mL d'hexane.

2.4.2.2 Caractérisations.

La fluorescence des nanocristaux a bien subi un décalage vers le rouge durant la croissance, le spectre de PLE indique la déposition d'une coque (figure 2.17). Il est impossible de conclure à l'aide de ces seules données sur la formation effective d'un gradient d'alliage. Les clichés réalisés en TEM (figure 2.17) font effectivement apparaître une augmentation du rayon moyen des nanocristaux. La polydispersité de l'échantillon semble un peu plus importante que dans le cas de la croissance d'un multicoque par un protocole de type SILAR. La largeur à mi-hauteur du pic de fluorescence reste correcte (32nm). Le rendement quantique des ces objets est supérieur à 75%.

2.4.2.3 Intérêt et limitations.

Nous obtenons donc par cette méthode très facile à mettre en oeuvre des nanocristaux à coque en gradient d'alliage de bonne qualité et présentant un rendement quantique élevé. La formation d'un gradient n'a pas été vérifiée, une preuve indirecte est l'excellente stabilité de la fluorescence de ces objets. En particulier, un passage dans l'eau par encapsulation en micelles de phospholipides PEG n'entraîne aucune perte de rendement quantique. De plus, cette encapsulation est rendue très aisée par la propreté des nanocristaux obtenus, il est très facile de les purifier par une simple précipitation à l'éthanol après synthèse.

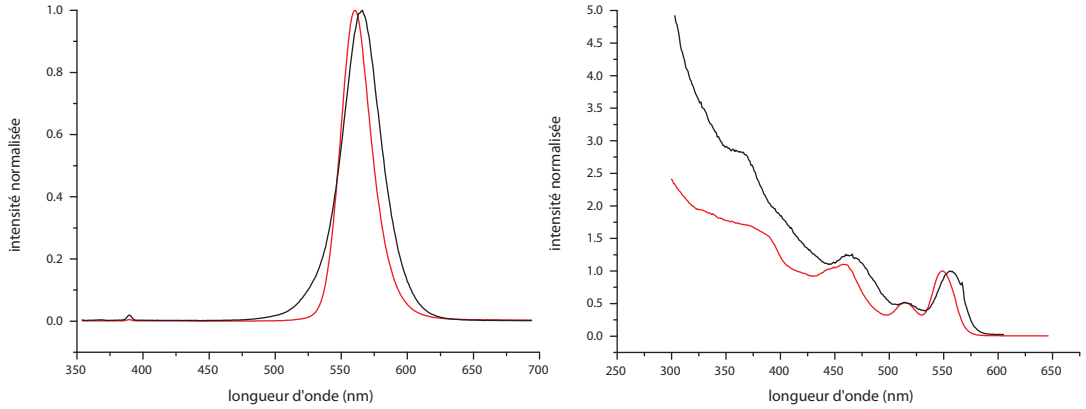


FIGURE 2.18: Spectres de fluorescence (gauche) et d'excitation (droite) des nanocristaux de CdSe initiaux (rouge) et des coeur/coque CdSe/ZnS résultants (noir).

L'immense limitation associé à ce protocole est l'absence de reproductibilité de celui-ci. L'échantillon présenté ici est relativement monodisperse ; c'est principalement ce paramètre qui varie fortement d'une synthèse à l'autre sans que nous ayons trouvé un moyen efficace de le contrôler.

2.5 Coeur/coque CdSe/ZnS.

Toutes les applications développées au laboratoire ne nécessitant pas l'utilisation de structures coeur/multicoque, nous avons donc développé quelques synthèses de nanocristaux coeur/coque CdSe/ZnS, de résistance moindre mais de rendement de fluorescence élevé (supérieur à 50 %). Comme évoqué précédemment, la différence de paramètre de maille entre CdSe et ZnS ne permettant pas la croissance d'une coque de ZnS épaisse sur un coeur de CdSe, nous nous limiterons donc à quelques monocouches (2 ou 3 en général).

Les contraintes que nous nous imposons vis à vis de la synthèse sont toujours les mêmes, à savoir précurseurs stables et peu toxiques, synthèses faciles à mettre en oeuvre et reproductibles.

Je présenterai dans la suite deux protocoles développés au laboratoire qui varient essentiellement par le précurseur de soufre utilisé.

2.5.1 ZnS au soufre dissous dans l'ODE.

Les systèmes de croissance de coque que nous maîtrisons le mieux étant les protocoles de type SILAR, nous avons naturellement essayé d'adapter ce système à la croissance d'une coque de ZnS directement sur un coeur de CdSe. Cependant, le faible nombre de couches de ZnS que nous souhaitons faire croître ne justifiant pas de travailler en injections successives des précurseurs, nous utilisons simplement un goutte à goutte.

Le protocole donnant les meilleurs résultats est le suivant :

3mL de TOPO, 2mL d'oleylamine ainsi qu'1mL de solution de nanocristaux de CdSe dans l'hexane (synthétisés selon le protocole §2.2.1.1, concentration $100\mu M$ environ, 3nm de diamètre) sont introduits dans un ballon tricol de 100mL et dégazés sous vide à 70°C durant 30 minutes. Après passage sous atmosphère d'argon, la température de consigne est fixée à 240°C et une seringue contenant une solution de S ODE 0.1M, Zn(oléate)$_2$ 0.1M et 10% en volume d'oleylamine est injectée en 2 heures dans le milieu réactionnel.

2.5.2 ZnS à l'éthylxantate.

La méthode précédente manquant de reproductibilité et ne fonctionnant efficacement que sur une gamme de taille de coeurs réduite, nous avons développé un autre type de synthèse de coque de ZnS, cette fois non plus en utilisant du soufre dissous dans l'ODE mais ce que l'on appelle un précurseur monomoléculaire (capable d'apporter à la fois le zinc et le soufre), l'éthylxantate de zinc.

Le protocole mis en oeuvre est adapté d'une synthèse proposée par Peter Reiss[43].

5mL d'octadécène, 500μL d'oleylamine et 2mL de solution de nanocristaux dispersés dans l'hexane (100μM protocole au choix de l'expérimentateur) sont introduits dans un ballon tricol de 100mL et dégazés sous vide à 70°C durant 30 minutes. Après passage sous atmosphère d'argon et chauffage jusqu'à 220°C, 500μL d'oleylamine est rapidement introduit puis une seringue contenant le $Zn(Xte)_2$, quatre équivalents de $Zn(stéarate)_2$, 500μL de dioctylamine et 4.5mL d'ODE est injectée goutte à goutte dans le milieu réactionnel durant 1h30'. Après injection, le milieu est laissé à 220°C 30 minutes supplémentaires puis refroidi jusqu'à température ambiante. Les nanocristaux résultants sont isolés par précipitation à l'éthanol et resuspendus dans l'hexane.

Cette synthèse permet d'obtenir des nanocristaux CdSe/ZnS de rendement quantique élevé (supérieur à 50%) pour toute taille de coeurs utilisés.

2.6 Conclusion du chapitre.

Nous avons exposé, tout au long de ce chapitre, les synthèses que nous avons développées durant ces trois années de doctorat en insistant, pour chaque protocole, sur les points permettant un contrôle optimal de celles-ci. Le travail effectué pour maîtriser ces synthèses nous a conduit à nous intéresser plus spécifiquement au système CdSe/CdS, qui nous a servi de modèle. Les résultats obtenus sur ce système sont de deux types :

- d'une part, nous avons démontré la possibilité de contrôler la cristallinité des objets synthétisés en contrôlant leurs ligands de surface. Ces résultats sont exposés au chapitre suivant.
- d'autre part, nous avons remarqué que les nanocristaux de CdSe/CdS à coque suffisamment épaisse présentent une émission de fluorescence extrêmement stable en particule unique. En particulier, ces objets n'ont plus l'air de fluctuer entre un état émissif et un état non-émissif. En d'autres termes, ils ne clignotent plus. Cette influence de la coque sur le phénomène de clignotement est étudiée en détails chapitre 4.

Synthesis, encapsulation, purification and coupling of single quantum dots in phospholipid micelles for their use in cellular and *in vivo* imaging

Olivier Carion, Benoît Mahler, Thomas Pons & Benoit Dubertret

Laboratoire Photons et Matière, CNRS UPRA5, ESPCI, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France. Correspondence should be addressed to B.D. (benoit.dubertret@espci.fr).

Published online 27 September 2007; doi:10.1038/nprot.2007.351

© 2007 Nature Publishing Group http://www.nature.com/natureprotocols

A detailed protocol for the synthesis of core/shell semiconductor nanocrystal, their encapsulation into phospholipid micelles, their purification and their coupling to a controlled number of small molecules is given. The protocol for the core/shell quantum dot (QD) CdSe/CdZnS synthesis has been specifically designed with two constraints in mind: green and reproducible core/shell QD synthesis with thick shell structure and QDs that can easily be encapsulated in poly(ethylene glycol)-phospholipid micelles with one QD per micelle. We present two procedures for the QD purification that are suitable for the use of QD micelles for *in vivo* imaging: ultracentrifugation and size-exclusion chromatography. We also discuss the different coupling chemistry for covalently linking a controlled number of molecules to the QD micelles. The total time durations for the different protocols are as follows: QD synthesis: 6 h; encapsulation: 15 min; purification: 1–4 h; coupling: reaction dependent.

INTRODUCTION

Fluorescent semiconductor nanocrystals are inorganic nanometric size nanoparticles with unique optical properties[1,2]: material- and size-dependent emission spectra, wide absorption spectra, large absorption cross-sections, high quantum yields and excellent resistance to photobleaching. Because of these characteristics, QDs are an interesting alternative to organic fluorophores in some biotechnological and biomedical applications[3,4]. For *in vivo* imaging, they can be especially interesting because their emission wavelengths can be tuned between 700 and 850 nm, a region where the endogenous absorption and fluorescent emission are low. Their resistance to photobleaching and their size-dependent fluorescent emission make them well adapted for cell lineage tracing. Moreover, QDs are especially adapted to multiplexed detection, as different QD colors may be excited using a single wavelength. The protocol proposed here actually includes three protocols: CdSe/CdZnS QD synthesis, solubilization and functionalization, and some of them can help you synthesize QDs for applications other than *in vivo* imaging. At the time this protocol was written, two main commercial sources of QDs were available for *in vivo* imaging. The main advantages of the proposed protocol for QD preparation reside in the small size of the resulting QDs and the ability to precisely tune QD surface chemistry and functionalization[5].

Answering the following questions may help you decide whether the commercial solutions fit your needs or if the proposed protocol is more appropriate for your application.

How concerned am I about QD brightness and resistance to photobleaching?

QDs were synthesized for the first time in 1993 as CdSe particles[6] ('core-only' QDs). In 1996, core/shell CdSe/ZnS nanoparticles were prepared[7], and in 2001 the first synthesis using non-pyrophoric precursors was introduced[8]. The vast majority of the syntheses performed currently are carried out at high temperature[9–11] (200–350 °C) under controlled atmosphere. The obtained QDs can be made of different layers of semiconductors and are coated with hydrophobic ligands that provide colloidal stability and participate in QD surface passivation (see **Fig. 1**).

The QD's optical properties depend greatly on the quality and the type of the synthesis performed.

Core-only QDs usually have low quantum yield and limited resistance to photobleaching and their fluorescence intensity emission is easily altered because of charges and/or free radicals present in their environment. Large quantities of QD cores can, however, be synthesized fairly easily[12]. Core/shell QDs tend to resist much better to photobleaching and to different surface chemistry modifications, but the type and the quality of the shell grown on the core are crucial. Shells are constituted of other semiconductor materials grown epitaxially (when possible) on the core. Shells have two main roles: they enhance the quantum yield and the photostability of the nanocrystal core, and they provide a shield to charged small molecules that could strongly degrade the QD core fluorescence. Specific shell composition has to be optimized for each type of core. High-quality core/shell QDs require both closely matched lattice parameters and respective band positions ensuring efficient exciton confinement[13]. The majority of the core/shell QDs synthesized are CdSe/ZnS[14], but strong lattice mismatch between the CdSe and the ZnS makes the epitaxial growth of ZnS on CdSe very difficult[15]. This usually results in QDs with uneven shapes and sizes.

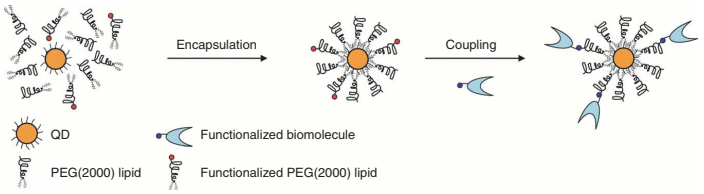


Figure 1 | Schematics of QD micelle encapsulation and functionalization.

Multishells[16] give better control on the shell quality and therefore on the overall stability of the QD. Shells can be grown layer by layer, as first introduced by Peng[12]. This type of synthesis gives access to excellent QD quality, but is pretty long to implement. They can also be grown by slow injection of precursor in a solution containing the cores[17].

Here we present a protocol for the synthesis of CdZnS shells on CdSe cores using slow injection of precursors in the core solution. This synthesis is very reproducible, yields QDs with thick crystalline shells and is fairly easy to set up. Importantly, this synthesis produces QDs that can easily be isolated from the reaction solution by precipitation. Other synthesis protocols may be used, but great care must be taken to isolate the QDs from the reaction solution, which often contains hydrophobic long alkyl chain precursors and solvent, and sometimes secondary reaction products (hydrophobic polymers)[18] that may interfere with the QD encapsulation in the amphiphilic polymers described below. One has to keep in mind that, although QD synthesis is well documented for II–VI materials ({Cd, Zn, Hg}{S, Se, Te}), its reaction mechanism has just started to be elucidated[19].

What emission wavelength do I need?

For emission wavelengths between 400 and 650 nm, numerous core/shell synthesis methods have been proposed, either with CdS[20] or CdSe[21] cores. The idea is to adapt the QD core size and material to the color you are aiming at. These changes are obtained with slight modifications in the QD synthesis. Emission wavelengths above 650 nm require QDs with a different core than CdSe. These syntheses are not as well documented and require some development. Both Invitrogen and Evident Technologies propose commercial water-soluble QDs emitting above 650 nm.

What kind of chemistry do I need on the QD surface?

After synthesis, the QDs are coated with hydrophobic ligands and are not suitable for use in aqueous buffers. Since 1998, two main strategies have been developed to transform the QDs that are hydrophobic after synthesis into water-soluble nanoparticles. The first one is based on an encapsulation of the nanoparticles coated with its hydrophobic ligands into a micelle of amphiphilic polymers[5]. The method is rapid and yields single QDs trapped in the core of a micelle. The two main sources of commercially available QDs (Quantum Dot Corporation (Invitrogen) and Evident Technologies) have chosen this strategy. The second method uses a ligand-exchange technique to replace the hydrophobic ligands present after the synthesis with bifunctional ligands that have one extremity with strong affinity for the QD surface (e.g., thiolates) and the other one with a hydrophilic group[22]. The two techniques yield water-soluble QDs that can be further modified to attach macromolecules[23]. Three parameters are important when it comes to using nanoparticles for biological applications: size, specificity and stability. As usual, the optimization of one parameter often comes at the expense of one or two others.

The protocol that we detail here permits the encapsulation of single QDs in poly(ethylene glycol) (PEG)-phospholipid micelles (see **Fig. 1**). PEG is the focus of much interest in the biotechnical and biomedical communities. Primarily, this is because PEG exhibits a very low degree of nonspecific interactions with other polymers or biomolecules when in an aqueous environment[24]. This property translates into protein rejection, non-immunogenicity and non-antigenicity. In addition, the polymer is non-toxic and does not harm active proteins or cells although it interacts with cell membranes. It is readily amenable to chemical modification and attachment to other molecules and surfaces, and, when attached to other molecules, it has little effect on their chemistry but controls their solubility and effectively increases their size by slowing down their diffusion and providing additional steric hindrance. The PEG-phospholipids used for the encapsulation are commercially available with PEG sizes ranging from 1,000 to 5,000 Da. The encapsulation procedure is fast (15 min) and produces single QDs located at the center of dense phospholipid micelles. The overall charge of the phospholipid micelle can be tuned precisely for a given pH by adding to the PEG-phospholipids NH_2-PEG-phospholipids or COOH-PEG-phospholipids to promote electrostatic interactions with oppositely charged entities. These two phospholipids are also commercially available.

Does the size of the QD matter?

The size of the QDs once they are rendered hydrophilic may be an important experimental parameter, particularly with regard to QD diffusion in tissue or cellular environment. The size of the QD micelles depends on the size of the QD synthesized, the QD ligands and the size of the PEG used during encapsulation. The QD micelle hydrodynamic radius measured from dynamic light scattering (DLS) ranges from 7 to 12 nm. Phospholipid QD micelles prepared using this protocol can thus be much smaller than commercially available QDs. Commercial QDs with PEG2000 have hydrodynamic radii larger than 15 nm and can reach 25 nm[25,26].

After encapsulation, the aqueous solution contains a mixture of single QD micelles[5], excess PEG-phospholipids and possibly some QD aggregates. The presence of the latter can be completely suppressed if a large excess of PEG-phospholipids is used. If present, QD aggregates can easily be removed by centrifugation. Separation of QD micelle from excess phospholipids may be necessary for some applications. This can be done either using chromatographic techniques or ultracentrifugation on a sucrose solution. For *in vivo* imaging, ultracentrifugation is sufficient.

Do I need to attach molecules on the QD surface? Do I need to control the number of attached molecules per QD?

Another attractive feature of the QD micelle technique is that functional PEG-phospholipids bearing reactive groups at their extremity (e.g., NH_2 and COOH) can easily be introduced in the micelle by mixing them with the nonfunctional PEG-phospholipid before encapsulation. This results in functional QD micelles with chemically reactive groups that can subsequently be used for attachment of the molecule on the QD micelle. A unique feature of the QD micelle is that the number of functional groups per QD micelle can be controlled statistically by varying the ratio of functional to nonfunctional PEG-phospholipids used for encapsulation. Consequently, one can control the average number of macromolecules attached to one QD. For example, we present a protocol for the coupling of a statistically controlled number of fluorescent organic fluorophores on the QD micelle surface. PEG-phospholipids functionalized with NH_2, SH, COOH, biotin and maleimide are commercially available. This variety of functional groups makes coupling of molecules to the QD surface pretty straightforward using classical bioconjugation techniques[27].

© 2007 Nature Publishing Group http://www.nature.com/natureprotocols

© 2007 Nature Publishing Group http://www.nature.com/natureprotocols

MATERIALS

REAGENTS

- 1-Octadecene (Sigma Aldrich, cat. no. 080-6)
- Cadmium nitrate tetrahydrate (Sigma Aldrich, cat. no. 229520)
- Sodium myristate salt (Fluka, cat. no. 70140)
- Selenium (100 Mesh; Aldrich, cat. no. 229865)
- Trioctylamine (TOA) (Fluka, cat. no. 92828)
- Zinc oxide (Fluka, cat. no. 96479)
- Cadmium oxide (Sigma Aldrich, cat. no. 202894)
- Oleic acid (Sigma Aldrich, cat. no. 36,452-5)
- Trioctylphosphine (TOP) (Alfa Aesar, cat. no. 089793)
- Sulfur (Sigma Aldrich, cat. no. 213292)
- Sucrose (Sigma, cat. no. S0389)
- 1,2-Dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphoethanolamine-*N*-(methoxy(polyethylene glycol)-2000) (mPEG2000 PE) (Avanti Polar Lipids, cat. no. 881601P)
- 1,2-Distearoyl-sn-glycero-3-phosphoethanolamine-*N*-(amino(polyethylene glycol)2000) (DSPE-PEG(2000)-NH_2) (Avanti Polar Lipids, cat. no. 880128)
- Ethyl alcohol absolute (Carlo Erba, cat. no. 528131)
- Chloroform (Carlo Erba, cat. no. 438603)
- Methanol (Carlo Erba, cat. no. 528101)
- MilliQ water produced by MilliQ plus with CPMQ004R1 cartridge
- Phosphate-buffered saline (PBS) (Sigma Aldrich, cat. no. P3813)
- Boric acid (Sigma Aldrich, cat. no. B6768)
- Sodium tetraborate (Sigma Aldrich, cat. no. S9640)
- Sulfosuccinimidyl 6-(3′-(2-pyridyldithio)-propionamido)hexanoate (sulfo-lc-SPDP) (Pierce, cat. no. 21650)
- DL-Dithiothreitol (DTT) (Fluka, cat. no. 43819)

EQUIPMENT

- Dual argon/vacuum line (**Fig. 2**)
- Precision balance (PB 153-5; Mettler Toledo)
- Heat gun (PHG 500-2; Bosch)
- Vortex (Vortex genie 2; Scientific Industries)
- Thermo-stated stirred bath (RTC Basic, IKA with ETS-D4 IKA)
- Hand-held UV lamp (UVGL-55 handle UV Lamp; UVP)
- Syringe pump (MA1 70-2211; Harvard Apparatus)
- Centrifuge (universal 320R; Hettich)
- Ultracentrifuge (Optima; Max Beckman)
- Liquid chromatography (Prominence 20A; Shimadzu)
- UV-visible absorption spectrophotometer (Cary 5E; Varian)
- Fluorescence spectrophotometer (FluoroMax 3; Horiba Jobin Yvon)
- Centrifuge tubes 50 ml (Falcon; Becton Dickinson, cat. no. 352070)
- Scintillation vials (Wheaton, cat. no. 986546)
- Microtube 1.5 ml (safe-lock; Eppendorf, cat. no. 0030120.086)
- Pasteur pipette (Roth, cat. no. 4522)
- Vivaspin 500 10 kDa (VS0102; Sartorius)
- Ultracentrifuge tube (Beckman, cat. no. 343778)
- NAP-5 purification column (Amersham GE Health Care, cat. no. 17-0853-01)
- Sephacryl S500 HR (Amersham GE Health Care, cat. no. 17-0613-05)
- DLS setup (ALV/CGS3; ALV Correlator 5000)

REAGENT SETUP

Cadmium myristate preparation Dissolve 1.23 g of cadmium nitrate tetrahydrate (4 mmol) in 40 ml methanol in a flask. Dissolve 3.1 g of sodium myristate (12.5 mmol) in 250 ml methanol in another flask. Add the cadmium nitrate solution to the sodium myristate solution under stirring. A white precipitate of cadmium myristate will form during addition at room temperature (20–25 °C). After stirring for 60 min, filter the precipitate using a vacuum flask and wash it twice with methanol. Dry the precipitate for 24 h in a drying oven at 60 °C.

Cd(oleate)$_2$ 0.5 M in oleic acid Add 1.45 g of CdO (11.3 mmol) and 20 ml of oleic acid (63 mmol) into a 50 ml three-necked flask. Heat the resulting mixture at 170 °C for 1 h under argon and vigorous stirring. The mixture, originally brown red and turbid, becomes colorless and limpid. Cool the solution down to 100 °C and degas under vacuum for 30 min (see **Fig. 2** for a schematic view of the setup used for this procedure). At room temperature, the solution slowly solidifies into a white wax that needs to be heated to reach fusion (60–70 °C) before use.

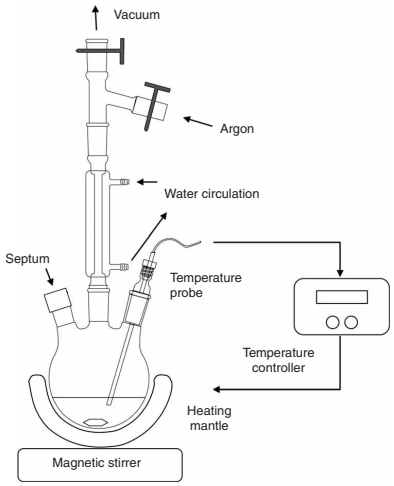


Figure 2 | Schematics of the QD synthesis set up.

Zn(oleate)$_2$ 0.5 M in oleic acid Add 915 mg of ZnO (11.3 mmol) and 20 ml of oleic acid (63 mmol) into a 50 ml three-necked flask. Heat the resulting mixture at 240 °C for 1 h under argon and vigorous stirring. The mixture, originally milky, becomes limpid and colorless. Cool the solution down to 100 °C and degas under vacuum for 30 min. At room temperature, the solution slowly solidifies into a white wax that needs to be heated to reach fusion (80–90 °C) before use.

TOPS 0.5 M solution in TOP Add 10 ml of TOP, 160 mg of sulfur and a magnetic stirrer into a 20 ml vial. Close the vial to avoid oxidation. Stir until the sulfur is completely dissolved (few hours). **! CAUTION** TOP is extremely air sensitive and should be handled with care.

PEG2000-phospholipid preparation Take the PEG2000-phospholipid powder (stored at −20 °C) out of the freezer 30 min before use. Allow the powder to warm to room temperature before opening the vial. Weigh 20 mg of the product and dissolve it in 1 ml chloroform to obtain a 20 mg ml^{-1} solution. **▲ CRITICAL** Store the solution at −20 °C to avoid degradation (the sample is stable for 4–6 months under these conditions).

Sucrose solution preparation Weigh 3 g of sucrose in a flask and add 10 ml of MilliQ water. Stir with 'vortex' to obtain a clear solution. Sonication may be needed to accelerate the process. Do not forget to stir the solution before use. Store the solution at 4 °C (the sample is stable for 3–4 weeks under these conditions).

Borate buffer 20 mM preparation Weigh 4.96 g of boric acid and add 1 liter of MilliQ water. Stir the boric acid solution to obtain a clear solution. Weigh 7.6 g of sodium tetraborate and add 1 liter of MilliQ water. Stir the sodium tetraborate solution and use sonication to obtain a clear solution. To 700 ml boric acid solution, add sodium tetraborate solution until pH 8 is reached (approximately 300 ml is required).

PROCEDURE

CdSe core synthesis ● TIMING 2 h 30 min

1| Add successively 16 ml of 1-Octadecene, 170 mg Cd(myristate)$_2$ and 12 mg selenium into a 50 ml three-necked flask. Degas the mixture under vacuum for 1 h at room temperature (see **Fig. 2** for a schematic view of the setup used for this procedure).
! CAUTION Weigh the powders wearing a dust-protection mask. Inhalation of cadmium-containing powder is highly toxic.

2| Flush the flask with argon; heat the solution up to 240 °C at a heat rate of 25 °C min^{-1}.

3| Allow the reaction to proceed for 10 min to obtain ~3 nm CdSe cores and then inject 1 ml oleic acid at 240 °C and wait a further 2 min. Different CdSe sizes can be obtained by varying the reaction time before the oleic acid injection.

4| Let the solution cool down to room temperature. Split the solution into two 50 ml Falcon tubes.

5| Add 40 ml absolute ethanol to each tube and centrifuge for 30 min at 3,000*g* at room temperature.

6| Discard the supernatant and dissolve the QD oily phase in 10 ml of $CHCl_3$. The QD concentration c ($= A/(\varepsilon l)$) is measured according to Leatherdale *et al.*[28], where A is the absorption of the QD sample measured at 350 nm, l is the optical path (usually the dimension of the cuvette used for the measurement) and ε (M^{-1} cm^{-1}) $= (1.438 \times 10^{26})a^3$ is the extinction coefficient at 350 nm. a is the QD radius in centimeters.
■ **PAUSE POINT** Store CdSe cores in an air-tight vial in the dark. The sample can be used for 2–3 d after its synthesis.

CdZnS shell synthesis ● TIMING 4 h

7| Add successively 8 ml TOA, 2 ml QD stock solution in $CHCl_3$, 400 µl $Zn(oleate)_2$ stock solution (0.5 M) and 200 µl $Cd(oleate)_2$ stock solution (0.5 M) into a clean 50 ml three-necked flask.

8| Degas the mixture under vacuum for 1 h at 70 °C.

9| Prepare a 5 ml disposable syringe of 4.4 ml TOA and 600 µl TOPS stock solution.

10| Heat the solution up to 300 °C under argon. At 300 °C, inject the solution from the syringe prepared in Step 9 using an automatic syringe pump at a 10 ml h^{-1} rate.
? TROUBLESHOOTING

11| Let the reaction proceed for 2 h after injection.

12| Cool down the solution to room temperature. Split the solution into two 50 ml Falcon tubes.

13| Add 40 ml ethanol to each tube and centrifuge for 30 min at 3,000*g* at room temperature.

14| Discard the supernatant and dissolve the QD precipitate in 10 ml of $CHCl_3$. Core/shell QD concentration is deduced from core solution concentration (Step 7) assuming conservation of the number of nanocrystals during shelling.
■ **PAUSE POINT** The QD $CHCl_3$ solution can be stored for 6–12 months at room temperature in an air-tight vial in the dark.

QD encapsulation and purification procedure ● TIMING 6 h

15| In a Wheaton flask, dispense 100 µl of 10 µM QD solution (stored in chloroform) and 50 µl of the desired PEG2000-phospholipid solution (20 mg ml^{-1}) (e.g., 50 µl mPEG(2000) PE lipid solution for nonfunctionalized micelles or 45 µl mPEG(2000) PE and 5 µl DSPE-PEG(2000)-NH_2 lipid solutions for further bioconjugation—see Steps 20–27). Leave the solution's container open in a fume hood to evaporate the chloroform phase slowly at room temperature. Pump the remaining chloroform under vacuum for several hours.

16| Heat the regularized temperature bath to 80 °C. Heat the flask containing the QDs for 30 s and then add 600 µl of MilliQ water.
? TROUBLESHOOTING

17| Transfer encapsulated PEG-phospholipid QDs in a microtube. Eliminate the possible QD aggregates by microtube centrifugation at 19,000*g* at 20–25 °C for 15 min.

18| To separate the QD solution from the residue of aggregates, collect the supernatant and transfer it into a Sartorius Vivaspin (Mw cutoff 10 kDa). Reduce the volume of the QD solution to 200 µl by centrifugation at 19,000*g* at 20–25 °C for 5 min.

Purification of PEG-phospholipid-encapsulated QDs

19| For purification of encapsulated QDs from excess phospholipids and small aggregates, we describe two alternative approaches. The first, option A, makes use of the ultracentrifugation technique. This approach is advised when the purification of large quantities of PEG-phospholipid-encapsulated QDs is required. This is an effective purification technique, but size-exclusion chromatography (SEC) affords products of higher purity. In option B, we describe the SEC approach, which is indicated when purification time is not crucial and when a high PEG-phospholipid-encapsulated QD purity is required (e.g., when dynamic light scattering measurements are envisaged).

(A) Purification by ultracentrifugation ● TIMING 1 h

(i) Add 800 µl of sucrose solution (previously stirred) into two polycarbonate centrifuge tubes.

(ii) Split the reduced-volume QD solution obtained in Step 18 and carefully drop 100 µl on top of each centrifuge tube. The difference in density between the sucrose solution and that of QDs in water allows a phase separation to occur. Add slowly the QD solution on top of the centrifuge tube to obtain a well-defined phase separation between the QD and sucrose

© 2007 Nature Publishing Group http://www.nature.com/natureprotocols

solutions. A well-deposed QD solution ensures obtaining a well-defined band after ultracentrifugation.

▲ CRITICAL STEP Careful deposition of the QD solution on top of the sucrose solution is critical to obtain a well-defined QD band after ultracentrifugation. This allows efficient separation and purification.

(iii) Make sure that the centrifuge tubes are balanced by weighing the centrifuge tubes to the milligram level.

▲ CRITICAL STEP Measuring accuracy is important to avoid imbalance problems during ultracentrifugation step.

(iv) Ultracentrifuge tubes for 25 min at 300,000*g* at 20 °C. As a result, a well-defined QD band is observed either by absorption or by using a UV lamp for low quantities of QDs (see **Fig. 3**). Additional aggregates may be observed at the bottom of the tube.

(v) Carefully take only the purified QD band from the centrifuge tubes under UV illumination. Eliminate residual sucrose in the QD solution by implementing several centrifugation rounds at 19,000*g* at 20–25 °C for 10 min using a Sartorius Vivaspin disposable system (cutoff 10 K) with water.

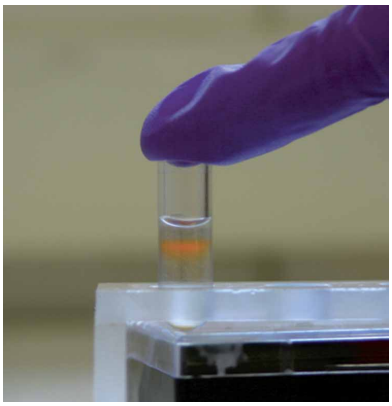


Figure 3 | Picture of the QD band after 25 min ultracentrifugation in 30% sucrose at 300,000*g*.

(B) Purification by SEC ● TIMING 4 h (3 h for equilibration and 1 h for QD injection and purification)

(i) Turn on the flow rate (0.5 ml min^{-1}) and equilibrate the Sephacryl S500 HR chromatography column with 20 mM borate buffer (pH 8).

▲ CRITICAL STEP The equilibration takes 3 h, as seen with refractometer. The equilibration is achieved when the refractometer measurements are stable.

(ii) Dilute the solution of encapsulated QDs obtained in Step 18 in 20 mM borate buffer (pH 8) and concentrate the resulting solution with a Vivaspin tube (10 kDa Mw cutoff) at 19,000*g* at 20–25 °C for 5 min to obtain a 100 µl volume.

(iii) Inject 100 µl of water-soluble QDs in borate buffer on Sephacryl S500 HR chromatography column and analyze borate buffer column elution by absorption and refractive index measurements. Absorption and refractive analysis allow following the elution of QDs (see **Fig. 4**).

(iv) Start collection of the encapsulated QD fraction after the elution of small QD micelle aggregates. Stop collection before refractive measurements show the appearance of the PEG-phospholipids-only fraction.

(v) Reduce collected volume by 19,000*g* centrifugation at 20–25 °C for 5 min using a Vivaspin tube (10 kDa Mw cutoff).

■ PAUSE POINT PEG2000-encapsulated QDs can be stored for 8–10 weeks at 4 °C in water or borate buffer (pH 8).

? TROUBLESHOOTING

QD functionalization and functional group titration ● TIMING 3 h

20| Prepare 1,500 pmol of encapsulated QDs suspended in 500 µl of PBS (pH 7.4) using Steps 15–19 with a lipid solution containing 10% DSPE-PEG(2000)-NH_2 and 90% mPEG(2000) PE lipids. To check the successful and homogeneous incorporation of DSPE-PEG(2000)-NH_2 phospholipids, agarose gel electrophoresis may be run with a small aliquot of encapsulated QDs. QDs should form a single band migrating under the applied electric field according to the micelle charge.

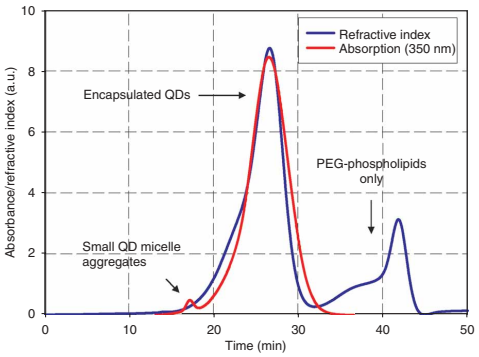


Figure 4 | PEG-phospholipid-encapsulated QDs elution profile during SEC.

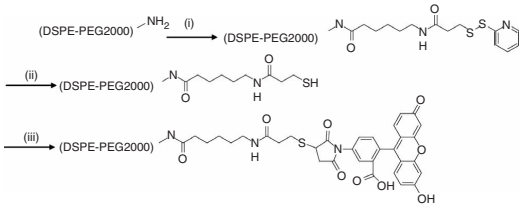


Figure 5 | Schematics of fluorescein–QD conjugation protocol. Chemical modification and conjugation of DSPE-PEG(2000)-NH_2 occur directly on the QD micelle. (i) sulfo-lc-SPDP; (ii) DTT; (iii) fluorescein-5-maleimide.

© 2007 Nature Publishing Group http://www.nature.com/natureprotocols

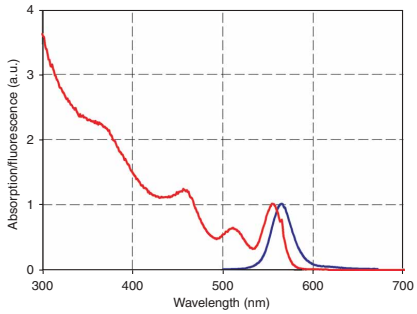


Figure 6 | Photoluminescence excitation (red) and emission (blue) spectra of CdSe cores (3.1 nm diameter).

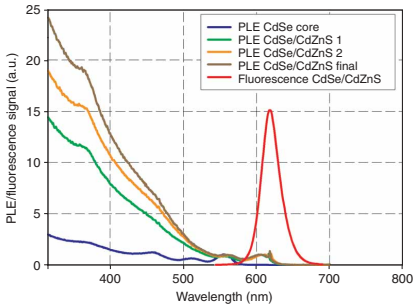


Figure 7 | Evolution of photoluminescence excitation spectra during shell-growth. CdSe core (blue), immediately (green) and 1 h (orange) after TOPS injection, and final core/shell excitation (brown) and fluorescence (red) spectra.

21| Add 10 µl of sulfo-lc-SPDP (50 mg ml^{-1} in DMSO) to the QD solution, vortex to ensure rapid mixing and let the reaction proceed for 15 min at room temperature.

22| Wash most of the excess reactants by two rounds of centrifugation in PBS (pH 7.4) using a Vivaspin tube (10 kDa Mw cutoff) for 8 min at 19,000*g* at room temperature. Add PBS to the resultant QD solution to reach a 100 µl final volume.

23| Add 50 µl of DTT solution (23 mg ml^{-1} in DMSO) to cleave the disulfide bond and release the pyridine group (see **Fig. 5**). Let the reaction proceed for 15 min at room temperature.

24| Purify the solution from the excess reactants by two rounds of ultrafiltration in PBS using a Vivaspin tube (10 kDa Mw cutoff) for 8 min at 19,000*g* at room temperature, followed by purification on a NAP-5 column in PBS, as indicated in the manufacturer's manual.
▲ CRITICAL STEP Effective purification from the excess DTT is crucial for subsequent reaction of the thiol groups on the encapsulated QDs with maleimide-functionalized molecules; otherwise, maleimide groups may react with free DTT.

25| (OPTIONAL) To estimate the number of reactive thiol groups per QD, conjugate maleimide-functionalized organic dyes to the QDs and measure the absorbance of the resulting conjugates after purification. For this purpose, add 3 µl of fluorescein-5-maleimide (23 mM in DMSO) to the QD solution obtained in Step 24 and vortex to ensure rapid mixing. Let the reaction proceed to completion for 15 min at room temperature.

26| (OPTIONAL) Purify the solution using a NAP-5 column in PBS, as indicated in the manufacturer's manual. The unreacted fluorescein molecules form a very slow migrating band staying near the top of the column whereas the QD flows rapidly through the column, ensuring efficient purification from the unreacted fluorescein.

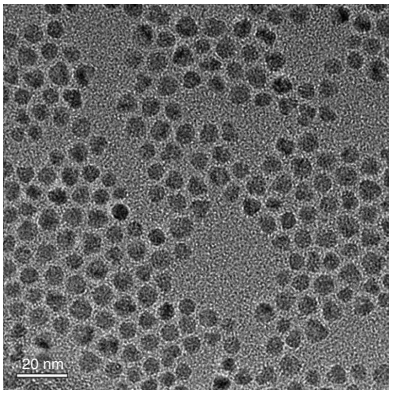


Figure 8 | Transmission electron microscope image of core/shell CdSe/CdZnS.

27| (OPTIONAL) Measure the absorption spectrum of the resulting QD–fluorescein solution (QD-Fluo), as well as that of QD and fluorescein solutions of known concentrations. The fluorescein-to-QD ratio can then be estimated by fitting the QD-Fluo absorption spectrum with a linear sum of the QD-only and fluorescein-only absorption spectra.

● TIMING
QD synthesis: 6.5 h (2.5 h for core synthesis (Steps 1–6) and 4 h for shell synthesis (Steps 7–14))
Encapsulation: 15 min (Steps 15–18)
Purification: 1–4 h, depends on the purification option chosen (Step 19A or B)
Coupling: reaction dependent (Steps 20–24)

© 2007 Nature Publishing Group http://www.nature.com/naturepro tocols

? TROUBLESHOOTING

Troubleshooting advice can be found in **Table 1**.

TABLE 1 | Troubleshooting table.

Step	Problem	Possible reason	Solution
10	Partial dissolution of the cores during heating	Surface oxidation of cores Insufficiently degassed solution	Use a freshly synthetized core solution Increase degassing time before heating
16	Cloudiness in the PEG-phospholipid QD solution	Amount of PEG-phospholipid is too small compared to the QDs present Organic QD is still partially impure	Add more PEG-phospholipids Make 2–3 additional precipitations of organic QDs with methanol and ethanol
19	A narrow QD band is not obtained after ultracentrifugation	Centrifugation speed or time is not appropriate	Try ultracentrifugation with lower speed and/or reduced time

ANTICIPATED RESULTS

Core-only CdSe QDs show good monodispersity. Typically, their fluorescence spectrum is narrow (full-width at half-maximum 28 nm) and peaks at around 570 nm (**Fig. 6**). Partial aggregation may occur during the precipitation step owing to the lack of ligands. This may manifest in a small secondary shoulder in the fluorescence spectrum that is red-shifted with respect to the main peak. Heating in the presence of extra ligands at the beginning of the shell growth induces separation of the aggregates. Evolution of the shell growth can be followed by photoluminescence excitation at the QD emission wavelength (**Fig. 7**), or by absorption measurements, even though strong precursor absorption may interfere. Final core-shell QDs are spherical with a typical ~2-nm-thick shell as determined by transmission electron microscope (**Fig. 8**) coated with oleic acid ligands. They show strong fluorescence with a typical emission maximum at 610–620 nm wavelengths and a full-width at half-maximum of 30–40 nm. Quantum yields vary from 50% to 70%.

Phospholipid micelle encapsulation yields monodisperse water-soluble QDs with little or no aggregates, as inferred from SEC elution profiles and DLS size measurements. Ultracentrifugation (UC) allows rapid purification of large QD quantities. QDs form a narrow band under ultracentrifugation, a clear indication of the homogeneity of the QD-containing micelles (**Fig. 3**). However, SEC typically allows a better purification from small aggregates compared to UC and may be automated (**Fig. 4**). QDs exhibit small hydrodynamic sizes, in agreement with previously reported values (see **Table 2**)[19,20]. As data reported in **Figure 9** and **Table 3** show, the encapsulation does not influence the QD absorption and fluorescence properties, and encapsulated QDs retain the high fluorescence quantum yield of organic QDs. QDs exhibit a high fluorescence stability (see **Table 4**) in water and moderate salinity buffers (e.g., PBS).

Introduction of functionalized PEG-phospholipids during encapsulation allows straightforward conjugation of the QDs

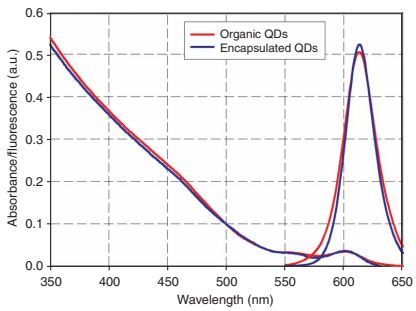


Figure 9 | Absorption and photoluminescence emission spectra for organic and micelle-encapsulated QDs.

TABLE 2 | Hydrodynamic radii of organic QDs in toluene and PEG2000-phospholipid encapsulated QDs in water obtained by DLS.

Samples	R_H (nm)
614-nm QD CdSe/CdZnS	3.4–3.7
614-nm UC-purified QD DPPE-PEG2000	10.1–10.9
614-nm HPLC-purified QD DPPE-PEG2000	9.1–9.7

TABLE 3 | QD fluorescence quantum yield (excitation wavelength 520 nm) before and after encapsulation/purification.

QDs samples	Fluorescence quantum yield (%)
Organic QDs	56
QDs in water purified by UC	43
QDs in water purified by SEC	43

Rhodamine 6G was used as the standard (quantum yield ~95% in ethanol).

TABLE 4 | PEG2000-phospholipid encapsulated QD fluorescence stability after 48 h in various buffers.

Buffers	Fluorescence quantum yield after 48 h (%)
H_2O MilliQ	39
PBS, 20 mM phosphate buffer, 0.15 M NaCl	38
PBS, 20 mM phosphate buffer, 5 M NaCl	1

The various buffers are deionized H_2O, 20 mM phosphate buffer with 0.15 M NaCl (PBS) and 20 mM phosphate buffer with 5 M NaCl. All samples were excited at 350 nm and thermostated at 25 °C during the measurements.

© 2007 Nature Publishing Group http://www.nature.com/natureprotocols

with a variety of small molecules (dyes, proteins, DNA, etc.) using standard hetero-bifunctional linkers[21]. The described fluorescein–QD conjugation protocol (**Fig. 5**), starting from 10% NH_2-functionalized lipids, yields conjugates with an absorption spectrum corresponding to a ratio of about 10 dyes per QD (see **Fig. 10**). Both QD and fluorescein retain their fluorescence properties after conjugation. This is consistent with an estimation of ~100 PEG-phospholipids per QD from geometrical considerations[29]. This relation between the initial fraction of functionalized lipids and the final number of conjugated molecules per QD is expected to depend slightly on the QD size, the nature of the organic surface ligands and efficiencies of the successive coupling steps.

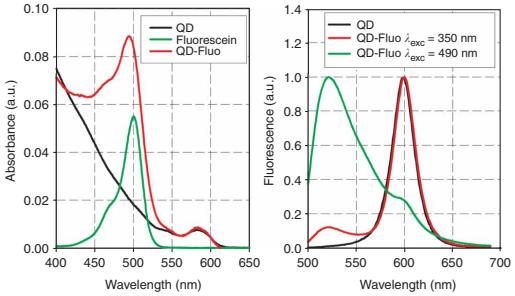


Figure 10 | Absorption and emission spectra of QD, fluorescein and QD–fluorescein adducts. Left: Absorption spectra of QD (black), fluorescein (green) and QD-thiol coupled with fluorescein-maleimide (QD-Fluo, red) solutions. Right: Fluorescence emission spectra of QD (black), QD-Fluo excited at 350 nm (red) and 490 nm (green).

The QDs obtained with this protocol are good candidates for *in vivo* imaging. They can easily be prepared in the nanomole range, and their size and color can be tuned using slight variations of the protocol given here. The micelle encapsulation technique provides QD with a well-defined and highly tuneable surface chemistry essentially composed of a dense layer of PEG, while the total QD size remains small (22 nm diameter or less). These features distinguish QD phospholipid micelles from commercial solutions and may justify the effort of having 'home-made' QDs.

© 2007 Nature Publishing Group http://www.nature.com/naturepro tocols

Published online at http://www.natureprotocols.com
Reprints and permissions information is available online at http://npg.nature.com/reprintsandpermissions

1. Efros, A.L. & Rosen, M. The electronic structure of semiconductor nanocrystals. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 475–521 (2000).
2. Murray, C.B., Kagan, C.R. & Bawendi, M.G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 545–610 (2000).
3. Medintz, I.L., Uyeda, H.T., Goldman, E.R. & Mattoussi, H. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. *Nat. Mater.* **4**, 435–446 (2005).
4. Michalet, X. *et al.* Quantum dots for live cells, *in vivo* imaging, and diagnostics. *Science* **307**, 538–544 (2005).
5. Dubertret, B. *et al. In vivo* imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles. *Science* **298**, 1759–1762 (2002).
6. Murray, C.B., Norris, D.J. & Bawendi, M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse Cde (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706–8715 (1993).
7. Hines, M.A. & GuyotSionnest, P. Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals. *J. Phys. Chem.* **100**, 468–471 (1996).
8. Qu, L.H., Peng, Z.A. & Peng, X.G. Alternative routes toward high quality CdSe nanocrystals. *Nano Lett.* **1**, 333–337 (2001).
9. Yu, W.W., Wang, Y.A. & Peng, X.G. Formation and stability of size-, shape-, and structure-controlled CdTe nanocrystals: ligand effects on monomers and nanocrystals. *Chem. Mater.* **15**, 4300–4308 (2003).
10. Talapin, D.V., Rogach, A.L., Kornowski, A., Haase, M. & Weller, H. Highly luminescent monodisperse CdSe and CdSe/ZnS nanocrystals synthesized in a hexadecylamine–trioctylphosphine oxide–trioctylphospine mixture. *Nano Lett.* **1**, 207–211 (2001).
11. Yang, Y.A., Wu, H.M., Williams, K.R. & Cao, Y.C. Synthesis of CdSe and CdTe nanocrystals without precursor injection. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **44**, 6712–6715 (2005).
12. Li, J.J. *et al.* Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 12567–12575 (2003).
13. Xie, R.G., Kolb, U., Li, J.X., Basche, T. & Mews, A. Synthesis and characterization of highly luminescent CdSe-Core CdS/Zn0.5Cd0.5S/ZnS multishell nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7480–7488 (2005).
14. Dabbousi, B.O. *et al.* (CdSe)ZnS core-shell quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites. *J. Phys. Chem. B* **101**, 9463–9475 (1997).
15. Yu, Z.H., Guo, L., Du, H., Krauss, T. & Silcox, J. Shell distribution on colloidal CdSe/ZnS quantum dots. *Nano Lett.* **5**, 565–570 (2005).
16. Jun, S., Jang, E. & Lim, J.E. Synthesis of multi-shell nanocrystals by a single step coating process. *Nanotechnology* **17**, 3892–3896 (2006).
17. Talapin, D.V. *et al.* Highly emissive colloidal CdSe/CdS heterostructures of mixed dimensionality. *Nano Lett.* **3**, 1677–1681 (2003).
18. Corbridge, D.E.C. *The phosphorus world* Chemistry, Biochemistry and Technology. CD-Rom (2005).
19. Liu, H.T., Owen, J.S. & Alivisatos, A.P. Mechanistic study of precursor evolution in colloidal group II–VI semiconductor nanocrystal synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 305–312 (2007).
20. Yang, Y.A., Chen, O., Angerhofer, A. & Cao, Y.C. Radial-position-controlled doping in CdS/ZnS core/shell nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12428–12429 (2006).
21. Talapin, D.V. *et al.* CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS core-shell-shell nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **108**, 18826–18831 (2004).
22. Bruchez, M., Moronne, M., Gin, P., Weiss, S. & Alivisatos, A.P. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. *Science* **281**, 2013–2016 (1998).
23. Jaiswal, J.K., Mattoussi, H., Mauro, J.M. & Simon, S.M. Long-term multiple color imaging of live cells using quantum dot bioconjugates. *Nat. Biotechnol.* **21**, 47–51 (2003).
24. Harris, J.M. *Poly(Ethylene Glycol) Chemistry: Biotechnical and Biomedical Applications* (Plenum Press, New York and London, 1992).
25. Doose, S., Tsay, J.M., Pinaud, F. & Weiss, S. Comparison of photophysical and colloidal properties of biocompatible semiconductor nanocrystals using fluorescence correlation spectroscopy. *Anal. Chem.* **77**, 2235–2242 (2005).
26. Pons, T., Uyeda, H.T., Medintz, I.L. & Mattoussi, H. Hydrodynamic dimensions, electrophoretic mobility, and stability of hydrophilic quantum dots. *J. Phys. Chem. B* **110**, 20308–20316 (2006).
27. Hermanson, G.T. *Bioconjugate Techniques* (Academic Press, San Diego, California, 1996).
28. Leatherdale, C.A., Woo, W.K., Mikulec, F.V. & Bawendi, M.G. On the absorption cross section of CdSe nanocrystal quantum dots. *J. Phys. Chem. B* **106**, 7619–7622 (2002).
29. Johnsson, M., Hansson, P. & Edwards, K. Spherical micelles and other self-assembled structures in dilute aqueous mixtures of poly(ethylene glycol) lipids. *J. Phys. Chem. B* **105**, 8420–8430 (2001).

Chapitre 3

Polytypisme dans les systèmes coeur/coque CdSe/CdS.

En exposant, au chapitre précédent, les différents protocoles de synthèse de nanocristaux développés durant cette thèse, nous avons particulièrement insisté sur la structure cristalline des nanoparticules obtenues. En effet, les protocoles de synthèse de coque utilisés ne fonctionnent en général que pour une structure particulière. Cette observation nous a conduit à étudier en détail les moyens de contrôler la structure cristalline des nanocristaux II-VI et en particulier à mettre en évidence certains phénomènes induisant l'apparition de polytypisme durant la croissance d'une coque de CdS sur un coeur de CdSe.

3.1 Définition et caractérisations.

3.1.1 Qu'est ce que le polytypisme des semiconducteurs II-VI ?

Ainsi que présenté dans le premier chapitre, les semiconducteurs II-VI existent en général sous deux structures cristallines, zinc-blende ou wurtzite, ne différant que par la périodicité de l'empilement de plans compacts suivant un axe cristallin (l'axe (111) pour la zinc blende ou (001) pour la wurtzite). La présence de défauts dans la périodicité de cet empilement induit l'existence de domaines de structure wurtzite ou zinc blende. En général, les nanocristaux synthétisés le sont dans une seule phase cristalline mais il est possible qu'un nanocristal contienne une alternance de domaines wurtzite et zinc blende. C'est l'apparition de ce phénomène que nous allons étudier dans la suite.

3.1.2 Méthodes de détermination de la structure cristalline.

Comment mettre en évidence l'apparition de polytypisme au sein d'un nanocristal ? On peut recenser deux méthodes usuelles de détermination de la structure cristalline : la diffraction des rayons X sur poudres et la microscopie électronique en transmission.

3.1.2.1 DRX.

La diffraction des rayons X sur poudre serait la méthode la plus efficace de détermination de la structure cristalline pour un échantillon présentant des domaines monocristallins suffisamment étendus. Du fait de la taille finie des domaines (qui sont de la taille du nanocristal), les pics de diffraction sont élargis, l'élargissement pouvant être relié à la taille des domaines cristallins par la formule de Scherrer :

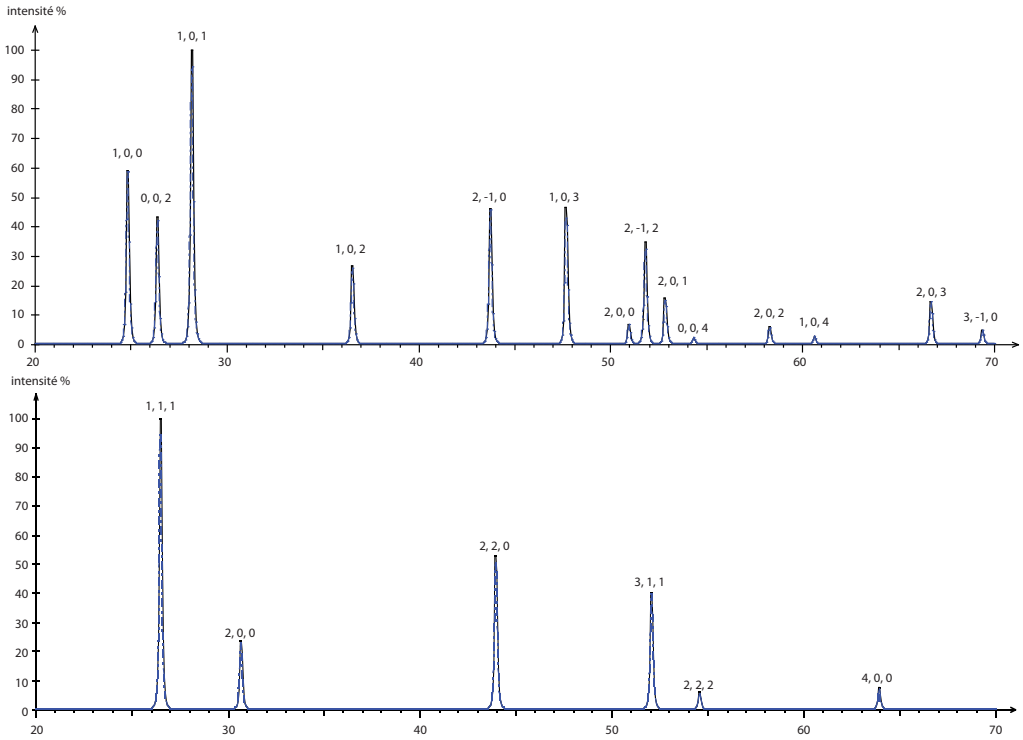


FIGURE 3.1: diffractogrammes de rayons X de poudre simulés de CdS en structure wurtzite (haut) et zinc-blende (bas)

$$\Delta(2\theta) = \frac{0.91\lambda}{R\,cos(\theta)} \tag{3.1}$$

De plus, les deux structures cristallines que nous cherchons à discriminer sont proches et possèdent donc de nombreux pics de diffraction communs.

Un échantillon purement wurtzite se caractérisera par la présence des pics (1, 0, 2) et (1, 0, 3) qui seront absent du diffractogramme d'un échantillon purement zinc-blende. Il est en général difficile de se baser sur la présence des pics (1, 0, 0) et (1, 0, 1) car la taille des nanocristaux ne permettra pas de résoudre ces pics qui apparaîtront comme un massif centré sur le pic (0, 0, 2).

Dans le cas d'un échantillon purement zinc-blende, les pics caractéristiques seront les pics (2, 0, 0) et (4, 0, 0) mais en général, leur faible intensité les rendra difficiles à observer. Ce sera donc l'absence des pics (1, 0, 2) et (1, 0, 3) de la structure wurtzite qui nous permettra de conclure sur l'obtention d'une structure parfaitement zinc-blende.

Que se passera-t-il alors pour un échantillon présentant des défauts d'empilement et donc un polytypisme zinc-blende / wurtzite ? On assistera à une diminution de l'intensité des pics caractéristiques de la wurtzite ((1, 0, 0), (1, 0, 1), (1, 0, 2) et (1, 0, 3) et un élargissement de ceux-ci. Il est donc possible d'observer la présence de polytypisme en DRX mais cette observation est à corréler avec une observation directe en TEM haute résolution afin de vérifier l'isotropie de l'échantillon, une anisotropie forte (plaquettes par exemple) pouvant induire un élargissement sélectif de certains pics de diffraction.

3.1.2.2 TEM.

La microscopie électronique en transmission à haute résolution peut également permettre de résoudre la structure cristalline d'un échantillon de nanocristaux et de lui attribuer sans ambiguïté une structure zinc-blende ou wurtzite, et ce même si ces structures sont très proches. Pour cela, il est nécessaire d'acquérir de nombreux clichés à haute résolution, permettant statistiquement d'obtenir une importante variété d'orientations des nanocristaux. Il est à noter qu'en général, les nanocristaux étant partiellement facettés, ils s'orienteront préférentiellement durant la préparation de l'échantillon mais en général ceci n'est pas un problème, l'orientation principale présentée permettant une discrimination non ambiguë de la structure.

En pratique, cette discrimination de la structure s'appuie sur certaines orientations caractéristiques :

- pour la wurtzite : l'orientation la plus couramment observée est l'orientation (0, 0, 1) qui présente une symétrie hexagonale (figure 3.2). Une transformée de Fourier d'une image TEM haute résolution d'un nanocristal ainsi orienté présente donc une structure hexagonale et la distance des premières taches de diffraction par rapport au centre permet de d'attribuer sans ambiguïté la structure wurtzite à ce cliché (l'orientation (1, 1, 1) de la structure zinc-blende possède la même symétrie hexagonale mais les règles d'extinction induisent une distance plus importante pour les premières taches de diffraction).
- pour la zinc-blende (figure 3.3) : l'orientation (0, 1, -1) est expérimentalement la plus fréquemment observée et est elle aussi caractéristique de la structure zinc-blende. Il est parfois également observé une orientation (1, 1, 1) qui, comme expliqué ci-dessus, se distingue facilement de l'orientation (0, 0, 1) de la wurtzite.

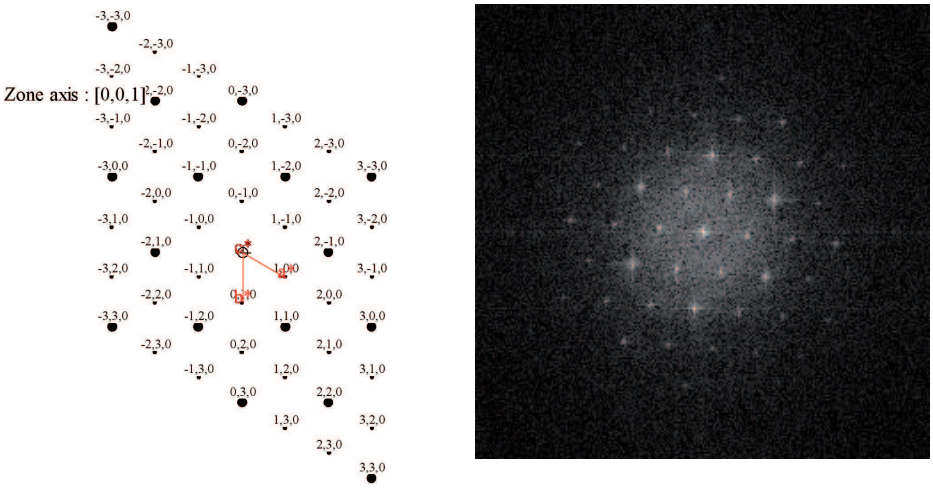


FIGURE 3.2: exemple d'orientation non ambiguë d'un nanocristal de structure wurtzite. Simulation de la figure de diffraction d'un nanocristal CdSe wurtzite dans l'orientation (001) (à gauche) et FFT obtenue d'aprés un cliché de microscopie électronique haute résolution (à droite).

Plus généralement, il est possible de s'appuyer sur un logiciel de simulation de structures cristallines (nous utilisons Carine) qui permet d'obtenir, pour une structure supposée, l'orientation la plus probable qui donnerait la figure de diffraction observée par FFT d'une image TEM haute résolution. En réalisant cette simulation pour les deux structures cristallines supposées et en comparant les figures de diffraction théoriques et observées, il est

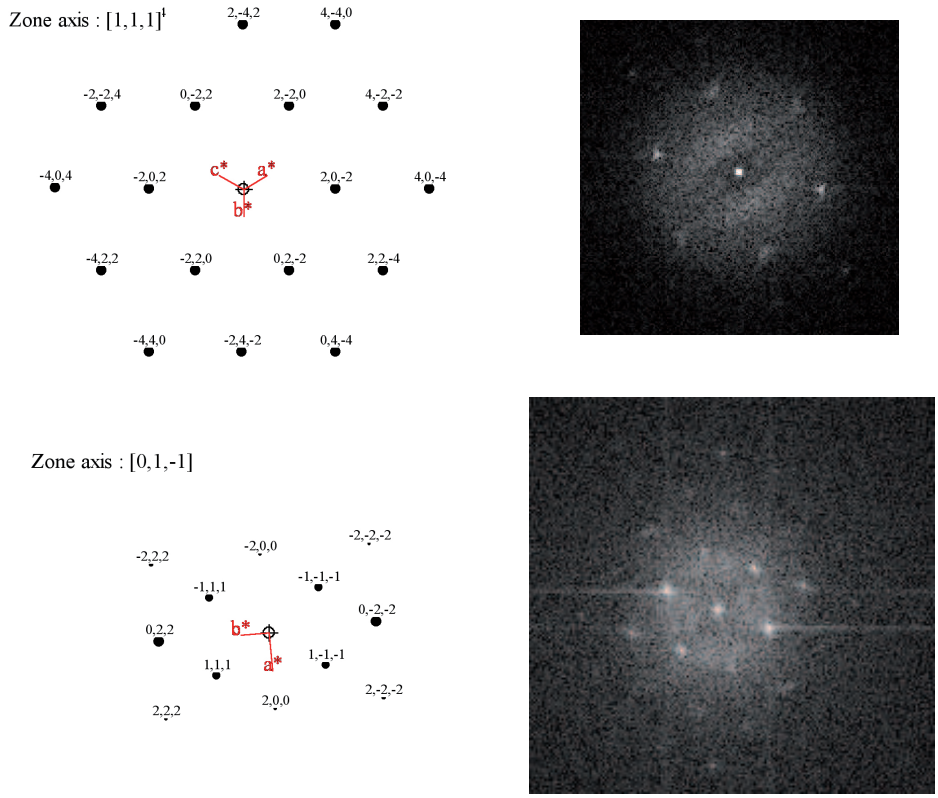


FIGURE 3.3: Orientations fréquentes et non ambiguës d'un nanocristal de structure zinc-blende. Simulation de la figure de diffraction d'un nanocristal CdSe zinc-blende dans l'orientation (111) et (01-1) (à gauche) et FFT obtenue d'aprés un cliché de microscopie électronique haute résolution (à droite).

généralement possible d'attribuer la structure cristalline et l'orientation de tout nanocristal observé.

3.2 Nanocristaux de CdSe, zinc-blende ou wurtzite ?

3.2.1 Contrôler la structure cristalline en choisissant le type de synthèse.

Dans le chapitre décrivant les synthèses utilisées, nous avons présenté trois types de protocoles permettant d'obtenir des nanocristaux de CdSe. Ces protocoles sont classés suivant le type de structure cristalline obtenue. En comparant celles-ci, il est difficile de voir émerger un point commun permettant de choisir la structure cristalline des matériaux synthétisés. Si l'on met de côté la synthèse en présence d'acides phosphoniques et que l'on parcourt les modes de synthèse de nanocristaux de CdSe blende présents dans la littérature, on remarque tout de même que celles-ci se déroulent toujours en l'absence de ligands forts tels que la TOPO et les amines primaires [58, 15, 87, 72]. Est-ce que ce sont les ligands de surface utilisés lors de la synthèse qui conditionnent la structure cristalline finale obtenue ? Répondre à cette question nécessite de posséder un outil de détermination de la structure cristalline plus sensible que les moyens traditionnels i.e. la diffraction des rayons X ou la microscopie électronique en transmission haute résolution. Il est possible, comme nous allons le voir, d'utiliser un critère spectroscopique.

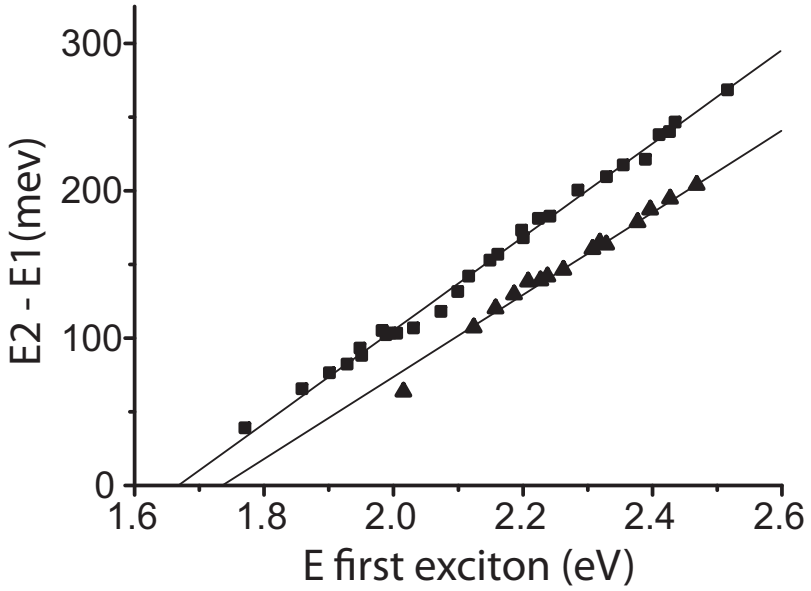


FIGURE 3.4: différences d'énergie entre le premier et le deuxième exciton obtenues par interpolation des spectres d'absorption par trois gaussiennes, en fonction de l'énergie du premier exciton (E1) pour des nanocristaux de CdSe de structure wurtzite (triangles) et zinc-blende (carrés). Les diamètres des nanocristaux varient de 1.5 à 8 nm pour les deux structures. Les deux lignes représentent une régression linéaire pour chaque structure.

3.2.2 Une méthode de détermination spectroscopique de la structure cristalline.

Comme exposé au premier chapitre, la différence de symétrie entre les structures zinc-blende et wurtzite modifie la dégénérescence des bandes, ceci spécialement pour les niveaux fondamentaux du trou. En conséquence, pour un nanocristal de CdSe de taille donnée, la différence d'énergie entre le premier et deuxième exciton sera différente suivant la structure cristalline. En réalisant une série de synthèses de nanocristaux de CdSe de tailles croissantes et en interpolant la partie du spectre proche du premier exciton par trois gaussiennes, il est possible d'extraire avec une précision élevée les énergies des deux premiers excitons pour les structures zinc-blende et wurtzite. Représenter la différence d'énergie des deux excitons en fonction de l'énergie du premier exciton met en évidence un décalage ne dépendant que de la structure cristalline (figure 3.4).

En première approximation, ΔE_{2-1} varie linéairement en fonction de E_1, énergie du premier exciton, pour les structures zinc-blende et wurtzite. De plus, la valeur de cette régression linéaire en $\Delta E_{2-1} = 0$ est de 1.74 eV pour la structure wurtzite ce qui est parfaitement en accord avec la valeur du gap du semiconducteur CdSe en structure wurtzite à température ambiante. L'extrapolation linéaire en $\Delta E_{2-1} = 0$ pour la structure zinc-blende nous permet d'obtenir une valeur de 1.67 eV , ce qui est également en accord avec la plupart des valeurs de l'énergie du gap de CdSe en structure zinc-blende à 300K (1.66 eV[88, 89]). Ces observations confirment la légitimité de l'utilisation de cet argument spectroscopique afin de déterminer la structure cristalline de petits nanocristaux de CdSe. Cette méthode nous permettra dans la suite d'attribuer une structure cristalline à des nanocristaux dès 2 nm de diamètre, ce qui est impossible par les caractérisations conventionnelles.

3.3 Polytypisme lors de la croissance de structures coeur/coque CdSe/CdS.

3.3.1 CdSe/CdS wurtzite/wurtzite.

Comme exposé au chapitre précédent, il est aisé, grâce à une méthode de croissance de coque de type SILAR, d'obtenir des nanocristaux coeur/coque CdSe/CdS de structure wurtzite. Pour cela il suffit de synthétiser un échantillon de nanocristaux de CdSe en utilisant le protocole 1 puis de réaliser une croissance de coque en utilisant le protocole y. Ces nanocristaux, caractérisés en TEM (figure 3.5) sont parfaitement sphériques et l'échantillon est monodisperse. Une image haute résolution révèle une excellente cristallinité ainsi qu'une structure wurtzite, comme le confirme la FFT de celle ci, sur laquelle on distingue une figure de diffraction hexagonale correspondant au plan (0, 0, 1) de la wurtzite (figure 3.5). La taille des nanocristaux permet de distinguer, sur un diffractogramme de rayons X, tous les pics caractéristiques de la structure wurtzite (figure 3.6(b)). En particulier, l'intensité des pics (1, 0, 2) et (1, 0, 3) indique que la croissance de la coque s'est faite en conservant parfaitement la structure wurtzite, la présence de défauts d'empilement perpendiculaires à l'axe (0, 0, 1) induirait une forte chute de l'intensité du pic (1, 0, 3).

3.3.2 Polytypisme des nanocristaux CdSe/CdS à coeur zinc-blende.

Réaliser une croissance de coque de CdS sur un coeur de CdSe zinc-blende tout en conservant la structure cristalline est bien moins évident. Nous imaginions qu'il suffirait d'adapter un protocole fonctionnant pour la synthèse de structures coeur/coque CdSe/CdS de structure wurtzite en utilisant un coeur de CdSe zinc-blende mais ce n'est pas le cas. Utiliser un protocole type SILAR sur des petits nanocristaux de CdSe ($<$ 3nm de diamètre) induit la formation de nanocristaux coeur/coque CdSe/CdS fortement polytypiques. La diffraction des rayons X sur un tel échantillon révèle l'existence de tous les pics caractéristiques de la wurtzite mais les pics communs aux deux structures sont fins alors que les pics w(1, 0, 2) et w(1, 0, 3) sont fortement élargis, ce qui indique la présence de défauts d'empilement suivant l'axe ZB[111] (figure 3.6). Les images réalisées en microscopie électronique en transmission confirment d'une part que la présence des deux structures cristallines n'est pas due à une nucléation secondaire, l'échantillon est homogène et monodisperse, il n'existe pas de nanocristaux purement wurtzite côtoyant des nanocristaux purement zinc-blende. D'autre part, les images haute résolution mettent en évidence l'alternance de domaines zinc-blende et wurtzite au sein d'un nanocristal unique (figure 3.7).

L'utilisation d'un protocole SILAR sur des nanocristaux de CdSe de diamètre plus élevé ($>$4nm) conduit également à un polytypisme important(figure 3.6) mais la géométrie des particules finales est modifiée. L'interprétation du diffractogramme de poudres est le même que pour l'échantillon précédent : coexistence des pics zinc-blende et wurtzite, les pics communs étant beaucoup plus fins. Cette fois encore, les nanocristaux coeur/coque synthétisés sont monodisperses et l'on ne distingue pas de nucléation secondaire. La croissance s'est ici déroulée différemment, ce qui à conduit à l'obtention d'objets anisotropes, en forme de bâtonnets, de rapport d'aspect d'environ 1.5. Les défauts d'empilement sont parfaitement visibles sur les clichés HRTEM (figure 3.8) et il est possible de distinguer des domaines purement zinc-blende et purement wurtzite.

On peut alors conclure que la croissance d'une coque de CdS par SILAR sur un nanocristal de CdSe de structure zinc-blende induit une modification de la structure cristalline et une croissance préférentiellement en structure wurtzite, ce qui conduit à l'obtention de nanocristaux polytypiques et anisotropes. Afin d'obtenir des structures coeur/coque

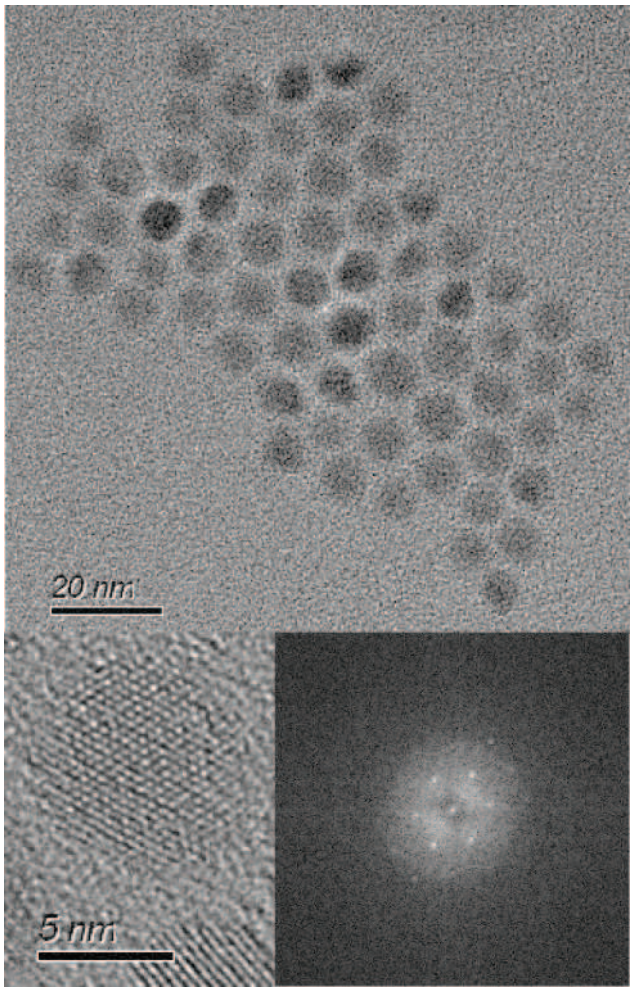


FIGURE 3.5: Images de nanocristaux coeur/coque CdSe(3nm de diamètre)/CdS (2.5nm d'épaisseur) synthétisés par un protocole de type SILAR. La FFT (en bas à droite) de l'image TEM haute résolution (en bas à gauche) correspond à un axe de zone [001].

purement zinc-blende, il est nécessaire de changer de type de synthèse.

3.3.3 Une méthode originale de synthèse de CdSe/CdS purement zinc-blende.

Nous avons effectivement présenté dans le chapitre consacré aux protocoles de synthèses une approche permettant d'obtenir des structures coeur/coque CdSe/CdS purement zinc-blende. Pour rappel, le protocole de croissance de la coque consiste en l'injection lente en goutte à goutte à chaud d'une solution de TOPS (précurseur de soufre) dans un ballon contenant les coeurs de CdSe dans de la trioctylamine et le précurseur de cadmium (ici, du Cd(oléate)$_2$ 0.5M dans l'acide oléique). Contrôler la température d'injection nous permet de contrôler la forme des objets obtenus : pyramidaux (figure3.9) ou sphériques (figure 3.10)

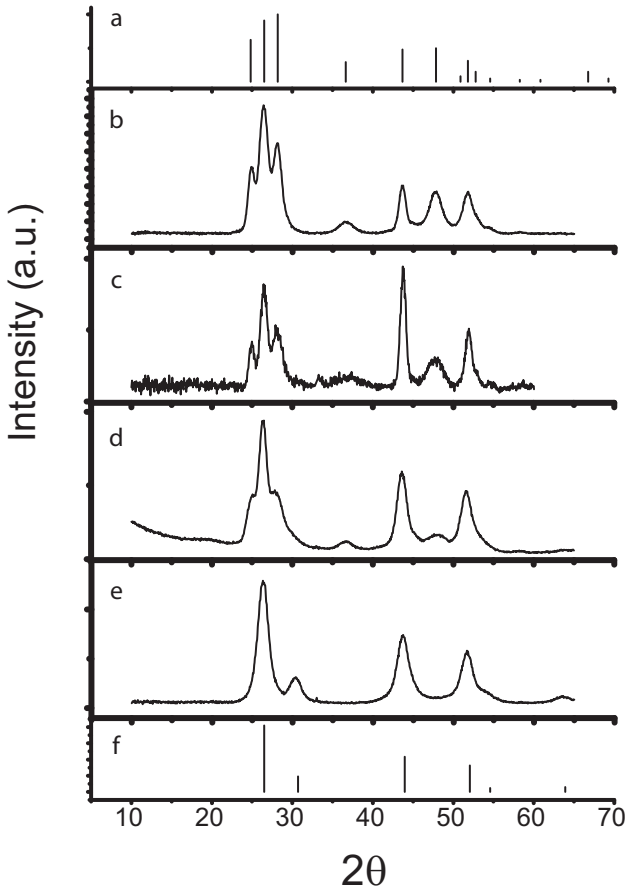


FIGURE 3.6: Diffractogrammes de rayons X de poudre des différents coeur/coque CdSe/CdS synthétisés. (a) et (f) pics de diffraction du CdS massif en structure wurtzite et blende respectivement. (b) échantillon wurtzite CdSe/CdS (coeur de CdSe de 3nm et 2.5nm de coque de CdS). (c) et (d) échantillons CdSe/CdS polytypiques obtenus avec différentes tailles de coeurs ((c) coeur de CdSe de 2.5nm et 4nm de coque de CdS, (d) coeur de CdSe de 4nm et 2.5nm de coque de CdS). (e) échantillon CdSe/CdS zinc-blende (coeur de 3nm de CdSe et 2.5nm de coque de CdS).

3.4 Discussion et interprétation des résultats.

3.4.1 Induire une modification de structure cristalline en modifiant les ligands de surface.

Nos essais répétés de synthétiser des nanocristaux coeur/coque CdSe/CdS en structure zinc-blende par une méthode de type SILAR n'ont jamais porté leurs fruits. Nous avons alors fait l'hypothèse que la présence d'amines primaires durant la croissance d'une coque sur des coeurs CdSe en structure zinc-blende est responsable du polytypisme observé. Si cette hypothèse est correcte, deux possibilités sont alors à prendre en compte :

1. les amines primaires induisent une transition cristalline partielle du coeur CdSe de la structure zinc-blende à la structure wurtzite puis la coque de CdS croît sur ce coeur en un mélange de ces deux structures et l'on obtient des nanocristaux polytypiques.
2. La structure du coeur n'est pas modifiée et reste purement zinc-blende mais la pré-

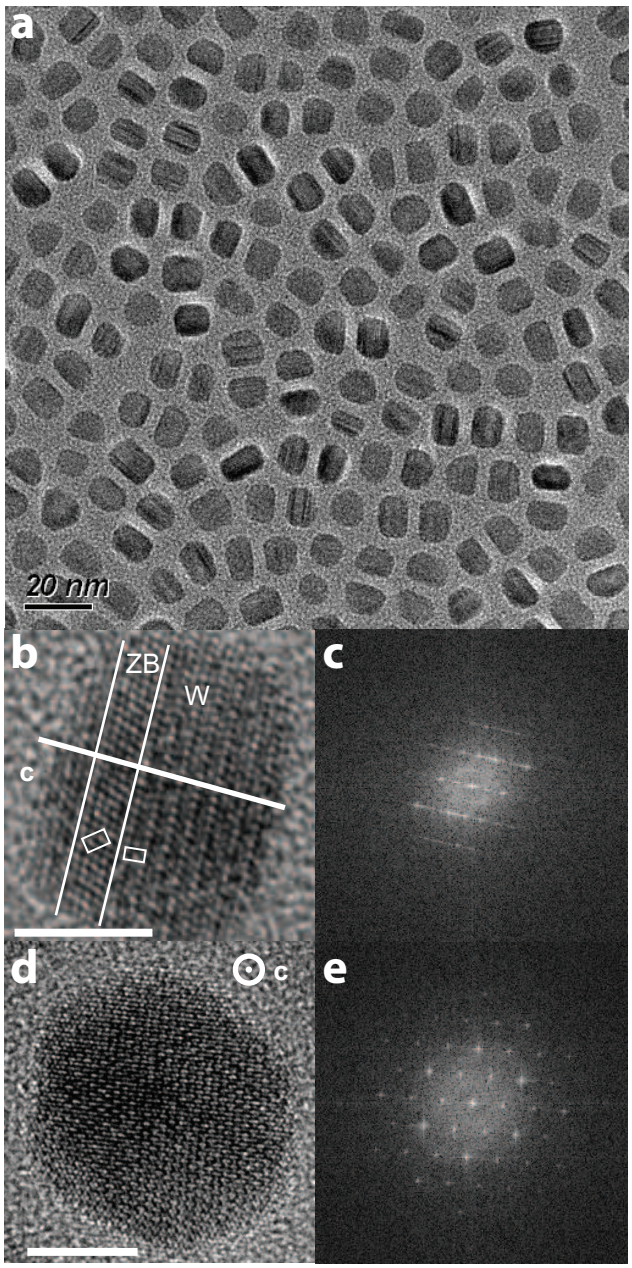


FIGURE 3.7: (a) Échantillon polytypique CdSe/CdS (3nm de diamètre pour le coeur et 4nm d'épaisseur de coque). (b) Image TEM haute résolution mettant en évidence la présence de domaines wurtzite [2,-1,0] et zinc-blende [0,1,-1] quand l'observation est réalisée perpendiculairement à l'axe c wurtzite. Les cellules unitaires sont dessinées en blanc. La présence de polytypisme induit des lignes floues sur l'image (c), FFT de (b). (d) Si le nanocristal est observé selon l'axe c wurtzite, celui-ci apparaît comme parfaitement wurtzite la FFT de l'image (d) révèle une symétrie hexagonale respectant les règles d'extinction de la wurtzite (e). La barre d'échelle est de 5nm sur les images haute résolution.

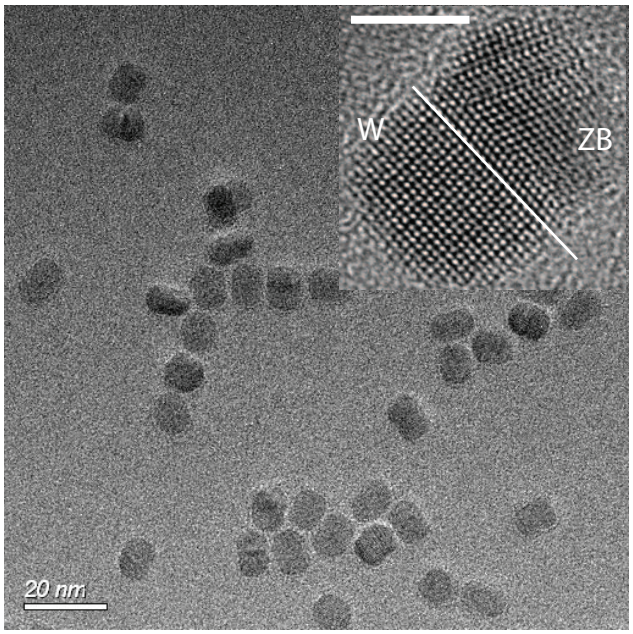


FIGURE 3.8: Image TEM de nanocristaux polytypiques CdSe(4nm de diamètre)/CdS synthétisés en utilisant de plus gros coeurs. Les nanocristaux sont un forme de bâtonnets et on distingue la coexistence de domaines zinc-blende et wurtzite sur l'image haute résolution (encart, la barre d'échelle est de 5nm).

sence d'amines primaires induit une croissance de la coque de CdS sous la structure wurtzite.

Afin de tester les hypothèses proposées, nous réalisons l'expérience suivante : un échantillon de nanocristaux de CdSe zinc-blende dans un ballon contenant un mélange d'ODE et d'oleylamine est lentement chauffé sous atmosphère d'argon jusqu'à 200°C. Des prélèvements sont régulièrement effectués et un spectre d'absorption est réalisé nous permettant de suivre l'évolution de l'écart énergétique entre les deux premiers excitons. Le premier exciton se décale fortement vers le rouge durant la montée en température, ce que nous interprétons comme du mûrissement d'Ostwald, tandis que la différence d'énergie entre les deux premiers excitons décroît, jusqu'à ce qu'à 200°C, les nanocristaux apparaissent comme parfaitement wurtzite (figure 3.11).

Il est difficile d'en déduire si nous assistons à une réorganisation cristalline globale ou si la croissance induite par le mûrissement d'Ostwald conduit à une structure mixte avec un coeur zinc-blende et une coque wurtzite. La même expérience conduite sur des nanocristaux de 3nm de diamètre fait apparaître un comportement quelque peu différent. Nous n'assistons pas à un phénomène de mûrissement d'Ostwald mais à une dissolution partielle des nanocristaux, accompagnée ici aussi par une diminution de l'écart énergétique entre les deux premiers excitons ce qui indique une transition cristalline partielle. Enfin, pour des nanocristaux plus gros (6nm de diamètre), le chauffage en présence d'amines primaires induit uniquement une dissolution partielle des dots, sans modification mesurable de la structure cristalline.

Les différences de comportement observées en fonction de la taille des nanocristaux durant cette étape d'échange de ligands et de recuit indiquent clairement qu'il peut se produire une modification de la structure cristalline et que cette transition est induite par un effet de surface. Plus le rapport surface sur volume est élevé, plus la transition cristalline

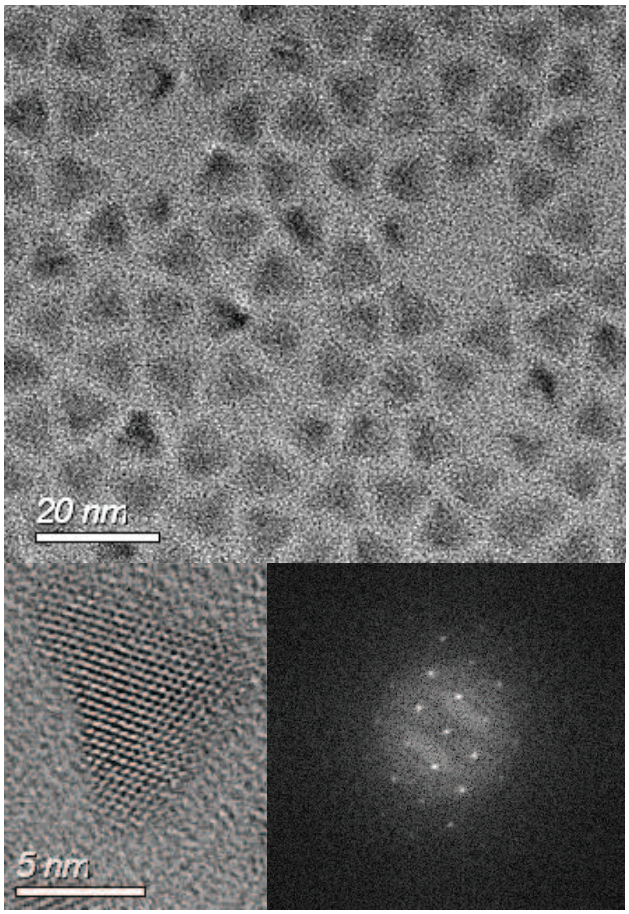


FIGURE 3.9: Image en TEM de nanocristaux CdSe/CdS zinc-blende pyramidaux

est efficace. De plus, celle-ci a lieu même si l'échange de ligands n'est pas complet. En effet, après chauffage à 180°C dans un milieu riche en oleylamine, il est encore possible de détecter la présence d'acides carboxyliques de surface par une mesure d'absorbance infrarouge (figure 3.12).

En conclusion, on peut déduire de ces expériences que l'échange de ligands avec des amines primaires induit une modification partielle de la structure cristalline des nanocristaux de CdSe zinc-blende. Cet échange de ligand pouvant survenir dès les étapes de dégazage et de chauffage initial (avant l'injection des précurseurs de la coque), on assiste avant même la croissance de la coque à une modification de la structure cristalline ce qui conduira à la fabrication de structures coeur/coque CdSe/CdS polytypiques. L'obtention de nanocristaux coeur/coque CdSe/CdS purement zinc-blende passe obligatoirement par l'utilisation d'un protocole de synthèse ne comportant pas d'amines primaires. C'est une condition nécessaire.

Remarque : il est possible d'obtenir des nanocristaux coeur/coque CdSe/CdS présentant une structure très proche de la blende (peu de polytypisme) simplement si l'amine primaire est introduite en même temps que les précurseurs de coque et si la synthèse utilisée n'est pas de type SILAR mais un goutte à goutte.

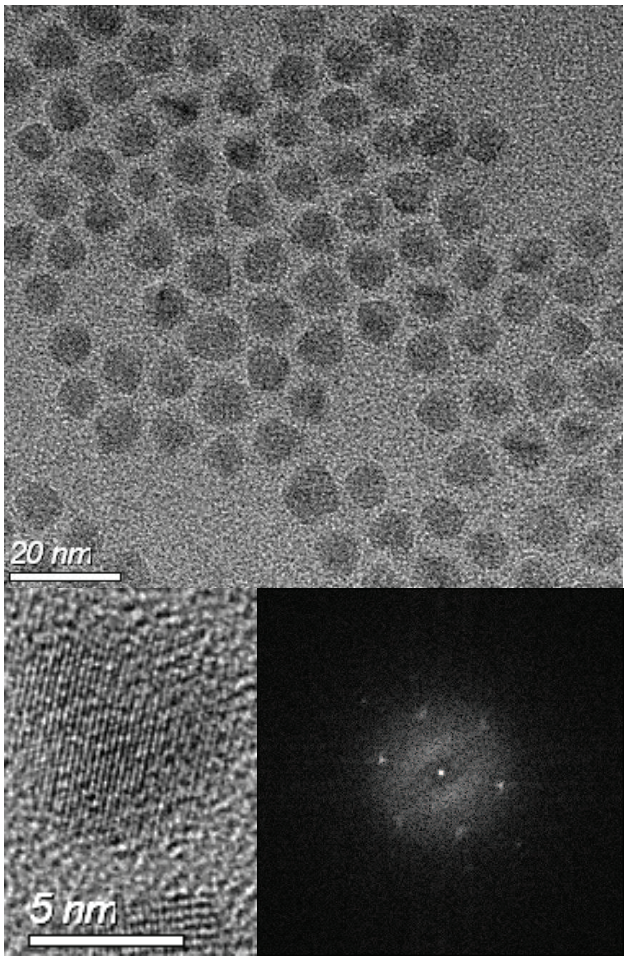


FIGURE 3.10: Image en TEM de nanocristaux CdSe/CdS zinc-blende sphériques

3.4.2 Implications sur les propriétés optiques des structures coeur/coque.

La présence de polytypisme au sein d'un nanocristal coeur/coque est-elle susceptible d'affecter ses propriétés optiques ?

Toutes les synthèses décrites ici ont été suivies en absorbance et fluorescence. On observe le décalage de la fluorescence habituel vers le rouge lors de la croissance de la coque due à la délocalisation des porteurs de charge ainsi que l'augmentation de section efficace d'absorption avant 500nm. De plus, les rendements quantiques des échantillons présentés sont toujours élevés (entre 50% et 70%) sans que l'on puisse relever de corrélation entre rendement quantique et polytypisme. On peut en déduire que l'apparition de défauts d'empilement au sein du nanocristal n'est pas accompagnée par la création de sites de recombinaison non radiative qui auraient induit une diminution du rendement quantique. Enfin, l'intérêt principal de ce type de structures CdSe/CdS à coque épaisse étant le clignotement réduit qu'elles présentent nous avons vérifié que ce phénomène n'était pas perturbé par la présence de polytypisme. Cette mesure est effectuée en enregistrant des films de 70 secondes (33Hz) de nanocristaux déposés sur une lamelle et observés sous microscope à épi-fluorescence (objectif à huile x100). Si l'on représente l'évolution en fonction du temps de la fraction de nanocristaux ne clignotant pas, on obtient un outil efficace pour comparer l'efficacité de la réduction de clignotement induite par la présence d'une coque (figure

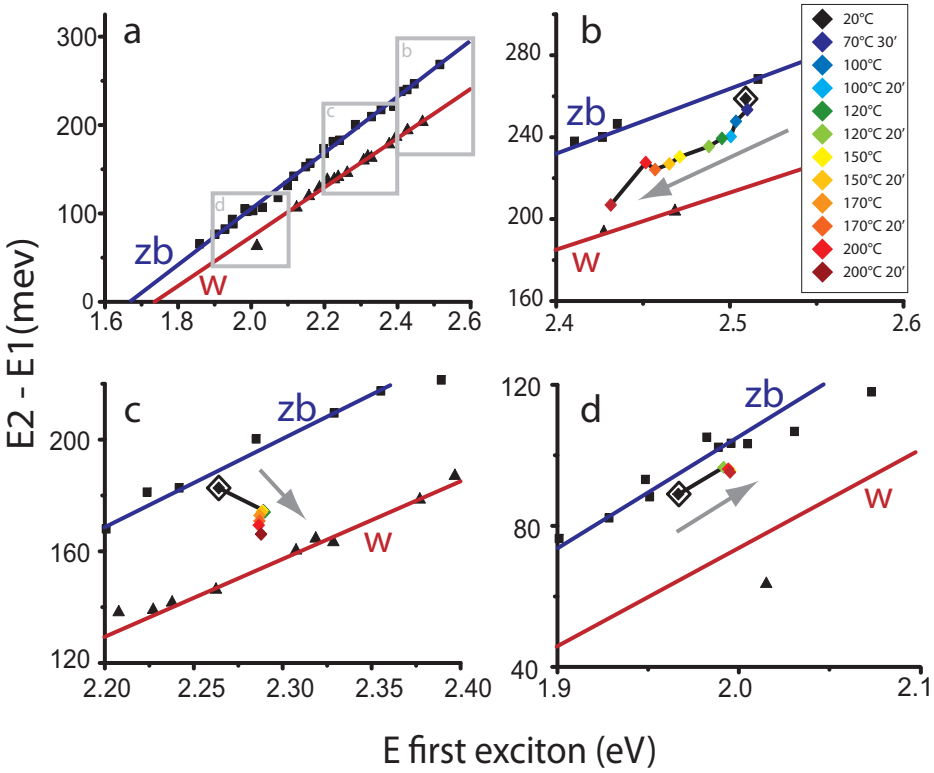


FIGURE 3.11: (a) idem que la figure 3.4. (b), (c), (d) : effet du recuit de nanocristaux de CdSe zinc-blende en présence d'amines primaires, mise en évidence de la modification de la structure cristalline. Les nanocristaux de CdSe sont de 2.2nm, 3nm et 6nm de diamètre respectivement. Le point de départ de chaque expérience (température ambiante) est indiqué par un double carré.

3.13). Ce type de mesure est décrite plus en détails au chapitre suivant. Comparativement à un échantillon de nanocristaux CdSe/ZnS, les trois coeur/coque CdSe/CdS caractérisés sont très stables et contiennent tous environ 30% de nanocristaux non clignotants durant la mesure. On n'observe pas de différences significatives entre les échantillons CdSe/CdS, il est donc possible de conclure à nouveau que la présence de défauts d'empilement dus au polytypisme n'influe pas sur les propriétés optiques des nanocristaux.

3.4.3 Un nouveau rôle des ligands de surface.

Depuis la première synthèse organo-métallique de nanocristaux de semiconducteurs, l'influence des ligands durant les processus de nucléation et de croissance a été intensément étudiée. Un choix judicieux de ces molécules permet un contrôle fin du taux de nucléation, de la réactivité des précurseurs, de la vitesse de croissance et de la géométrie finale des nanocristaux obtenus. Une véritable zoologie de formes s'est développée ces dernières années, allant des bâtonnets[45] aux plaquettes[90] en passant par les tétrapodes[91] en contrôlant simplement les ligands de synthèse. La force motrice de telles synthèses est la modulation des réactivités relatives de certaines facettes du nanocristal en utilisant des ligands forts qui diminueront l'accessibilité de celles-ci et donc leur croissance. Bâtonnets et tétrapodes sont ainsi obtenus en utilisant des acides phosphoniques afin d'empoisonner les plans wurtzite (1, 0, -1). Les résultats présentés dans ce chapitre mettent en évidence un autre effet des ligands de surface qui n'a pas été étudié jusqu'à présent.

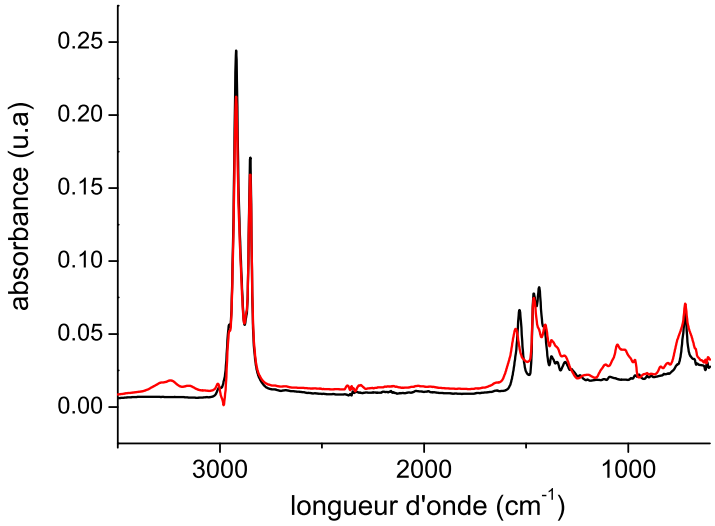


FIGURE 3.12: Spectres d'absorption FT-IR de poudre de nanocristaux de CdSe mettant en évidence les ligands de surface. Après synthèse et purification, le seul ligand présent est le myristate (spectre noir). Après échange de ligands à l'oleylamine (spectre rouge), un nouveau pic caractéristique est visible vers 1000 cm^{-1} mais le signal du myristate est tonjours présent, indiquant un échange incomplet.

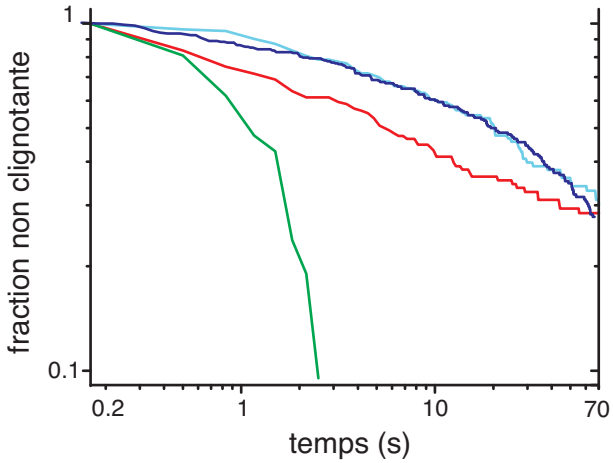


FIGURE 3.13: Fraction de nanocristaux non-clignotants en fonction du temps pour des échantillons CdSe/ZnS (en vert) CdSe/CdS zinc-blende (en rouge) et CdSe/CdS polytypiques (en bleu et en cyan). Tous les films ont étés réalisés dans les mêmes conditions et les statistiques sont conduites sur au moins 120 nanocristaux à chaque fois.

Ici, l'action des amines primaires est tout d'abord d'induire une transition cristalline de la zinc-blende vers la wurtzite puis de privilégier la croissance ultérieure du CdS suivant une structure wurtzite. Selon la taille des nanocristaux de CdSe zinc-blende initiaux, un recuit de ceux-ci dans un milieu riche en oleylamine aura des conséquences différentes : pour des petits CdSe (2.2nm de diamètre, rapport surface sur volume S/V=0.62) on observe une transition complète de zinc-blende à wurtzite ; une taille intermédiaire (3nm de diamètre, rapport S/V=0.49) conduit à une transition partielle tandis que les plus gros nanocristaux (6nm de diamètre, S/V=0.27) ne subissent pas de transition visible. On peut en conclure que cette transition est induite par des effets de surface. Nous pouvons faire l'hypothèse qu'une modification de la nature des ligands de surface induit une relaxation différente de la surface et une modification de l'état d'équilibre du nanocristal dans son ensemble[92]. Si cet effet est suffisamment fort, on assistera alors à une transition de phase vers la structure thermodynamiquement stable : la wurtzite.

En effet, pour CdSe massif, la température de transition de la zinc-blende vers la wurtzite a été évaluée à 95 ± 5°C[18, 93] et il a été montré que la température de transition est de 200°C pour une poudre de nanocristallites sans ligands[94] alors que ces mêmes nanocristaux de CdSe zinc-blende recouverts de ligands carboxylates sont stables jusqu'à au moins 300°C et une croissance ultérieure à cette température se déroule bien en zinc-blende (voir les protocoles de croissance de CdSe zinc-blende au chapitre précédent). Le paramètre principal contrôlant la structure cristalline semble être alors la nature des ligands de surface plutôt que la température[95]. En particulier, les carboxylates tendraient à stabiliser une structure zinc-blende tandis que les amines primaires favoriseraient la structure wurtzite.

Dans le cas de la synthèse d'une structure coeur/coque CdSe/CdS, on a montré qu'une transition cristalline partielle pouvait avoir lieu durant les étapes de dégazage et de montée initiale en température en fonction de la taille des coeurs de CdSe. La croissance ultérieure de CdS sur ces objets conduit alors à une croissance majoritairement wurtzite comprenant des défauts d'empilement (ce qui induit la présence de petits domaines zinc-blende) si le coeur CdSe est suffisamment petit pour avoir subi une transition cristalline. Sur des coeurs plus gros, la structure de CdSe reste zinc-blende mais la coque de CdS croît en wurtzite sur un côté seulement du nanocristal initial. L'injection lente des précurseurs empêche la formation de structures en tétrapodes[86, 96].

3.5 Conclusion.

Nous avons donc montré dans ce chapitre qu'un échange de ligands sur des nanocristaux de CdSe pouvait induire une transition cristalline partielle de la structure zinc-blende vers la structure wurtzite. Ces modifications structurelles peuvent être suivies en utilisant une simple mesure spectroscopique : l'écart énergétique entre le premier et le deuxième exciton. De plus, la croissance ultérieure d'une coque de CdS sur les coeurs de CdSe est elle aussi sensible à ce phénomène. Le contrôle des ligands de synthèse nous a alors permis d'obtenir indifféremment des structures coeur/coque CdSe/CdS purement zinc-blende, purement wurtzite ou polytypiques. Une importante conclusion que nous pouvons tirer de ce travail est qu'il devient absolument nécessaire de connaître la structure cristalline des coeurs synthétisés afin de choisir quelle synthèse de coque appliquer sur ceux-ci. Nous avons ainsi appliqué avec succès ce concept sur la synthèse de nanocristaux coeur/coque CdTeSe/CdZnS émettant dans l'infrarouge.

Synthesis of Near-Infrared-Emitting, Water-Soluble CdTeSe/CdZnS Core/Shell Quantum Dots

Thomas Pons,*,† Nicolas Lequeux,‡ Benoit Mahler,† Siarhei Sasnouski,† Alexandra Fragola,† and Benoit Dubertret†

Laboratoire Photons et Matière, CNRS UPRA0005, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France, and Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et Milieux Dispersés, CNRS UMR7615, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France

Received October 6, 2008. Revised Manuscript Received February 4, 2009

Applications of near-infrared (NIR) emitting CdTe-based QDs have been hampered by their sensitivity to oxidation. Here, we describe a synthetic method for the growth of CdTeSe/CdZnS core/shell QDs emitting in the NIR range (700−800 nm). We first synthesize high-quantum-yield zinc-blende CdTeSe cores with gradient composition and tunable emission up to 800 nm. The CdZnS shell growth is performed with cadmium and zinc carboxylate and trioctylphosphine sulfur precursors in trioctylamine solvent, and yields thick shell with controlled zinc blende crystalline structure. The presence of a high-band-gap, oxidation-resistant shell considerably improves the quantum yield and stability of these QDs when solubilized in saline buffers, making them promising fluorescence probes for NIR biological imaging.

The near infrared spectral range (700−900 nm) presents many advantages for in vivo fluorescence imaging. In particular, absorption of photons by biological tissues is much reduced in this spectral window compared to the visible range. This allows penetration of excitation and fluorescence photons deep into biological samples with reduced interaction and photodamage to the surrounding tissues, allowing fluorescence imaging depths on the order of centimeters. Another advantage of the low tissue absorption lies in the limited tissue autofluorescence, resulting in improved signal-to-noise ratio and sensitivity. The use of NIR organic fluorophores has opened the way to many valuable and diverse applications in small animal and human in vivo imaging, such as imaging of vascular structure in various organs, or the in vivo detection of protease activity and tumoral cells (see ref 1 and refs therein). However, conventional organic fluorophores present several drawbacks, including low fluorescence quantum yields and susceptibility to photobleaching.

Semiconductor quantum dots (QDs) have the potential to overcome these drawbacks and to significantly impact NIR fluorescence imaging applications. They present many advantages compared to organic fluorophores such as high photoluminescence (PL) quantum yield (QY), tunable emission wavelength, multiplexing capabilities, and high photoresistance.[2−4] These nanoscale materials have attracted much attention in the past decade and there have been many demonstrations of their use for biological imaging, ranging from single molecule tracking[5] to in vivo imaging[6,7] and immunological labeling.[8] The vast majority of these applications have used QDs based on II−VI materials, principally CdSe. The success of these materials can be attributed in part to the progress made in their synthesis and in particular in the growth of CdS, ZnS, or multilayer inorganic shells around CdSe cores to increase their QY and photoresistance by passivating their surface and protecting them against oxidation and from the effects of charges from the surrounding environment.[9−11] However, CdSe-based QDs can only reach typically 650−700 nm in emission, which is just below the optimal 700−900 nm NIR range for in vivo imaging. CdTe bandgap lies at 1.56 eV (corresponding to ∼795 nm wavelength), and 7 nm diameter CdTe QDs can reach ∼720 nm in emission. Recently, Rogach and co-workers described the aqueous synthesis of 8−10 nm CdTe-based QDs emitting at ∼800 nm.[12] Smaller NIR emitting QDs can be obtained with "type II" QDs, such as CdTe/CdSe core/shell systems

* Corresponding author. E-mail: thomas.pons@espci.fr.
† Laboratoire Photons et Matière.
‡ Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et Milieux Dispersés.

(1) Frangioni, J. V. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2003**, *7*, 626–634.
(2) Efros, A. L.; Rosen, M. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 475–521.
(3) Medintz, I. L.; Uyeda, H. T.; Goldman, E. R.; Mattoussi, H. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 435–446.
(4) Michalet, X.; Pinaud, F. F.; Bentolila, L. A.; Tsay, J. M.; Doose, S.; Li, J. J.; Sundaresan, G.; Wu, A. M.; Gambhir, S. S.; Weiss, S. *Science* **2005**, *307*, 538–544.
(5) Dahan, M.; Levi, S.; Luccardini, C.; Rostaing, P.; Riveau, B.; Triller, A. *Science* **2003**, *302*, 442–445.
(6) Dubertret, B.; Skourides, P.; Norris, D. J.; Noireaux, V.; Brivanlou, A. H.; Libchaber, A. *Science* **2002**, *298*, 1759–1762.
(7) Kim, S.; Lim, Y. T.; Soltesz, E. G.; De Grand, A. M.; Lee, J.; Nakayama, A.; Parker, J. A.; Mihaljevic, T.; Laurence, R. G.; Dor, D. M.; Cohn, L. H.; Bawendi, M. G.; Frangioni, J. V. *Nat. Biotechnol.* **2004**, *22*, 93–97.
(8) Wu, X.; Liu, H.; Liu, J.; Haley, K. N.; Treadway, J. A.; Larson, J. P.; Ge, N.; Peale, F.; Bruchez, M. P. *Nat. Biotechnol.* **2003**, *21*, 41–46.
(9) Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 468–471.
(10) Peng, X. G.; Schlamp, M. C.; Kadavanich, A. V.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7019–7029.
(11) Xie, R. G.; Kolb, U.; Li, J. X.; Basche, T.; Mews, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7480–7488.
(12) Rogach, A. L.; Franzl, T.; Klar, T. A.; Feldmann, J.; Gaponik, N.; Lesnyak, V.; Shavel, A.; Eychmuller, A.; Rakovich, Y. P.; Donegan, J. F. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14628–14637.

10.1021/cm8027127 CCC: $40.75 © XXXX American Chemical Society

(up to 1 μm emission obtained with ~7−8 nm QDs),[13] or CdTeSe alloys.[14] Several proof-of-principle studies have demonstrated their use in vivo, in particular for vasculature and sentinel lymph node imaging.[7,15,16] Unfortunately, synthesis of these QDs has proved much more challenging and has not yet yielded QDs with PL QY and photoresistance comparable to their CdSe counterparts. CdTe and CdTe/CdSe QDs are prone to oxidation, which leads to low QY and fast photobleaching. The growth of protective inorganic shells around CdTe-based QDs is therefore of high importance. So far, there have been very few reports of higher bandgap shell growth around CdTe or CdTe/CdSe QDs. Jiang et al. showed that they were able to deposit only a very thin CdS shell (~1 monolayer) at the surface of a CdTeSe core.[17] Tsay et al.[18] presented a hybrid approach, necessitating the aqueous synthesis of CdTe and CdHgTe cores and their transfer to organic solvent, subsequent shell growth, and transfer back to water for biological application. Both syntheses made use of dimethylcadmium or diethylzinc and hexamethyldisilathiane precursors, which are highly toxic compounds and necessitate manipulation under an inert atmosphere. More recently, a report by Blackman et al. presented the synthesis of CdSe/CdTe/ZnSe multishell QDs emitting at 950−1000 nm using air stable precursors.[19,20] The presence of ZnSe shell was shown to significantly improve PL stability after water solubilization. Here we present a detailed synthesis that allows us to grow multilayer CdZnS shell around CdTeSe QDs using air stable carboxylate precursors. The resulting core−shell QDs can reach an 800 nm emission wavelength and exhibit improved photostability and quantum yields compared to CdTe core-only QDs when dispersed in water and saline buffers.

Experimental Section

Chemicals. Trioctylphosphine (Cytop 380, TOP), cadmium oxide (99.99%, CdO), zinc oxide (99.99%, ZnO), octadecene (tech. 90%, ODE), selenium (99.99%), oleylamine (70%), oleic acid (tech., 90%), trioctylamine (90%), rhodamine 6G, and indocyanine green (ICG) were purchased from Sigma-Aldrich. Tellurium (99.999%) was purchased from Alfa Aesar. Tetradecylphosphonic acid (TDPA) was purchased from PCI Synthesis. DPPE-PEG2000-Me phospholipids were purchased from Novalyst. All chemicals were used directly without any further purification unless otherwise stated.

Precursor Synthesis. The $Cd(TDPA)_2$ precursor was prepared by mixing n moles CdO with 2.05n moles TDPA in ODE (final Cd concentration 0.5M) and heating at 300 °C under argon. The resulting product is a white gel with a melting point around 200 °C. Cadmium oleate ($Cd(OA)_2$) and zinc oleate ($Zn(OA)_2$) 0.5 M stock solutions were prepared by heating CdO and ZnO powder in oleic acid at 180 and 240 °C, respectively, for 1 h, followed by degassing the resulting solutions at 80 °C under vacuum. TOPS, TOPSe, and TOPTe stock solutions were prepared by dissolution of S, Se, or Te powders in TOP at ambient temperature under inert atmosphere in a glovebox.

CdTeSe Synthesis. A typical CdTeSe synthesis is composed of two growth steps as described hereafter. First, 3.2 g of $Cd(TDPA)_2$ 0.5 M in ODE (~2 mmol Cd), 2 mL of TOP, and 2 mL of oleylamine were mixed with 5 mL of ODE in a three-neck flask. The preparation was degassed for 30 min under vacuum at 70−80 °C and then heated at 280 °C under argon. One-hundred microliters of 1 M TOPSe and 50 μL of 1 M TOPTe were mixed in 1 mL of TOP and swiftly injected. The solution was then kept at 230 °C for 10−20 min. Altenatively, CdTe (CdSe) nanocrystals could be synthesized by injection of 150 μL of 1 M TOPTe (TOPSe) instead. Additional growth is performed by dropwise injection of TOPSe 1 M at a 1.5 mL/h rate and stopped when the desired wavelength was obtained. The nanocrystals were precipitated twice in ethanol, and resuspended in 9 mL of hexane and 1 mL of TOP.

CdS, CdZnS Shell Synthesis. Typically, for a CdS shell synthesis, 2 mL of CdTeSe core solution were dissolved in 5 mL of trioctylamine, along with 0.5 mL of TOP and 0.6 mL of $Cd(OA)_2$ 0.5 M. The solution was degassed at 70−80 °C under a vacuum and heated at 230 °C. Six hundred microliters of TOPS 0.5 M solution were then injected dropwise in a few minutes, and the solution was kept at 230 °C for 30 min. A similar protocol was used to grow a CdZnS shell, except that 1.2 mL $Zn(OA)_2$ 0.5 M was added along with the $Cd(OA)_2$, and that the volume of injected TOPS 0.5 M was brought to 1 mL. The nanocrystals were precipitated in ethanol and resuspended in 10 mL of hexane.

Characterization. Photoluminescence and photoluminescence excitation spectra were acquired using a Fluoromax-3 fluorimeter (Jobin Yvon, Horiba). Photoluminescence quantum yields were measured using rhodamine 6G and indocyanine green (ICG) standards (95% in ethanol and 13% in DMSO, respectively). Optical densities (OD) of QD and dye standard solutions were measured using a Cary-5E UV−vis spectrophotometer (Varian) and the QYs were obtained following

$$QY_{QD} = QY_{dye} \frac{I_{QD}}{I_{dye}} \frac{OD_{dye} n_{QD}^2}{OD_{QD} n_{dye}^2} \quad (1)$$

where $n_{QD,dye}$ is the refractive index and $I_{QD,dye}$ is the integrated fluorescence signal for the QD and dye solutions, respectively. Transmission electron microscopy (TEM) images were acquired on a JEOL 2010 field electron gun microscope. Elemental analysis was performed by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) on a Hitachi S-3600N scanning electron microscope. X-ray diffraction patterns were acquired using a Philips X'Pert diffractometer with a Cu Kα source.

Water Solubilization and Pinocytosis. Solubilization of these nanocrystals was performed by encapsulation into amphiphilic phospholipid micelles. Typically, 200 μL of core/shell nanocrystals prepared as indicated above were washed with two cycles of precipitation in ethanol and resuspension in hexane, and finally resuspended in 100 μL of choloroform. The QDs were then mixed with 300 μL of DPPE-PEG2000-Me (dipalmitoyl phosphotidylethanolamine-polyethylene glycol 2000-methyl ether) phospholipid solution at 20 mg/mL in chloroform and 1 mL of deionized water. The chloroform was evaporated by heating at 80 °C, yielding a limpid solution. These water-soluble QDs were then purified by ultracentrifugation following previously published protocols.[6,21]

The QDs were introduced in Hela P4 cells by osmotic lysis of pinosomes (OLP) using Influx Pinocytic Cell-Loading Reagent

(13) Kim, S.; Fisher, B.; Eisler, H. J.; Bawendi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11466–11467.
(14) Bailey, R. E.; Nie, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7100–7106.
(15) Ballou, B.; Lagerholm, B. C.; Ernst, L. A.; Bruchez, M. P.; Waggoner, A. S. *Bioconjugate Chem.* **2004**, *15*, 79–86.
(16) Cai, W. B.; Shin, D. W.; Chen, K.; Gheysens, O.; Cao, Q. Z.; Wang, S. X.; Gambhir, S. S.; Chen, X. Y. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 669–676.
(17) Jiang, W.; Singhal, A.; Zheng, J.; Wang, C.; Chan, W. C. W. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4845–4854.
(18) Tsay, J. M.; Pflughoefft, M.; Bentolila, L. A.; Weiss, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1926–1927.
(19) Blackman, B.; Battaglia, D.; Peng, X. G. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4847–4853.
(20) Blackman, B.; Battaglia, D. M.; Mishima, T. D.; Johnson, M. B.; Peng, X. G. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3815–3821.

(Invitrogen). This technique was introduced by Okada and Rechsteiner and is based on the osmotic lysis of pinocytic vesicles.[22] The QDs were diluted in Hypertonic Loading Medium (HyperLM) at a final 0.1 μM QD concentration. All the solutions were warmed 20 min at 37 °C before use. Cultured cells were trypsinized and washed in DMEM. One mL of cell suspension with 1×10^5 cells/mL was centrifuged 1 min at 2000 rpm, the supernatant was removed and the cells were resuspended with 30 μL of QD-loaded HyperLM. After gentle agitation, the suspension was incubated for 4 min at 37 °C. This procedure leads to accumulation of QD-containing extracellular medium in vesicles. Osmotic lysis of pinocytic vesicles was performed by adding 2 mL of Hypotonic Lysis Medium (HypoLM) to the suspension and incubated 6 min at 37 °C. Finally, the cell suspension was centrifuged for 1 min at 2000 rpm and HypoLM was replaced by DMEM. Cells were washed 3 times in DMEM and were left for 10 min in the medium before imaging. A detailed manuscript on QD cellular labeling using pinocytosis is in preparation.[23]

QD-loaded cell fluorescence imaging was performed with an Olympus IX 71 microscope equipped with a Cascade 512B CCD camera (Roper Scientific). 512 × 512 pixels images were obtained using camera multiplication amplifier and readout speed of 5 MHz for increased image quality. A 550 nm low pass filter was used for excitation and a 590 nm long pass filter was used for detection (Chroma Technology).

Results and Discussion

CdTeSe QD Synthesis. Synthesis of oxidation resistant II−VI nanocrystals emitting in the NIR requires starting from CdTe-based QD core and terminating the synthesis with a high bandgap shell such as ZnS or CdZnS. The lattice mismatch between CdTe and ZnS is particularly large (∼17%) and is susceptible to induce strong local strain and generate nanocrystal dislocation.[24] To facilitate progressive adaptation of the lattice parameter, we chose to start from alloyed CdTeSe instead of pure CdTe cores. This choice is further motivated by the fact that CdTeSe alloy bandgaps may actually be smaller than that of pure CdTe, because of "optical bowing" effects, thus allowing reaching NIR emission wavelengths with smaller sized nanocrystals.[14]

CdTeSe nanocrystals were synthesized using Cd-tetradecylphosphonate (TDPA) and trioctylphospine (TOP)-Se and -Te precursors. Although many CdSe syntheses use cadmium carboxylate precursors, we found that these precursors yield very polydisperse CdTeSe QD populations and that nanocrystal growth is much better controlled using TDPA precursors. This may be attributed the very high reactivity of TOPTe compared to TOPSe with Cd carboxylates. Phosphonic acids are known to be stronger chelators of cadmium. They therefore provide lower reactivity precursors that allow better control on the nucleation and growth of CdTeSe nanocrystals. In a typical CdTeSe synthesis, a mixture of TOPSe and TOPTe precursors are swiftly injected at high temperature in an ODE solution containing TOP, oleylamine and $Cd(TDPA)_2$. After an initial growth period, further growth of the nanocrystals was performed by slow injection of additional TOPSe. Choice of cadmium precursors is not only important for control of CdTe and CdTeSe nucleation, but also for subsequent growth during reinjection of TOPSe. Indeed, when only $Cd(TDPA)_2$ is used, the QD population exhibit good size monodispersity and spheroidal shapes. However, when $Cd(TDPA)_2$ was used for nucleation and initial growth and ($Cd(OA)_2$) was reinjected along with TOPSe during the second growth step, the resulting CdTeSe QDs display similar PL and PLE properties, but exhibit tetrapod shapes, as shown in Figure 1. Because spheroidal shapes are more adapted to grow subsequent shells, $Cd(TDPA)_2$ was used as the only precursor for CdTeSe synthesis in this work. The resulting CdTeSe QD emission spectra gradually shift from ∼550 to ∼650 nm during initial growth after the first injection of TOPSe and TOPTe, with very high PL QYs, typically 60−80%. Reinjection of additional TOPSe precursors could then shift the QD PL emission to 800nm, as shown in Figure 1A, while preserving high QYs (50−60%). We note that the PL spectra somewhat broaden progressively during growth, as well as the PLE excitonic features. We attribute this to an increase in polydispersity in size and composition. In type II QDs, the strong PL red shift is accompanied by a decrease in the band edge exciton absorbance. In contrast, we note that the PLE of our large CdTeSe QDs shows more of a type I structure, with non vanishing PLE intensity at the band edge. This could be due to a CdTe-CdSe gradient composition instead of the well-separated core−shell structure in type II CdTe/CdSe QDs.

We examined the crystalline structure of these CdTeSe QDs by X-ray diffraction, as shown in Figure 2A. Diffraction peaks appear between those expected for CdTe and CdSe, consistent with a CdTeSe alloy composition. The diffraction pattern closely matches a zinc blende structure model. The second group of peaks ($2\theta \approx 40-50°$) show some intensity diffracted between the two main peaks, similar but broader and much weaker than in a pure wurtzite pattern, where the middle peak intensity is similar to the two other peaks (Figure 2A). We attribute this feature to the presence of stacking faults introducing small wurtzite domains in the predominantly zinc blende nanocrystals, consistently with what has been observed in recent reports.[25] This zinc blende structure is consistent with what has been previously reported with CdTe QDs synthesized with $Cd(TDPA)_2$ precursors. This is also consistent with the growth of CdTeSe/CdSe tetrapods with oleate precursor reinjection (Figure 1D), a shape that has been explained by the growth of wurtzite arms on a zinc blende core.[26]

Figure 2B shows Se:Te molar ratio in CdTeSe QDs obtained from energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), before and after injection of additional TOPSe. The CdTeSe QDs are initially Te-rich, even though the precursor solution is injected with a 2:1 Se:Te ratio, and becomes richer in Se as growth proceeds. This could be attributed to the higher

(21) Carion, O.; Mahler, B.; Pons, T.; Dubertret, B. *Nat. Protoc.* **2007**, *2*, 2383–2390.
(22) Okada, C. Y.; Rechsteiner, M. *Cell* **1982**, *29*, 33–41.
(23) Muro, E.; Sasnouski, S.; Fragola, A.; Dubertret, B. Manuscript in preparation.
(24) Ithurria, S.; Guyot-Sionnest, P.; Mahler, B.; Dubertret, B *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99.
(25) Smith, A. M.; Mohs, A. M.; Nie, S. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 56–63.
(26) Manna, L.; Milliron, D. J.; Meisel, A.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 382–385.

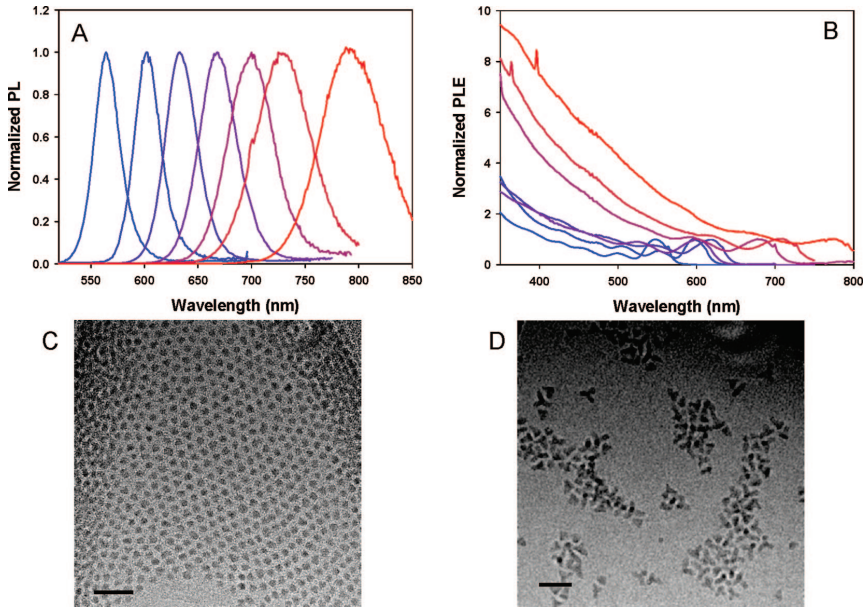


Figure 1. (A) Normalized PL spectra of different-sized CdTeSe QDs, corresponding to 30 s, 6 min, and 20 min after the first precursor injection, and 20, 30, 40, and 60 min after the start of the dropwise precursor reinjection. (B) PLE spectra of the same QDs, normalized at the first exciton peak. (C) TEM images from CdTeSe QDs synthesized using $Cd(TDPA)_2$ precursors. (D) TEM images from CdTeSe QDs synthesized using $Cd(TDPA)_2$ precursors in the first growth step and $Cd(OA)_2$ in the second growth step. Scale bars represent 20 nm.

reactivity of TOPTe compared to TOPSe. TOPTe is therefore expected to react first to form CdTe-rich nuclei. As the concentration of TOPTe in solution drops, further nanocrystal growth progressively introduces increasing amounts of CdSe.

Although CdTe QDs are very prone to oxidation, we observed that CdTeSe QDs were much more resistant to oxidation upon exposure to air (data not shown). On the other hand, although we could have expected the final CdTeSe QDs surface to be mainly composed of CdSe, we noted several significant differences between these CdTeSe QDs and CdSe QDs grown under similar conditions. For example, although CdSe QDs could be easily transferred to water with mercapto-undecanoic acid (MUA) following standard ligand exchange procedures, CdTeSe ligand exchange and transfer to water led to immediate aggregation. In addition, mixing CdTeSe QDs with a 0.1 M solution of sulfur diluted in ODE at room temperature led to immediate loss of PL, whereas it had no significant effect on CdSe QDs PL. This is consistent with a surface composed in part by Te atoms, and passivated with TOP ligands. This would prevent ligand exchange with thiolates such as MUA that bind to cationic surface sites. Furthermore, the PL loss in the presence of elemental sulfur could be attributed to detachment of TOP from QD Te surface sites to S atoms in solution. Finally, we observed that terminating the initial growth period by injecting excess $Cd(OA)_2$ without additional Se or Te precursors allows ligand exchange with thiolates and strongly reduces sensitivity to the presence of elemental sulfur in solution. However, a concomitant increase in polydispersity precluded the use of this final $Cd(OA)_2$ injection for the synthesis of high-quality core/shell QDs.

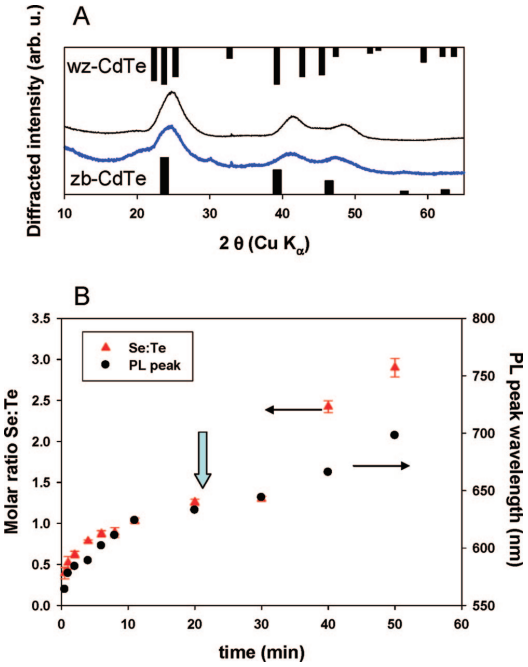


Figure 2. (A) X-ray diffraction pattern from CdTeSe QDs emitting at 700 nm (lower trace) and 800 nm (upper trace). Lower (upper) bars indicate peak positions and relative intensities for zinc blende (wurtzite) CdTe. (B) Evolution of Se:Te composition and PL peak wavelength as a function of time. The vertical arrow indicates the beginning of the second growth step.

CdTeSe/CdZnS Synthesis. The crystalline structure of these CdTeSe cores and the presence of Te atoms at or near their surface are strong limiting factors to obtain controlled spheroïdal core/shell QDs. We found that standard procedures to grow CdS or ZnS shells around CdSe QDs could not be simply transposed for growth around these CdTeSe QDs. In particular, we found that heating purified CdTeSe QDs in presence of trioctylphosphine oxide (TOPO), a standard ligand/coordinating solvent used for QD synthesis (see for example refs 9, 27 describing the growth of a ZnS or CdZnS shell over CdSe cores in TOPO), led to rapid and significant PL quenching. In addition, we found that synthetic methods using primary amines, such as successive ion layer adsorption and reaction (SILAR), favored growth of wurtzite arm structures, consistent with what has been shown with CdSe nanocrystals.[28] Because our CdTeSe cores were predominantly zinc blende, this led to the formation of tetrapod-shaped nanocrystals, similar to those observed when growing CdTeSe/CdSe with $Cd(OA)_2$ precursors (Figure 1D). Furthermore, primary amines were found to accelerate Oswald ripening of our purified CdTeSe QDs, which was much more pronounced than with CdSe QDs and led to rapid broadening of the size distribution and PL peak. Finally, the presence of TOP in the reaction solvent helped prevent QD aggregation during the reaction and limit their oxidation.

We therefore turned to a recently developed shell growth synthetic method using trioctylamine (TOA) and trioctylphosphine (TOP), with $Cd(OA)_2$, $Zn(OA)_2$ and TOPS precursors.[28,29] The use of trioctylamine improves the shell quality compared to ODE alone and allows conservation of zinc blende crystalline structure, as previously described with CdSe QDs.[28] The difference between primary and tertiary amines with respect to conservation of the core−shell crystalline structure may result from a reduced interaction of TOA with the QD surface compared to oleylamine, that could be due in part to steric hindrance from the three carbon chains and reduced affinity for II−VI atomic species. However, the CdTeSe cores were still subject to Oswald ripening, so that a balance needed to be found between slow, controlled shell growth and a fast but less-controlled growth that stabilizes the CdTeSe QDs before their Oswald ripening. In consequence, we chose a relatively low growth temperature, high precursor concentrations, and rapid injection. In a typical synthesis, shell growth occurred over a 30 min period, which is fast compared to other methods such as SILAR. Figure 3 show spectroscopic properties CdTeSe/CdS and CdTeSe/CdZnS core/shell QDs grown from CdTeSe cores emitting at 690nm. We observe a significant red shift of the QD bandgap during the growth, with the final core/shell QDs emitting at around 780−800 nm. The obtained core/shell PL QYs were typically 50%. PLE spectra show abrupt slope changes at around 500 nm, indicative of the presence of higher bandgap shells around the CdTeSe cores. We note again that the band edge exciton absorbance do not vanish, in contrast to type II QDs. This feature may be

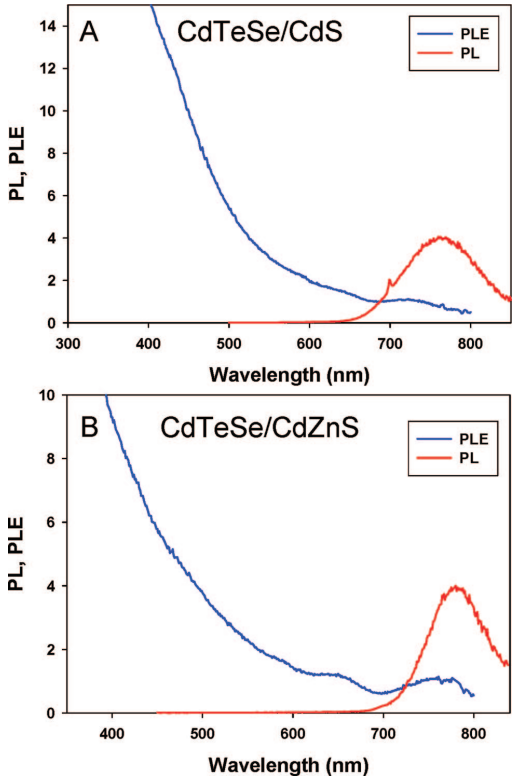


Figure 3. PL and EPL spectra from (A) CdTeSe/CdS and (B) CdTeSe/CdZnS core/shell QDs.

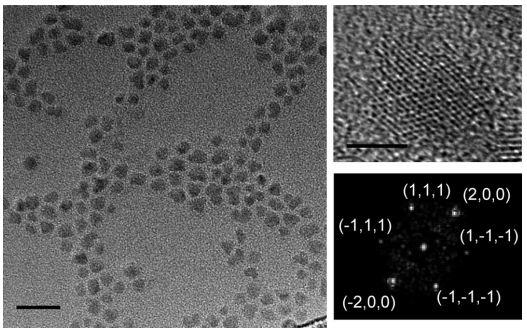


Figure 4. Left, TEM image of a representative sample of CdTeSe/CdZnS QDs (scale bar: 20 nm). Right, high-resolution TEM image of a CdTeSe/CdZnS QD (scale bar: 4 nm), along with the corresponding fast Fourier transform image. The diffracted pattern corresponds to the [0, 1, −1] zinc blende zone axis.

especially interesting for in vivo imaging where not only emission but also excitation wavelengths should be located in the NIR range. TEM images show that the core/shell QDs are slightly more polydisperse than the initial cores and are faceted, probably resulting from the absence of primary amines and the low growth temperature, which usually allow surface recomposition (Figure 4). High-resolution TEM imaging (Figure 4, right) shows that the most of the obtained core/shell QDs are monocrystalline and display a zinc blende

(27) Liu, W. H.; Choi, H. S.; Zimmer, J. P.; Tanaka, E.; Frangioni, J. V.; Bawendi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14530–14531.
(28) Mahler, B.; Lequeux, N.; Dubertret, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* Manuscript submitted.
(29) Jun, S.; Jang, E.; Lim, J. E. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 3892–3896.

Table 1. Elemental Composition of CdTeSe Initial Cores and Core/Shell QDs As Obtained from EDS, Normalized to Te Content (molar ratios compared to Te)[a]

	CdTeSe	CdTeSe/CdS	CdTeSe/CdZnS
S		9 ± 0. 3	5.2 ± 0.3
Se	2.1 ± 0.01	1.9 ± 0.3	2.1 ± 0.1
Te	1	1	1
Cd	5.1 ± 0.2	14 ± 0.4	7.3 ± 1
Zn	-		2 ± 0.8

[a] ± values correspond to standard deviations from measurements on three different parts of the same sample.

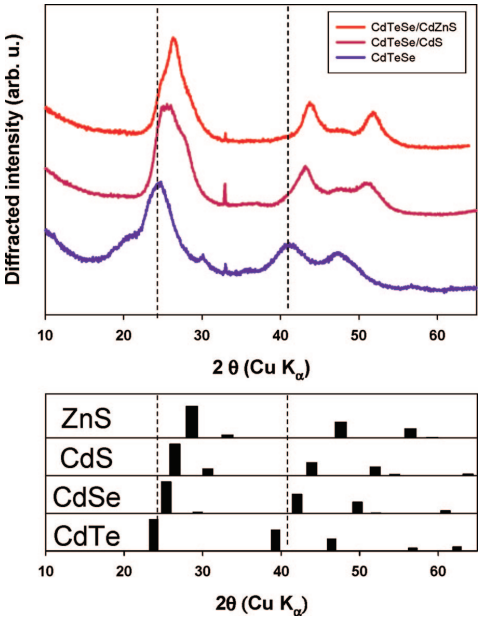


Figure 5. (Top) X-ray diffraction patterns from (bottom to top): CdTeSe, CdTeSe/CdS, and CdTeSe/CdZnS QDs. (Bottom) Theoretical X-ray diffraction patterns for bulk zinc blende CdTe, CdSe, CdS, and ZnS. Dashed lines are guidelines for the eyes.

structure, with some QDs displaying a few stacking faults. The core/shell structure is not distinguishable, as is often the case for QDs when the core and the shell have similar crystalline structures.

Elemental compositions of core and core/shell QDs were estimated by EDS and are summarized in Table 1. We observe that the Se:Te ratio is conserved during growth of the shell. In all samples, the measured cation composition is larger than the anion, which could be due to the presence of insoluble precursors (e.g., complexed by TDPA). The measured compositions are consistent with growth of CdS or CdZnS shells. The ratio of S from the shell versus (Se+Te) from the core indicates an approximate 3 monolayers shell thickness. This thickness is consistent with the increase in size observed in TEM pictures, from typically 3.5 nm for initial CdTeSe cores to 5.8 nm for final core/shell QDs. Despite the higher Zn precursor concentration (2:1 Zn:Cd ratio), the shell appears to be a CdZnS alloy with lower Zn content, because of the differences in precursor reactivity. Figure 5 shows X-ray diffraction patterns from CdTeSe before and after additional TOPSe injection, and

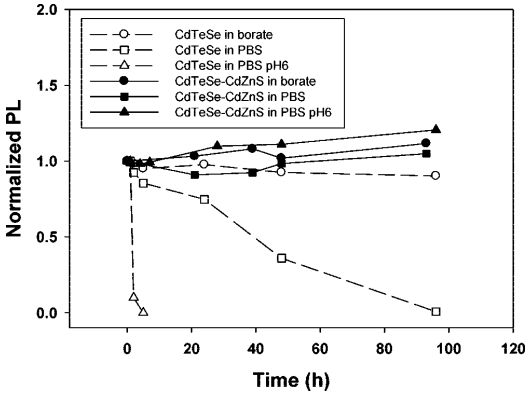


Figure 6. PL stability of phospholipid micelle encapsulated Cd-terminated CdTeSe and CdTeSe/CdZnS QDs in borate buffer and PBS at neutral and slightly acidic pHs.

from CdTeSe/CdS and CdTeSe/CdZnS core/shell QDs. These patterns closely resemble those of CdTeSe cores (Figure 2A), with the same predominant zinc blende structure. Again, we note the presence of a peak at around $2\theta \approx 47°$ between the (220) and (311) ZB peaks, but much smaller and broader, that is the signature of some stacking faults and small wurtzite domains.[25] This observation is consistent with the HRTEM images. We observe a progressive shift in the diffracted peaks positions consistent with the QD composition, as well as a narrowing of the peaks for core/shell QDs compared to core only QDs, confirming growth of a crystalline CdS and CdZnS shell on the nanocrystal cores.

CdTeSe/CdZnS Water Solubilization and Cell Labeling. CdTeSe cores and CdTeSe/CdZnS core/shell samples were prepared by encapsulation in polyethylene glycol (PEG) phospholipid micelles following previously described protocols.[6,21] The hydrophobic phospholipid carbon chains interdigitate with the carbon chains of the QD native ligands (mainly TOP or oleic acid), while the PEG moieties provide water solubilization and limit nonspecific adsorption of biomolecules. Encapsulation of as-prepared CdTeSe cores led to an immediate and complete PL quenching. This quenching was limited by terminating the CdTeSe core first growth step with an injection of excess $Cd(OA)_2$. We attribute this behavior to the low TOP-Te affinity at the surface of Te-terminated CdTeSe QDs. In contrast, Cd-terminated CdTeSe QDs are more stable because of the stronger interactions between oleic acid and Cd surface atoms. CdTeSe/CdZnS did not require any subsequent addition of cations for encapsulated QD preservation, and the resulting water-soluble QD PL QYs were typically 25−30% in water or immediately after dispersion in borate or PBS buffers.

We then compared the PL stability of core and core/shell QDs in borate (20 mM, pH ~8) and PBS (pH ~7.4 or pH ~6.0) buffers. Borate is a relatively low salinity buffer, whereas the PBS salinity is closer to physiological conditions and its pH is adjusted to neutral and slightly acidic conditions. As shown in Figure 6, Cd-terminated CdTeSe PL was stable in borate buffer for several days. However, these core

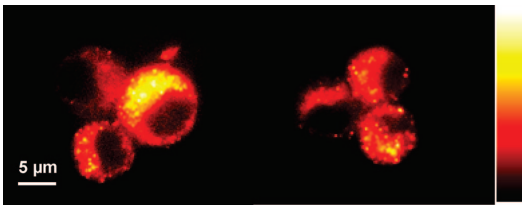


Figure 7. Fluorescence microscopy images from Hela $P\bar{4}$ cells labeled with CdTeSe/CdZnS QDs, represented with the pixel lookup table shown on the right.

QDs lost their PL in a few days in neutral PBS buffer, and in a few hours in PBS pH 6 buffer. In comparison, CdTeSe/CdZnS QDs showed no significant PL loss after one week, thanks to its thick oxidation-resistant CdZnS shell, even in slightly acidic conditions. These QDs could be stored several months in water at 4 °C with minimal PL loss (only ~10% PL loss after 3 months) and without significant aggregation. These QDs were also stable in a wide salinity range, in up to 1 M NaCl, without loss of water solubility or PL.

Finally, we tested the CdTeSe/CdZnS QDs stability in a cellular environment. Hela $P\bar{4}$ cells were subjected to a pinocytosis protocol in presence of 100 nM PEG-phospholipid encapsulated QDs, washed 3 times with buffer to remove excess QDs, let incubated in DMEM buffer for 10 minutes at 37 °C before deposition on glass coverslips for fluorescence microscope imaging. As shown in Figure 7, cells showed bright and uniform fluorescence signals due to homogeneous QD loading into the cell cytoplasm.[23] QDs were noticeably absent from the nucleus. Diffusion of individual (blinking) intracellular QDs could be visualized for at least several minutes without significant photobleaching, as shown in the movie in the Supporting Information.

Conclusion

We presented a new, simple synthetic method to grow CdTeSe/CdZnS core/shell QDs with emission in the near-infrared biological "transparency window". We found that careful choice of precursors was required to control the QD shape and crystallinity due to the initial zinc blende core structure and to allow the growth of thick (~3 monolayers) uniform shells. Interestingly, these QDs exhibit a behavior slightly different from standard type II QDs, and can be efficiently excited in the NIR range. CdTeSe/CdZnS core/shell QDs can be easily transferred to water and exhibit high PL stability and relatively high PL QY (25−30%) in physiological buffers over extended period of times. Given the high versatility of phospholipid encapsulated QDs, we expect that these high-performance NIR fluorophores may find numerous applications in biological and biomedical imaging,[1,7] as well as stable inorganic emitters for optoelectronic applications.

Acknowledgment. We acknowledge the Région Ile-de-France and Agence Nationale pour la Recherche (ANR) for financial support. We are grateful to M. Hanafi for help with the EDS elemental analysis.

Supporting Information Available: Fluorescence microscopy movie of a CdTeSe/CdZnS labeled cell (AVI). This material is available free of charge via the Internet at http://pubs.acs.org.

CM8027127

Chapitre 4

Clignotement.

4.1 Physique et modèles du clignotement.

4.1.1 Introduction.

Quand on observe un quantum dot unique à l'aide d'un microscope à épifluorescence sous excitation continue, on remarque que celui-ci ne fluoresce pas de manière constante[13] : il s'allume, s'éteint, se rallume... de façon qui parait totalement aléatoire (figure 4.1). En enregistrant ces fluctuations d'intensité en fonction du temps, on remarque que le nanocristal fluctue entre un état "brillant" où il est émissif, et un état "noir" dans lequel il n'émet pas du tout. Une analyse statistique plus détaillée de ce phénomène montre alors en particulier que la distribution des durées d'extinction (les τ_{off}) suit une loi de puissance[97] d'exposant faible aussi appelée Loi de Lévy[98]. La première conséquence de ce comportement en loi de puissance est que lorsque l'on observe un nanocristal unique, celui-ci risquera toujours de tomber dans un état noir long, de l'ordre de grandeur de la durée de l'observation. Ce clignotement ("blinking" en anglais) représente alors une limitation sévère à l'utilisation des nanocristaux de semiconducteurs pour certaines applications telles que le suivi de molécules individuelles ou l'utilisation comme sources de photons uniques.

4.1.2 Le clignotement : un comportement général des émetteurs uniques.

L'étude de la fluorescence d'objets uniques[99] a été rendue possible à partir du début des années 90 par l'apparition de capteurs suffisamment performants et sensibles (photodiodes à avalanche par exemple). Observer les fluctuations de l'émission d'un fluorophore unique (quelle que soit sa nature) peut alors nous renseigner sur la dynamique des états électroniques de l'objet considéré[100, 101].

Les études sur molécules uniques ont révélé un comportement de clignotement quasi universel. Il a été observé sur des fluorophores organiques[102], des protéines fluorescentes[103] et l'ensemble des nanocristaux colloïdaux de semiconducteurs quelle que soit leur nature (II-VI[13],III-V[104], Si[105, 106]) et leur forme[107, 108].

Si l'on considère un fluorophore organique par exemple, on peut s'attendre à un tel comportement de clignotement, révélateur d'un basculement d'un état singulet à un état triplet[109]. Plus spécifiquement, les transitions possibles au sein d'un fluorophore organique sont résumées au sein d'un diagramme de Jablonski (figure 4.2) :

- Le fluorophore dans son état fondamental S_0 peut absorber un photon d'énergie suffisante pour l'amener dans un état excité (ici S_1 ou S_2).

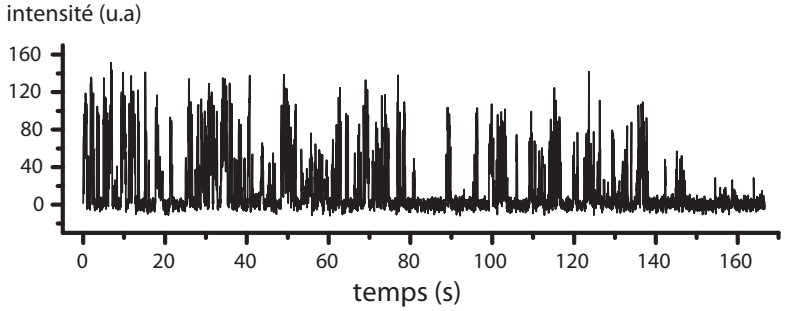


FIGURE 4.1: fluctuations de fluorescence d'un nanocristal unique CdSe/ZnS (mesure réalisée au laboratoire)

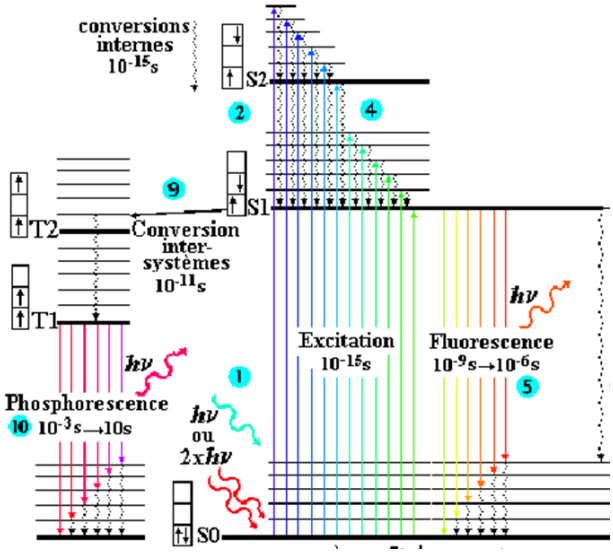


FIGURE 4.2: diagramme de Jablonski

- Le retour à l'état fondamental S_0 se fait de manière radiative et le temps de vie de cette transition est de l'ordre de la nanoseconde (fluorescence). En général, cette transition est autorisée suivant les règles de Laporte.
- Mais le spin de l'électron excité peut basculer, le fluorophore se retrouvera alors dans un état triplet (ici T_1 ou T_2), la transition T_1-> S_0 sera alors interdite selon les règles de Laporte et s'effectuera sur des échelles de temps beaucoup plus longues (émission de phosphorescence, avec une durée de vie de l'ordre de la milliseconde jusqu'à l'heure).
- Le système considéré ici est alors un système à trois niveaux : état fondamental S_0, état excité émissif S_1 et état excité non émissif T_1.

Utilisant des cristaux de p-terphenyl dopés au terrylène[100], Thomas Basché a ainsi pu en 1995 observer de telles fluctuations (figure 4.3).Les distributions des durées des temps "on" et des temps "off" sont dans ce système directement reliées aux probabilités de transition entre l'état singulet S_1 et l'état triplet T_1 d'une part et entre l'état triplet T_1 et l'état fondamental S_0 d'autre part. En simplifiant, si l'on note γ_{off} le taux de transition de S_1 à T_1 et γ_{on} le taux de transition de T_1 à S_0, on obtient :

$$N_{on/off}(\tau) = exp(-\gamma_{on/off}\tau) \tag{4.1}$$

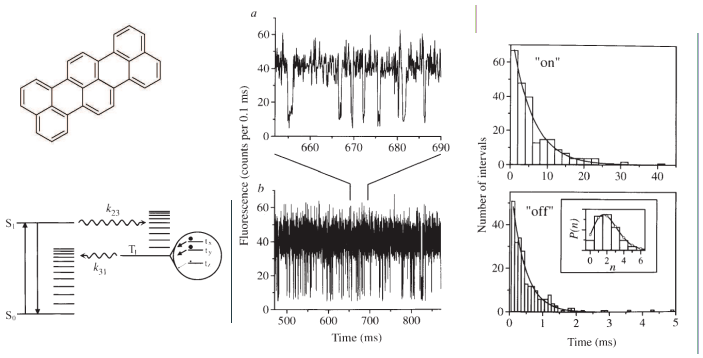


FIGURE 4.3: d'après ref [100] fluctuations de la fluorescence d'une molécule de terrylene dans un cristal de p-terphenyl.

ce qui induit après dérivation :

$$P(\tau) = -\frac{dN}{d\tau} = \gamma_{on/off}\, exp(-\gamma_{on/off}\tau) \tag{4.2}$$

La densité de probabilité de durée des temps off (resp. des temps on) suit alors une loi mono-exponentielle décroissante. Cette loi de clignotement en exponentielle décroissante est caractéristique d'un système à 3 niveaux.

Il a été ainsi rapporté un comportement en clignotement pour tous les émetteurs uniques à l'exception notable des nanotubes de carbone[110].

4.1.3 Données expérimentales et phénomènes liés.

4.1.3.1 Un clignotement en loi de puissance.

Contrairement à un système à trois niveaux, les quantum dots ne présentent pas de statistiques des durées des temps "on" et "off" en exponentielle décroissante. A partir d'une mesure des fluctuations d'intensité d'un nanocristal unique en fonction du temps, il est possible de définir un niveau de seuil compris entre l'état noir et l'état brillant. Après binarisation de la trace, on peut obtenir l'histogramme des durées des temps noirs et des temps brillants. En général, la densité de probabilité des durées des temps "on" et "off"obéit à des lois de puissance de la forme[97] :

$$P(\tau_{on/off}) \propto \tau^{-1-\alpha_{on/off}} \tag{4.3}$$

Remarque : ces statistiques sont parfois représentés sous la forme de densité de probabilité cumulative, ce qui nous donne

$$P(\tau_{on/off} > \tau) \propto \tau^{-\alpha_{on/off}} \tag{4.4}$$

.

Nous emploierons indifféremment dans la suite les notations $\alpha_{on/off}$ ou $\mu_{on/off} = 1 + \alpha_{on/off}$. La valeur de l'exposant $\alpha_{on/off}$ est, pour tous les matériaux décrits dans la littérature comprise entre 0.2 et 1 avec un pic aux alentours de 0.5. Le fait que cet exposant soit dans tous les cas inférieur à 1 a des conséquences très importantes sur le comportement statistique de la fluorescence des nanocristaux uniques :

- impossibilité de définir une valeur moyenne pour les temps noirs ou les temps brillants.
- Comportement non ergodique des fluctuations de fluorescence.[111, 112]

- Vieillissement statistique.[111]
- Ce type de loi de puissance à exposant faible est souvent décrit comme étant une loi de Lévy[98].

Ce comportement en loi de puissance décrit parfaitement les données expérimentales aux temps courts. Il ne peut par contre jamais s'observer aux temps longs, du fait de la limite imposée par le temps total d'acquisition sur l'existence d'états dont la durée est supérieure à celui-ci. Prendre en compte cette limite physique induite par la mesure ne suffit en général pas à décrire les phénomènes observés. On observe en particulier pour les temps on, un effet de troncature supplémentaire. La distribution de la durée des temps "*on*" peut alors être décrite par :

$$P(\tau_{on}) \propto \tau^{-1-\alpha_{on}} exp(-\frac{\tau}{\tau_0}) \tag{4.5}$$

avec τ_0 le temps de coupure[113, 114].

4.1.3.2 Influence d'une coque et de la surface.

On peut distinguer d'une part les nanocristaux simples (coeurs) et les nanocristaux coeur/coque. Les coeurs simples ont été peu étudiés du fait de l'extrême sensibilité de la fluorescence vis à vis des phénomènes de photo-oxydation qui réduisent fortement les temps d'observation. Cette sensibilité vis à vis de l'oxydation est diminuée par l'inclusion des nanocristaux au sein d'une matrice polymère (en général PMMA pour les dots solubles en milieu organique et PVA pour les dots solubles dans l'eau[115]).

Le groupe de Michel Orrit rapporte ainsi une distribution en exponentielle décroissante des durées des temps *on* pour des nanocristaux de CdS[115]. De plus, après la croissance d'une coque de ZnS, les nanocristaux coeur/coque CdS/ZnS résultants présentent une distribution en loi de puissance de la durée des temps on. Ce comportement n'est pas observé pour les temps off dont la distribution des durées reste parfaitement décrite par une loi de puissance quelque soit la structure (coeur CdS ou coeur/coque CdS/ZnS). D'autres études sur des nanocristaux de CdSe ne rapportent pas de telles modifications de comportement, les distributions des durées des temps on sont toujours décrites par des lois de puissance[97, 107]. Enfin, pour le système CdSe/ZnS, qui a été le plus intensivement étudié, il n'a pas non plus été mis en évidence de corrélation entre les statistiques de clignotement et l'épaisseur de coque de ZnS[114].

Il est également légitime de s'interroger sur l'influence de la nature des ligands de surface, ceux-ci modifiant le rendement quantique du nanocristal, la nature des pièges de surface ainsi que leurs niveaux d'énergie. Peu d'articles traitent spécifiquement de cette problématique. On peut citer l'étude de Mulvaney[116], qui rapporte de faibles modifications de l'exposant α_{off} en fonction de la présence d'une coque et des ligands de surface.

En conclusion, il n'a pas été rapporté d'influence dramatique de la surface sur les statistiques de clignotement. La distribution des durées suit toujours une loi de puissance. Les exposants sont susceptibles de varier, tout en restant proches de la valeur 1.5 rapportée dans la majorité des cas.

4.1.3.3 Dépendance en fonction de la température et de l'intensité d'excitation.

Les paramètres qu'il est le plus facile de faire varier lors de l'observation de la fluorescence d'un nano-émetteur unique sont la température et l'intensité d'excitation. De plus, les variations qu'il serait possible de mesurer sur le comportement en clignotement per-

mettraient de discriminer efficacement les différents modèles physiques proposés. Il a été rapporté pour des nanocristaux de CdSe/ZnS les comportements suivants :

- Pour $P(\tau_{off})$ pas d'influence ni de la température ni de l'intensité d'excitation
- Pour $P(\tau_{on})$ influence de T et I mais principalement sur le cut-off et pas sur l'exposant[117, 113]. Le temps de coupure est inversement proportionnel à l'intensité d'excitation. Il est plus faiblement sensible à la température, l'augmentation de celle-ci faisant également diminuer le temps de coupure.

4.1.3.4 Photo-ionisation.

Une série de phénomènes physiques semble directement liés au clignotement. En particulier, il a été démontré en 2001 par l'équipe de Louis Brus[118] que les nanocristaux colloïdaux de CdSe, neutres après synthèse, voyaient l'apparition d'une charge nette positive après illumination. Les mesures ont été réalisées par un dispositif EFM (electrostatic force microscopy) permettant de repérer les dots et d'en extraire leur charge simultanément. Il a de plus été montré que cette charge était toujours positive et qu'elle apparaissait quelle que soit la passivation des nanocristaux (par des ligands TOPO, une surcouche de ZnS ou de CdS[119]).

4.1.3.5 Diffusion spectrale.

Il a été observé dès 2000 une forte corrélation entre la diffusion spectrale et le clignotement[120] (figure 4.4). La diffusion spectrale correspond à une modification de la longueur d'onde de fluorescence du nanocristal unique en fonction du temps. Cette diffusion, également observée sur les fluorophores organiques est généralement associée à une modification de l'environnement électrique local du fluorophore considéré. De même, dans le cas des nanocristaux de semiconducteurs, les auteurs font l'hypothèse qu'un événement de clignotement (corrélé à un large déplacement en longueur d'onde) s'accompagne d'une réorganisation spatiale des charges à proximité du nanocristal. Cette réorganisation serait particulièrement importante durant une extinction car celle-ci correspondrait à un passage par un état ionisé du nanocristal et donc par éjection d'une charge dans le milieu extérieur.

4.1.3.6 Influence du milieu extérieur.

Si le phénomène de clignotement est effectivement lié à des fluctuations de charges dans la matrice entourant le nanocristal, modifier les propriétés diélectriques de cette matrice devrait induire des modifications des statistiques de clignotement. Abey Isaac rapporte effectivement en 2005 une corrélation entre l'exposant μ_{off} et la constante diélectrique du milieu[121] (voir figure 4.5). L'énergie de stabilisation d'une charge piégée dans un milieu diélectrique donné sera plus importante si la constante diélectrique du milieu est forte, ce qui rallongera le temps passé dans l'état noir et donc diminuera la valeur de l'exposant α_{off}. Ces données s'accordent donc parfaitement avec l'image d'un nanocristal non-émissif chargé.

4.1.3.7 Continuum d'états.

Tous les résultats discutés précédemment considéraient que le nanocristal ne fluctuait qu'entre deux états, qu'il avait un comportement binaire émissif/non-émissif. Cette image peut s'avérer trop simpliste pour décrire l'ensemble des phénomènes observés sur nanocristal unique. En particulier, le temps de vie de recombinaison radiatif n'est en général pas mono-exponentiel, même pour un dot unique[123]. Si l'on considère que le nanocristal

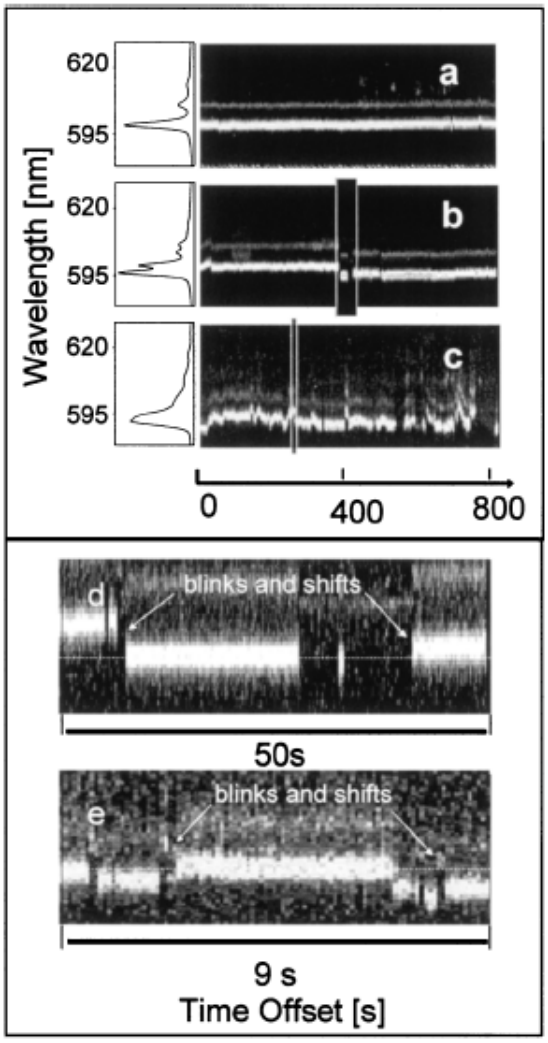
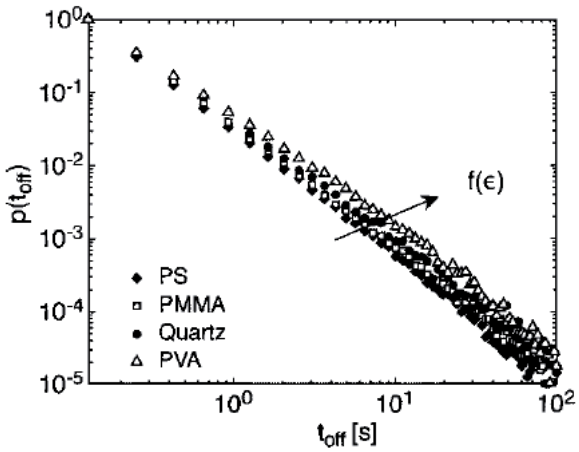


FIGURE 4.4: Spectres à basse température (10K) de nanocristaux CdSe/ZnS uniques en fonction du temps. Le premier ne montre pas de diffusion spectrale. Les deux suivants révèlent des évènements des décalages de longueur d'onde apparaissant lors d'une extinction du nanocristal[120].

fluctue non pas entre deux états, un noir et un brillant, mais peut occuper un continuum d'états entre totalement noir et parfaitement émissif, on peut associer un temps de vie radiatif pour chaque niveau de fluorescence observé[122] (figure 4.6). L'explication développée dans ce cas est une fois encore liée aux fluctuations de charges et donc de champ électrique à proximité du nanocristal considéré. Ces fluctuations de champ affectent à la fois le temps de vie et le niveau moyen de fluorescence du nanocristal, ce qui donne lieu , pour un dot unique à une distribution continue de temps de vie radiatifs et d'intensités de fluorescence.

4.1.3.8 Diminution du clignotement par ajout d'anti-oxydants.

Les premières observations de réduction du phénomène de clignotement ne proviennent pas de modifications structurales de l'objet considéré. Il a été montré qu'il était possible de supprimer efficacement le clignotement d'un quantum dot (vrai également pour les fluoro-



Matrix	α_{off}	ϵ	$f(\epsilon)$
p-terphenyl	1.77	2.12	0.52
PS	1.7	2.53	0.6
PMMA	1.65	3.4	0.7
Quartz	1.61	3.8	0.74
PVP	1.58	4.8	0.79
NaCl	1.54	5.3	0.81
PVA	1.46	14	0.92

FIGURE 4.5: Haut : distribution des temps noirs pour des QDS CdSe/ZnS inclus dans des matrices de PS, PVA, PMMA ou déposés sur du quartz. Bas : valeurs de l'exposant α_{off} pour des QDs dans des matrices de constantes diélectriques différentes. On remarque une claire corrélation entre les deux paramètres : α_{off} diminue quand ϵ augmente[121].

phores organiques) simplement en plaçant celui-ci dans un milieu contenant des molécules aux propriétés anti-oxydantes[124]. Cela n'est pas efficace avec n'importe quel anti-oxydant et le phénomène physique attaché à cette observation reste encore mal compris. Ce phénomène est réversible : la présence d'anti-oxydants supprime le clignotement ; si l'on retire ces molécules, le clignotement réapparaît[125].

4.1.4 modèles proposés.

L'ensemble des observations expérimentales associées au clignotement, qui ont été très brièvement exposées ci dessus, met en évidence la richesse et la complexité de ce phénomène. Il en découle que, bien qu'un modèle physique simple associé au clignotement ait été proposé rapidement après les premières observations de celui-ci, l'origine des fluctuations en loi de puissance observées reste sujette à controverse. Plusieurs types d'explications ont été présentés au fil des ans, nous résumerons ici les principales idées qui les soutiennent.

4.1.4.1 Ionisation et recombinaison par effet Auger.

Dès 1997, Efros et Rosen proposent un premier mécanisme de clignotement des nanocristaux semiconducteurs[126]. En s'appuyant sur les travaux de Chepic[127] de 1990 qui démontrait un temps de vie Auger de l'ordre de la dizaine de picosecondes pour les nanocristaux de CdS dans une matrice de verre, ceux-ci proposent que le clignotement provient de l'ionisation des nanocristaux. L'hypothèse principale est la suivante : un nanocristal neutre est parfaitement émissif, il correspond à l'état allumé (*on*). Par un mécanisme non

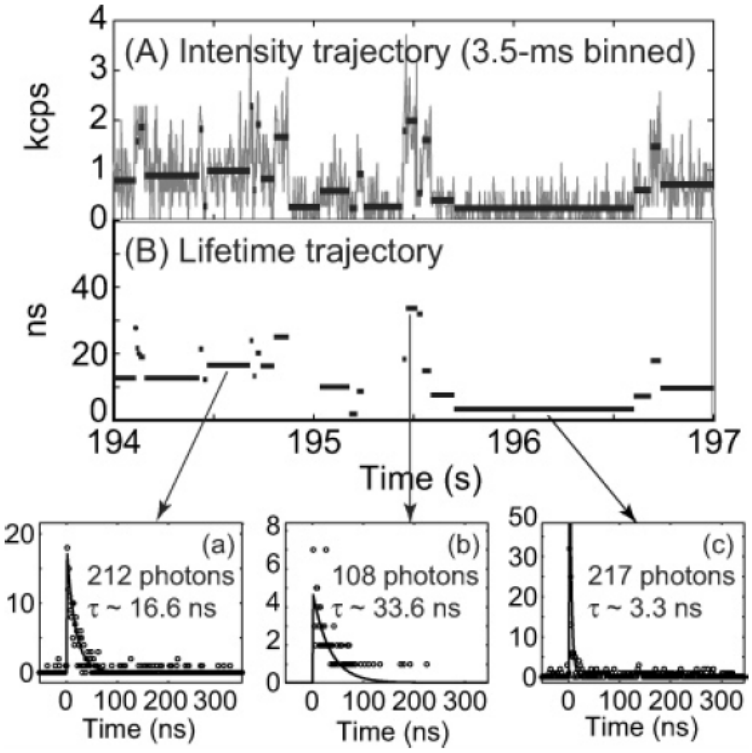


FIGURE 4.6: (A) fluctuations temporelles de l'intensité d'un nanocristal CdSe/ZnS et reconstruction de sa trajectoire en segments d'intensité moyenne variable. (B) représentation du temps de vie de recombinaison radiatif associé à chaque segment de la trajectoire. (a), (b), (c) exemples de temps de vie de fluorescence extraits d'un segment de trajectoireZhang et al. [122].

défini, le nanocristal peut s'ioniser. Une fois chargé, l'absorption d'un photon conduit à la création d'un trion au sein du nanocristal et la recombinaison du trion se fait toujours de manière non radiative par effet Auger du fait des fortes différences entre le temps de vie Auger et le temps de vie radiatif ($\tau_A \simeq 10ps$ tandis que $\tau_{rad} \simeq 10ns$). Un nanocristal chargé est alors toujours non émissif, c'est l'état noir (off).

Cette hypothèse revient à décrire un système à trois niveaux, et Efros et Rosen démontrent donc pour celui-ci une distribution des durées des temps on et off en exponentielle décroissante[109].

L'esprit de ce modèle (nanocristal neutre émissif et nanocristal chargé non-émissif) est unanimement accepté. Effectivement, il permet de rendre compte des phénomènes liés au clignotement tels que les mesures de photo-ionisation sous éclairement, la diffusion spectrale et les variations des statistiques de clignotement induites par l'environnement diélectrique.

Pourtant, les statistiques prédites ne sont pas du tout en accord avec l'expérience. Ce modèle, tel qu'il est présenté, ne permet pas d'expliquer les statistiques en loi de puissance observées pour les distributions des durées des temps on et off.

Comment alors concilier le modèle "dot chargé = dot noir" avec les statistiques de clignotement observées ? On peut recenser dans la littérature plusieurs propositions de mécanismes physiques qui permettraient d'obtenir un comportement statistique du clignotement en loi de puissance. J'en exposerai dans la suite quelques uns.

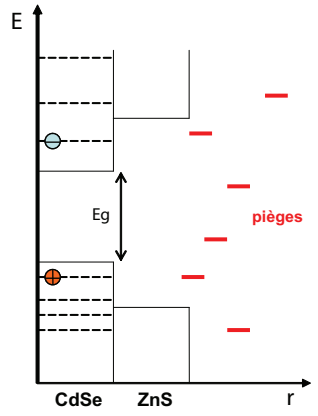


FIGURE 4.7: Représentation schématique des niveaux d'énergie d'un nanocristal CdSe/ZnS et des pièges associés.

4.1.4.2 Pièges et mécanismes d'ionisation.

Une première solution, peut-être la plus évidente, consiste à raisonner de la manière suivante : un modèle à 3 niveaux induit des statistiques de clignotement en exponentielle décroissante. Au lieu de considérer un seul état noir, considérons une multiplicité d'états noirs. Si la densité d'états non radiatifs est suffisante, la loi de clignotement résultante sera une loi de puissance.

Plus précisément, définissons tout d'abord la nature des états noirs et les mécanismes possibles d'ionisation du nanocristal. La première hypothèse reste qu'un état noir est un nanocristal chargé. Afin d'obtenir celui-ci, il est nécessaire qu'un porteur de charge s'échappe du nanocristal. Dans ce cas, où sont les pièges extérieurs pouvant accepter le porteur ? On peut en recenser de plusieurs types (figure 4.7) :

- pièges de surface : la surface n'étant jamais parfaitement passivé par les ligands, il existe toujours une densité de pièges de surface dus à la présence de liaisons pendantes par exemple.
- pièges d'interface et défauts dans la coque : les nanocristaux analysés en clignotement sont en général des structures coeur/coque. Si la croissance de la coque n'est pas parfaite, la présence de celle-ci va s'accompagner de défauts cristallins, situés soit à l'interface coeur/coque soit au sein de la coque elle même.
- substrat, matrice : à une distance plus importante, les nanocristaux considérés étant toujours soit dispersés dans une matrice, soit déposés à la surface d'un autre matériau (verre, métal...) il existera des sites accepteurs de charges et la profondeur du piège dépendra de l'environnement local du nanocristal.

Quels sont alors les processus pouvant aboutir à un nanocristal chargé ? Pour cela, il est nécessaire que l'un des porteurs de charge soit éjecté du nanocristal. Deux mécanismes principaux peuvent conduire à une telle éjection :

- d'une part, l'électron ou le trou peuvent, par effet tunnel, visiter les pièges de surface ou du substrat. La barrière énergétique fournie par la coque existe mais elle ne permettra pas la suppression de ce phénomène. D'après la théorie de Wentzel–Kramers–Brillouin, on aura un taux de tunelling $k_{tun} \propto exp(-2d\sqrt{2m_eV})$ dépendant de la distance d du piège et de l'énergie de la barrière V à franchir[128, 129].
- D'autre part, il est possible d'observer une ionisation du nanocristal par effet Auger. Dans ce cas, c'est l'électron qui sera préférentiellement éjecté (la densité plus importante de niveaux pour le trou rend l'éjection de l'électron plus probable), laissant une

charge positive au sein du nanocristal. Ce mécanisme est photo-assisté, à la différence de l'effet tunnel exposé au dessus.

4.1.4.3 Obtention de statistiques en loi de puissance.

En utilisant une telle description, il est possible d'obtenir une statistique en loi de puissance de plusieurs manières :

- distribution de pièges : Verberk et co-auteurs[115], en faisant l'hypothèse d'une distribution spatiale de pièges à proximité du quantum dot, ont montré qu'une loi de puissance pouvait alors être obtenue si les taux de piégeage et dé-piégeage variaient avec la distance et/ou la profondeur du piège. Le modèle proposé rend compte de la variation de l'exposant de la loi de puissance avec la constante diélectrique et l'absence de dépendance envers la température de ces lois de puissance, le mécanisme d'ionisation étant basé sur l'effet tunnel.
- Notion de barrière mobile : de manière alternative, Kuno[129, 130] a proposé un modèle phénoménologique dans lequel il fait l'hypothèse d'une ionisation par effet tunnel dont la barrière varie en énergie et largeur. Cette barrière mobile varie entre deux évènements successifs de clignotement, ce qui aboutit à une statistique en loi de puissance sur 5 décades si la barrière fluctue de 25%.
- diffusion spatiale : Margolin[112] suggère que la charge éjectée du quantum dot diffuse dans l'espace (3D) autour de celui-ci avant, finalement, de neutraliser le nanocristal. Invoquer une marche aléatoire en 3D implique alors une distribution en loi de puissance des temps off, avec un exposant égal à 3/2.
- diffusion spectrale : de même, Shimizu[113] propose un modèle dans lequel on assiste à une diffusion dans l'espace des phases de l'état du piège. Il y aura passage de l'état brillant à noir et inversement quand il y aura résonance entre l'état de piège et l'état excité du dot[131, 132, 133].

4.1.5 Conclusion.

Comme nous l'avons vu plus haut, le phénomène de clignotement est un comportement universel des émetteurs uniques. La distribution des durées *on* et *off* suit une loi de puissance pour l'immense majorité des émetteurs considérés, l'exposant de cette loi étant dans la majorité des cas proche de -1.5. De nombreux phénomènes physiques liés au clignotement ont permis de l'appréhender plus en détails et de préciser son origine physique. Pourtant, une théorie permettant de concilier tous les phénomènes expérimentaux observés n'a pas encore été développée. L'objectif de cette partie étant de donner un bref aperçu de ce comportement, celle-ci est nécessairement incomplète, d'excellentes revues existent et discutent plus en détails des modèles existants[108, 128].

Nous exposerons dans la suite les résultats en clignotement que nous avons obtenus sur un nouveau type de structure coeur/coque : CdSe/CdS à coque épaisse (jusqu'à 5nm d'épaisseur). Après une présentation de la synthèse de ces matériaux et de leurs propriétés optiques, nous mettrons en évidence la réduction de clignotement observée ainsi que la modification des statistiques des temps *off* . Enfin, nous proposerons un mécanisme de réduction du clignotement faisant intervenir une augmentation du temps de vie Auger de plusieurs ordres de grandeur au sein de ces structures.

4.2 Influence de l'épaisseur de coque sur le clignotement de nanocristaux coeur/coque CdSe/CdS.

Les résultats présentés ici ont fait l'objet d'une publication dans Nature Materials en août 2008[134]. Il est à noter que le groupe de Klimov a indépendemment publié des résultats similaires[135].

4.2.1 Système étudié.

La mise au point de synthèses SILAR multicoque CdSe/CdS/ZnS nous a poussé à nous intéresser de près à un système coeur/coque modèle : CdSe/CdS. Ce système présente de nombreux avantages par rapport aux autres coeurs/coques en semiconducteurs II-VI que nous pouvons imaginer. En effet parmi les propriétés intéressantes de ce système, on peut citer :

- Une faible différence de paramètre de maille entre CdSe et CdS : 4% contre 12% pour le système CdSe/ZnS et 8.5% pour le système CdSe/ZnSe. Cette faible différence nous permet de faire croître une coque épaisse de CdS sans que la pression interne générée n'induise de dislocations ou de défauts dans la structure cristalline (voir annexe). Nous pouvons donc réaliser une croissance parfaitement épitaxiée de la coque de CdS sur le coeur de CdSe et ce , quelle que soit l'épaisseur de la coque.
- Le CdS est un matériau présentant une résistance à la photo-oxydation assez élevée. De manière générale on peut classer les semiconducteurs II-VI en fonction de leur résistance à l'oxydation et nous obtenons MTe<MSe<MS ainsi que CdE<ZnE. La résistance à la photo-oxydation de CdS est donc assez élevée, le seul matériau le surpassant étant ZnS.
- Les précurseurs utilisés pour la croissance de la coque sont réactifs à des températures relativement élevées : il est possible de travailler entre 230°C et 240°C ce qui nous permet d'obtenir un matériau de cristallinité élevée et de contrôler la croissance.
- La différence entre les énergies de la bande interdite pour CdSe (1.74eV pour la structure wurtzite à 300K) et CdS (2.5eV à 300K pour la wurtzite également) permet un confinement des porteurs de charges et donc une augmentation de la résistance de la fluorescence aux modifications du milieu extérieur.
- L'alignement des bandes entre CdSe et CdS induit un confinement efficace du trou tandis que l'électron est délocalisé dans tout le nanocristal coeur/coque[136] (figure 4.8). Cela induit un décalage vers le rouge continu durant la croissance de la coque de CdS et permet de caractériser facilement la déposition de CdS sur CdSe.

4.2.2 Protocole de synthèse typique.

Les protocoles de synthèse utilisés ont précédemment été décrits dans la partie synthèse de ce manuscrit. Succinctement, nous synthétisons des nanocristaux de CdSe en utilisant un protocole inspiré par Chergui[14] (décrit Chapitre Synthèses, § 2.2.2.1). Les nanocristaux de CdSe obtenus (2.4 nm de diamètre d'après la position du premier pic excitonique) sont purifiés plusieurs fois et stockés dans l'hexane. La croissance de la coque de CdS est réalisée lors d'une étape ultérieure en utilisant un protocole de croissance couche par couche inspiré par les synthèses SILAR (protocole décrit § 2.3.1). L'utilisation de ce type de croissance nous permet :

- de conserver la monodispersité de la population de nanocristaux durant l'ensemble de la synthèse

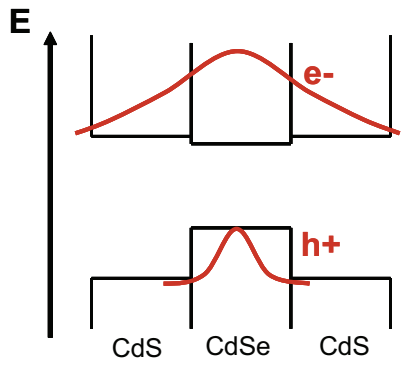


FIGURE 4.8: représentation schématique de l'alignement de bandes et de la localisation de l'électron et du trou au sein d'un nanocristal coeur/coque CdSe/CdS

– de prélever une fraction du brut réactionnel après chaque croissance de couche et ainsi d'obtenir directement une série de nanocristaux coeur/coque d'épaisseur de coque croissante.

A titre indicatif, je décris ici le protocole exact utilisé pour la préparation de l'échantillon discuté dans la suite :

Synthèse des coeurs de CdSe :

3mL d'octadécène et 2mL de Cd(oléate)$_2$ à 0.5M dans l'acide oléique sont introduits dans un ballon tricol de 100mL. Le mélange sous agitation magnétique est dégazé sous vide à 70°C durant une heure. Le ballon est alors inerté sous argon et sa température est fixée à 240°C.

1.5mL de TOPSe 1M, 1.5mL d'oleylamine et 1g de TDPA sont chauffés au pistolet jusqu'à obtention d'un liquide homogène (le TDPA fond au dessus de 100°C). Ce mélange est alors injecté le plus rapidement possible dans le ballon à 240°C. Le chauffe-ballon est retiré immédiatement pour permettre au milieu de refroidir jusqu'à 180°C puis une consigne de 190°C est appliquée durant 7 minutes (il est important que le mélange ne dépasse pas les 200°C) . Le chauffe-ballon est alors retiré et le milieu laissé à refroidir jusqu'à 80°C.

A 80°C, 50mL d'éthanol sont ajoutés rapidement, le milieu est réparti dans 2 tubes à centrifugation de 50mL complétés à l'éthanol. Une première centrifugation (3min à 5000rpm) permet de faire tomber les QDs et le TDPA en excès. Le surnageant est supprimé, 10mL de toluène sont ajoutés dans chaque tube de centrifugation et soniqués afin d'extraire partiellement les dots du TDPA. Après une deuxième centrifugation, on obtient un culot blanc de TDPA qui est supprimé, le surnageant contenant les QDs dans le toluène est précipité une dernière fois à l'éthanol, resuspendu dans 10mL d'hexane au total et stocké 24 heures au congélateur (-20°C, afin d'accélérer la précipitation de la fraction de TDPA non soluble dans l'hexane).

Un spectre d'absorbance et de fluorescence sont réalisés sur l'échantillon dilué 300 fois afin d'obtenir la taille moyenne des nanocristaux et leur concentration (ici, on obtient : 2.7nm de diamètre et [QDs] = 130 μM)

Synthèse du système coeur/coque :

Les précurseurs utilisés sont une solution de Cd(oléate)$_2$ 0.5M dans l'acide oléique dilué dans l'octadécène jusqu'à 0.1M et une solution de soufre dissous dans l'octadécène à 0.1M.

4mL d'octadécène, 2mL d'oleylamine et 1mL de la solution de nanocristaux de CdSe dans l'hexane sont introduits dans un ballon tricol de 100mL. Le mélange est chauffé à 70°C et dégazé sous vide durant 30 minutes. Après passage sous atmosphère d'argon, 340μL de la solution de cadmium sont injectés dans le ballon. La température de consigne est alors

fixée à 230°C. Après 10 minutes à la température de consigne, 340μL de la solution de soufre sont injectés en goutte à goutte (environ 5min) puis le milieu est laissé à réagir 10 minutes tandis que la température de consigne est placée à 240°C.

Les autres couches sont réalisées de la même manière : injection en goutte-à-goutte des précurseurs, successivement cadmium puis soufre, et recuit 10' entre chaque injection. Juste avant l'injection du soufre, un prélèvement de 200μL du milieu réactionnel est effectué afin d'obtenir une série d'échantillons de taille de coque croissante, présentant toujours la même chimie de surface, à savoir une majorité de Cadmium de surface.

Après la dernière injection, le milieu est laissé à 240°C 30 minutes supplémentaires. Les QDs sont ensuite récupérés en réalisant deux précipitations à l'éthanol puis resuspendus dans l'hexane.

4.2.3 Propriétés physiques des matériaux obtenus.

4.2.3.1 caractérisation spectrale.

Les différents prélèvements sont d'abord caractérisés spectroscopiquement (absorption, fluorescence et PLE, voir figure 4.9).

Il est possible de tirer beaucoup d'informations des spectres ainsi obtenus :

- On observe tout d'abord un décalage vers le rouge de la fluorescence et du premier pic excitonique d'absorption. Ce décalage est rapide lors de la déposition des premières couches de CdS puis n'est plus que de quelques nm par couche déposée(figure 4.10). Du fait de l'alignement de bande entre CdSe et CdS et des valeurs de la bande interdite, la déposition des premières couches de CdS induit une délocalisation de l'électron et du trou dans l'ensemble de la structure coeur/coque, on assiste alors à un décalage important de la fluorescence vers le rouge. Du fait de la masse effective plus importante du trou et du confinement plus fort qu'il subit, ce décalage vers le rouge se fait de moins en moins important à mesure que la coque grossit.
- De plus, la forme des spectres d'absorption se modifie : on distingue de moins en moins les différents pics excitoniques ; à partir du quatrième prélèvement il ne subsiste qu'un premier exciton bien défini et un épaulement dû au deuxième exciton. L'absorbance augmente fortement avant 500nm et ce d'autant plus que la coque en CdS est épaisse, cette forte augmentation provenant de l'absorption du CdS massif (Eg = 2.5eV = 496nm).
- Le fait d'avoir effectué des prélèvements à volume constant et de connaître à tout instant le volume total du milieu réactionnel nous permet d'en déduire la concentration en QDs des prélèvements effectués et ainsi de normaliser l'absorbance mesurée par la concentration en nanocristaux dans la cuve. On peut alors obtenir la section efficace d'absorption de tous les échantillons et donc observer ces variations en fonction de l'épaisseur de coque, en particulier pour le maximum du premier pic excitonique (figure 4.11) ainsi que pour la section efficace d'absorption aux faibles longueurs d'ondes, là ou la structure excitonique n'intervient plus (figure 4.12A). On observe alors, d'une part, une diminution rapide puis une stabilisation de la section efficace d'absorption du premier exciton que l'on peut attribuer à la diminution du recouvrement entre les fonctions d'onde de l'électron et du trou quand la coque grossit. D'autre part, la section efficace d'absorption à 350nm augmente continûment à mesure que la coque grossit. Ce phénomène est très bien expliqué[84] si l'on considère qu'à cette longueur d'onde le confinement ne joue plus aucun rôle sur la section efficace d'absorption ; on est en régime d'absorption de la lumière par des petites particules, cette absorbance étant proportionnelle au volume des particules considé-

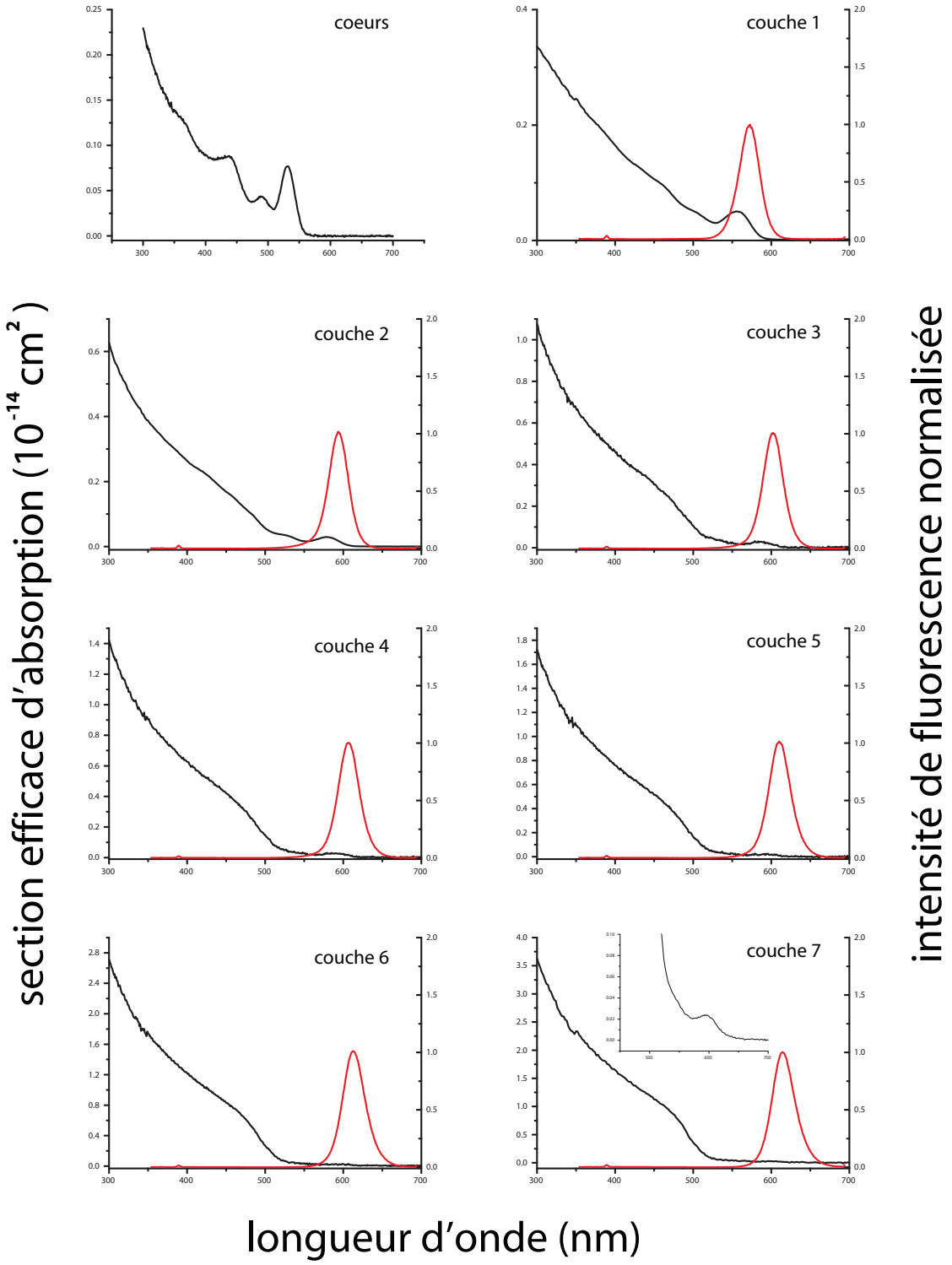


FIGURE 4.9: spectres d'absorbance (en noir) et de fluorescence (en rouge) des différents prélèvements effectués.

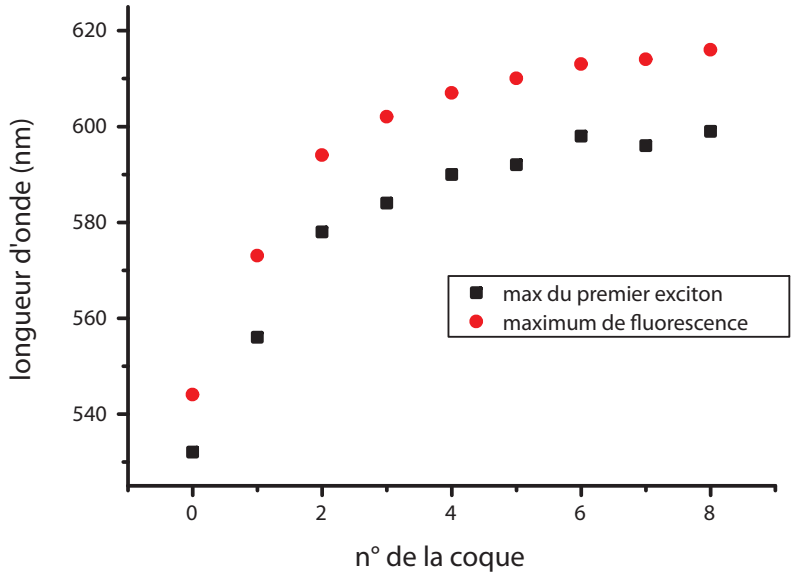


FIGURE 4.10: évolution des maxima de fluorescence (en rouge) et du premier pic excitonique (en noir) en fonction du numéro de prélèvement (donc de l'épaisseur de coque de CdS).

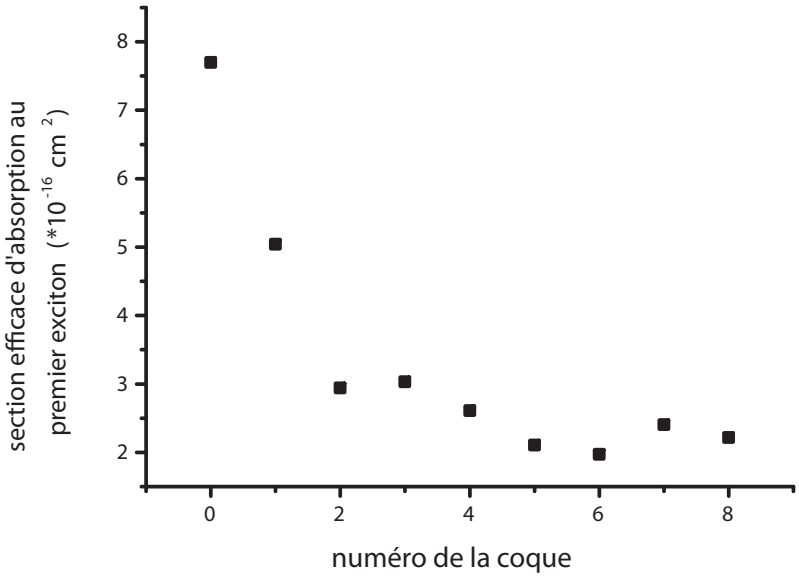


FIGURE 4.11: variation de la section efficace d'absorption du premier exciton en fonction de l'épaisseur de coque.

rées. Ainsi, si l'on représente la section efficace d'absorption à 350nm en fonction du nombres d'unités CdS et CdSe du nanocristal, on doit obtenir une augmentation linéaire (figure 4.12B). On constate tout de même une déviation, en particulier pour l'échantillon numéro 8 qui correspond au matériau final ; cela s'explique par le recuit plus long que celui-ci a subi, la quantité de CdS déposée est alors plus importante.

– Enfin, les mesures de temps de vie réalisées sur les différents échantillons montrent une augmentation continue de celui-ci (figure 4.13). Cette observation est en accord

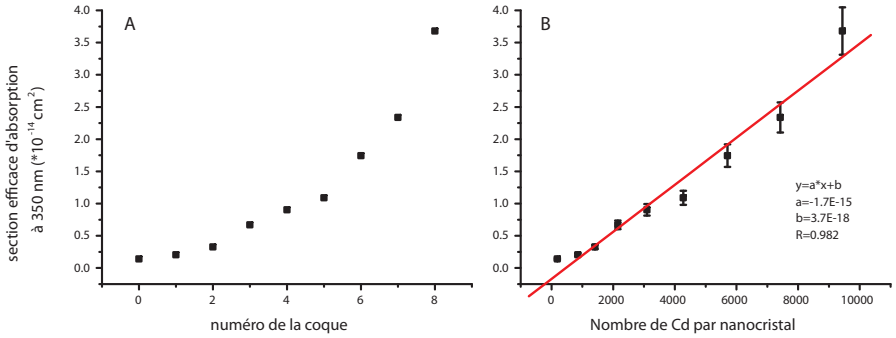


FIGURE 4.12: Variation de la section efficace d'absorption à 350nm en fonction de l'épaisseur de coque.

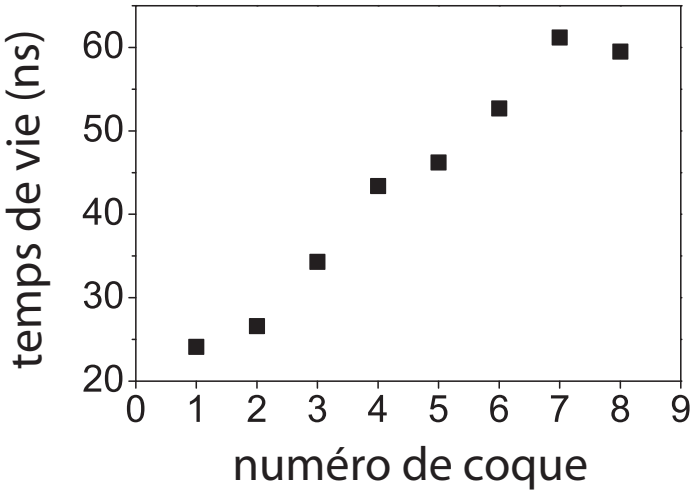


FIGURE 4.13: Variation du temps de vie en fonction de l'épaisseur de coque.

avec l'image d'un trou localisé dans le coeur tandis que l'électron est délocalisé dans l'ensemble du nanocristal coeur/coque ; l'intégrale de recouvrement diminue alors au fur et à mesure que la coque grossit, ce qui a pour conséquence une diminution de la force d'oscillateur de la transition excitonique et une augmentation du temps de recombinaison radiatif.

En conclusion, de simples mesures spectroscopiques d'ensemble nous permettent de valider l'image de confinement proposée (figure 4.8) dans laquelle on assiste à un confinement efficace de l'un des porteurs de charge (en l'occurrence le trou) tandis que l'autre (ici, l'électron) est délocalisé dans toute la structure coeur/coque.

4.2.3.2 Caractérisation structurelle (TEM et DRX).

Les prélèvements effectués ont également été caractérisés en TEM (figure 4.14) afin de vérifier que la croissance était bien homogène et permettait d'obtenir des objets isotropes. On constate en effet l'absence d'une population secondaire. En revanche, la forme finale des nanocristaux obtenus ne correspond pas à des sphères parfaites, on observe d'une part l'apparition de facettes (en particulier sur l'échantillon 8) ainsi qu'une certaine anisotropie (en particulier visible sur l'échantillon 7). Une analyse plus poussée des nanocristaux obtenus en imagerie TEM à haute résolution (figure 4.15) permet de constater l'apparition de

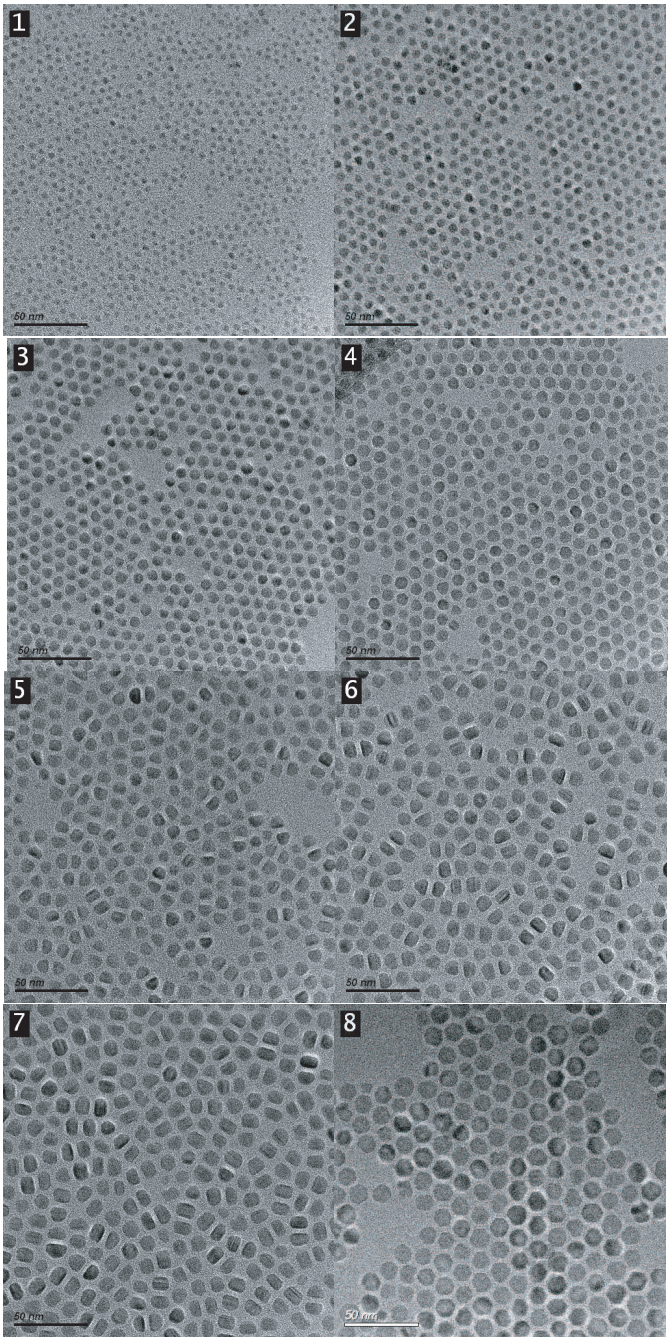


FIGURE 4.14: Images TEM des différents échantillons synthétisés.

défauts d'empilement selon l'axe wurtzite (001) (équivalent à l'axe (111) pour la structure sphalérite) ce qui explique l'anisotropie de forme obtenue ; les nanocristaux finaux n'ont pas une structure sphalérite pure mais ont subi une transition partielle sphalérite -> wurtzite ce qui occasionne l'apparition d'un axe de symétrie supplémentaire qui apparemment est de croissance plus lente.

Ce polytypisme est visible également sur le diffractogramme de poudres réalisé sur l'échantillon final (figure 4.16). On constate l'existence de tous les pics de la structure CdS wurtzite mais seuls les pics communs aux structures sphalérite et wurtzite sont fins. Cette structure révèle l'existence de défauts d'empilement selon l'axe c de la wurtzite.

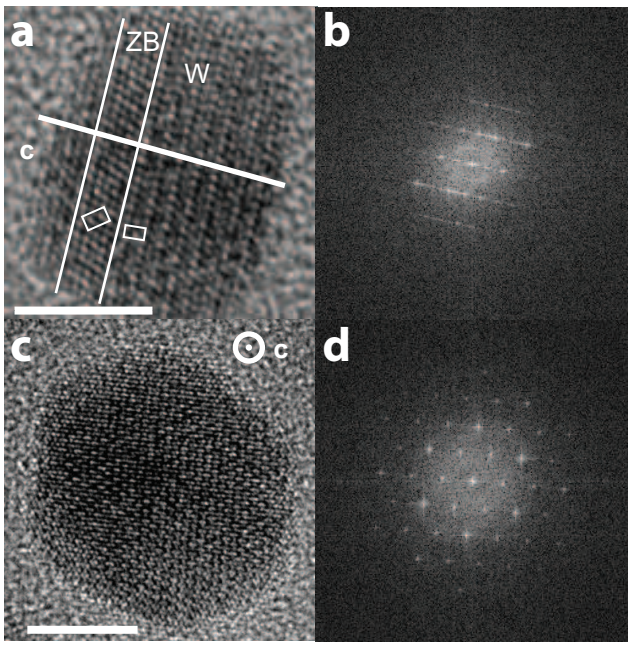


FIGURE 4.15: Images TEM haute résolution de l'échantillon 7 et mise en évidence de son polytypisme. Une image prise perpendiculairement à l'axe c met en évidence la coexistence de domaines zinc-blende et wurtzite (a) alors que ce polytypisme n'est pas visible selon l'axe c (c). (b) et (d) : FFT des clichés (a) et (c) respectivement.

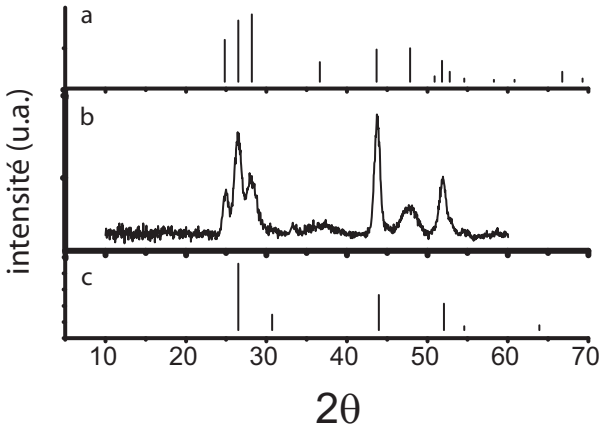


FIGURE 4.16: Diffractogramme de poudre en rayons X des nanocristaux coeur/coque CdSe/CdS finaux (b). (a) et (c) correspondent aux pics de diffraction pour un cristal de CdS de structure respectivement wurtzite et sphalérite.

	système 1	système 2
microscope	champ large	confocal
détecteurs	Caméra CCD	cube séparateur et deux photodiodes à avalanche
nombre de QDs enregistrés	>100	1
type de mesure	intensité	intensité, unicité, temps de vie
fréquence maximale d'utilisation	30Hz	1000Hz

TABLE 4.2: Tableau récapitulatif des deux systèmes de caractérisation du clignotement utilisés

4.2.4 Comportement en clignotement.

Nous avons utilisé deux méthodes d'analyse complémentaires afin de caractériser en détail le comportement en clignotement des nanocristaux coeur/coque CdSe/CdS en fonction de leur épaisseur de coque.

Le premier système utilisé est un microscope à épifluorescence équipé d'une caméra CCD (Roper 512b) en mode "frame transfert fonctionnant à 30 Hz. .Une goutte de solution de nanocristaux diluée dans un mélange hexane :octane 9 :1 (concentration de l'ordre du dixième de picomolaire) est laissée à évaporer sur une lamelle de microscope. Les dots sont observés à l'aide d'un objectif à huile (grossissement *100, ouverture numérique 1.4), excités par une lampe Xenon.Une zone comprenant au moins une centaine de dots est filmée durant 70s à 30Hz à l'aide du logiciel MethaMorph. La pile d'images obtenue est traitée grâce à une macro Java écrite pour le logiciel Image J nous permettant de localiser tous les dots, d'extraire leur fluctuations de fluorescence, de binariser la trace obtenue et d'en extraire des informations du type : durées des temps "on" et "off", intensité minimale et maximale, moment de la première extinction... Nous obtenons alors un ensemble de données sur un nombre important de dots en une seule mesure, ce qui nous permet d'acquérir directement une information statistique sur l'échantillon donné. Par contre, nous sommes limités en fréquence maximale et sensibilité.

Le second système utilisé, en collaboration avec l'équipe du Pr Jean-Pierre Hermier, nous permet lui de travailler à fréquence bien plus élevée (jusqu'à 1000Hz). Celui-ci est composé d'un microscope confocal équipé d'un montage Hanbury Brown et Twiss (c'est à dire que la lumière récoltée traverse un cube séparateur et est collectée simultanément par deux détecteurs) basé sur deux photodiodes à avalanche ayant une résolution temporelle de 300ps qui sont reliées à deux cartes d'acquisition TimeHarp 200. Ce montage nous permet de mesurer les fluctuations d'intensité des nanocristaux à des échelles de temps allant jusqu'à la milliseconde tout en vérifiant l'unicité des objets observés (un quantum dot unique étant également une source de photons uniques si il est excité à des puissances modérées). Les échantillons sont préparés de la même manière que pour le premier système décrit. Les nanocristaux sont excités par l'intermédiaire d'un laser pulsé (LDH-P-C-405, Picoquant, pulses de durée d'environ 100ps), la période étant ajustée pour éviter l'apparition de biexcitons (100-200ns). Ce système nous permet de plus de mesurer le temps de recombinaison radiatif des dots uniques.

4.2.4.1 Analyse d'ensemble à 30Hz.

Dans un premier temps, tous les échantillons ont été caractérisés à l'aide du système 1. Les CdSe/CdS à coque fine présentent un comportement classique de clignotement.

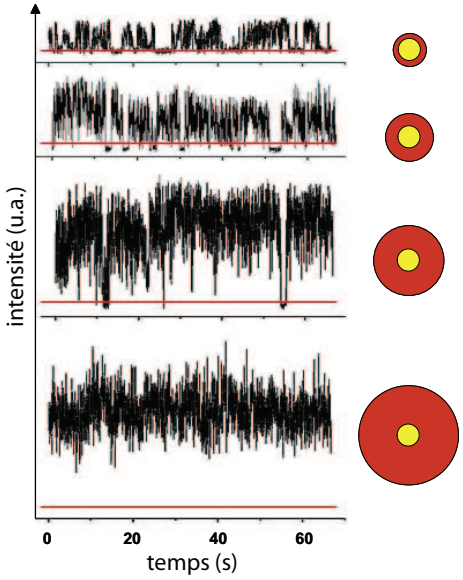


FIGURE 4.17: Exemple de fluctuations d'intensité de fluorescence en fonction du temps pour plusieurs épaisseurs de CdS (De haut en bas :1, 2, 4 et 8 couches de CdS). La ligne rouge définit le niveau du bruit de la mesure.

On observe une alternance entre un état brillant et un état noir ainsi que des fluctuations à toutes les échelles de temps entre ces deux états. A mesure que la coque s'épaissit, les fluctuations d'intensité se modifient : on observe de moins en moins de temps noirs, ceux-ci sont plus courts, jusqu'à disparaître complètement. On remarque pour les derniers échantillons (le 7 et le 8 en particulier) que même si le signal de fluorescence ne tombe jamais au niveau du bruit, il reste très fluctuant. Les mesures présentés ici ont été réalisées sur 70 secondes uniquement. Ce comportement reste vrai sur des périodes bien plus longues, de l'ordre de l'heure au moins.

Comment alors caractériser en clignotement un échantillon qui ne clignote quasiment plus tout en présentant des fluctuations d'intensité importantes ? Avec le système utilisé, nous avons la possibilité d'enregistrer et de traiter en parallèle les fluctuations d'intensité d'une centaine de QDs au moins. Nous décidons d'utiliser un critère statistique pour caractériser le clignotement de nos échantillons. Pour chaque nanocristal, nous extrayons l'instant de son premier clignotement et nous représentons en fonction du temps la fraction de l'ensemble des QDs qui n'a jamais clignoté. De plus, afin d'avoir un élément de comparaison "classique", nous synthétisons un ensemble de nanocristaux CdSe/ZnS émettant à 620nm (protocole décrit Chapitre 2).

Les résultats obtenus pour les différentes épaisseurs de coque ainsi que pour l'échantillon témoin CdSe/ZnS sont présentés figure 4.18. On remarque que effectivement, la fraction de QDs qui ne clignote pas augmente de manière continue avec l'épaisseur de la coque de CdS, jusqu'à atteindre 70% pour la coque la plus épaisse.

Les fluctuations fortes d'intensité rendent ce type de mesure peu aisé, l'intensité d'émission du nanocristal se rapprochant parfois du niveau du bruit sans toutefois l'atteindre. Mais ces évènements restent rares et de durée très faible. Si l'on modifie le temps d'intégration du signal de fluorescence, on augmente la fraction de dot non clignotants, jusqu'à atteindre 95% pour des temps d'intégrations d'une seconde (figure 4.19). Ces mesures ont cette fois été réalisées sur des films plus longs (5minutes) pour lesquels nous mesurons manuellement le bruit proche du nanocristal considéré et nous utilisons le critère suivant

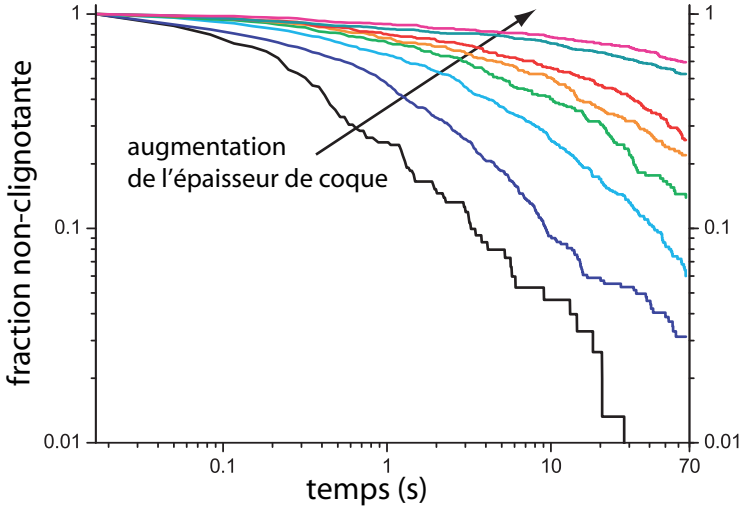


FIGURE 4.18: Fraction des QDs non-clignotants en fonction du temps et de l'épaisseur de la coque de CdS (de 1 à 8 couches, diamètre final de 13nm environ).

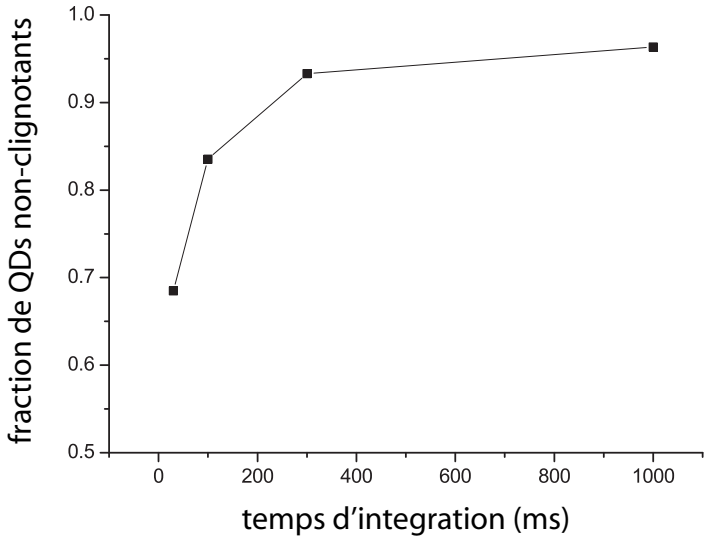


FIGURE 4.19: Influence du temps d'intégration sur la fraction de nanocristaux perçue comme non-clignotante.

pour établir un état noir : si l'intensité tombe en dessous de <C> + 4σ, ou <C> est la valeur moyenne du bruit de fond proche du nanocristal et σ sa déviation standard alors le nanocristal a effectivement clignoté. Ces mesures démontrent sans ambiguïté que l'on est passé d'un système clignotant suivant les statistiques classiques pour ce type d'objets (loi de Lévy pour les distributions des durées noires et brillantes) à un système fortement fluctuant mais où le clignotement est efficacement supprimé aux temps d'intégration suffisamment longs. On peut en déduire que ces nanocristaux CdSe/CdS ne doivent à priori plus suivre une loi de Lévy pour les temps noirs.

Afin de caractériser la nouvelle loi statistique suivie par les temps noir et de mettre en évidence l'origine des fluctuations d'intensité observées, il est nécessaire d'effectuer des mesures à fréquence beaucoup plus élevée.

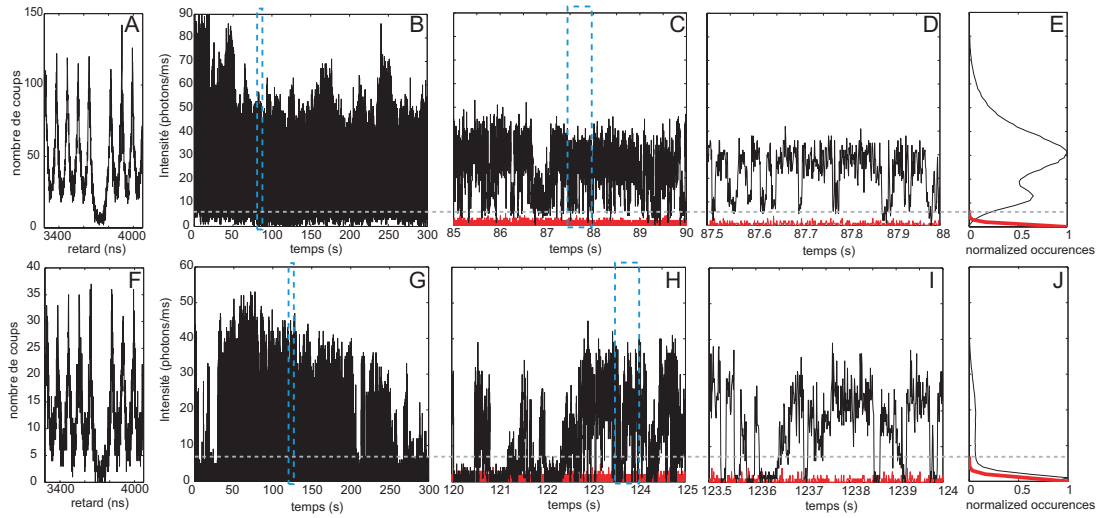


FIGURE 4.20: Mesure de dégroupement de photons (A et F) et de fluctuations d'intensité (B,C,D et G,H,I) d'un nanocristal unique CdSe/CdS (coeur : 2.7nm de diamètre, coque : 5nm d'épaisseur) (haut : A-E) et CdSe/ZnS (bas : F-J) réalisé avec 1ms de temps d'intégration en utilisant le montage 2.

4.2.4.2 Analyse en particule unique à 1000Hz.

Le système de mesure n°2 nous permet d'observer les fluctuations d'intensité jusqu'à des temps d'intégration d'une milliseconde. Il n'est pas possible de descendre en dessous de cette valeur si l'on souhaite conserver un rapport signal sur bruit suffisant. Dans un premier temps, nous vérifions que le protocole de préparation des échantillons nous permet bien d'obtenir une majorité de QDs uniques grâce à une mesure de dégroupement de photons sur au moins 20 nanocristaux de chaque lame . Pour chaque échantillon étudié, ces mesures ont démontré que plus de 98% des spots brillants étaient effectivement des nanocristaux uniques, ce qui nous permet de confirmer les résultats obtenus grâce au système 1, il n'y a en effet pas d'artefact dû à une agrégation des dots.

Une mesure caractéristique d'un nanocristal CdSe/CdS à coque épaisse est présentée figure 4.20, ainsi qu'une mesure sur un nanocristal CdSe/ZnS témoin émettant à la même longueur d'onde. Après avoir vérifie l'unicité de chaque émetteur (figure 4.20 A et F)) nous réalisons une acquisition des fluctuations d'intensité durant 5 minutes. Le signal du nanocristal CdSe/CdS est fortement fluctuant. La différence principale de comportement entre le nanocristal CdSe/CdS à coque épaisse et le nanocristal CdSe/ZnS apparaît clairement sur les agrandissements présentés figure 4.20 D et H : L'intensité du QD CdSe/ZnS chute régulièrement au niveau du bruit de mesure (représenté en rouge sur tous les graphiques) alors que l'intensité du nanocristal CdSe/CdS bien que fluctuante, n'atteint pratiquement jamais le niveau du bruit. Cette observation est confirmée par les histogrammes d'intensité présentés figure 4.20 E et J.

Afin de réaliser une statistique de la durée des temps noirs pour les deux nanocristaux considérés, nous définissons le niveau de seuil "noir/brillant" de la même manière que précédemment : seuil = $<C> + 4\sigma$. En utilisant ce critère, nous obtenons une distribution cumulative de la durée des temps noirs (figure 4.21) pour les deux nanocristaux CdSe/CdS et CdSe/ZnS présentés figure 4.20. Le comportement "classique" attendu est une loi de puissance de forme : $P_{off}(\tau_{off} > \tau) \propto 1/\tau_{off}^{\alpha_{off}}$ d'exposant α_{off} proche de 0.5 (voir partie 1 de ce chapitre). Le nanocristal CdSe/ZnS (figure 4.21, triangles) suit en effet parfaitement

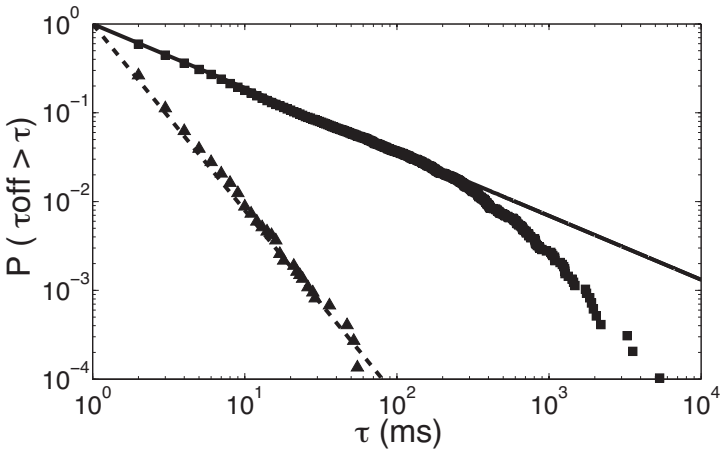


FIGURE 4.21: Distribution cumulative de la durée des temps off pour un nanocristal CdSe/ZnS (carrés) et CdSe/CdS (triangles).

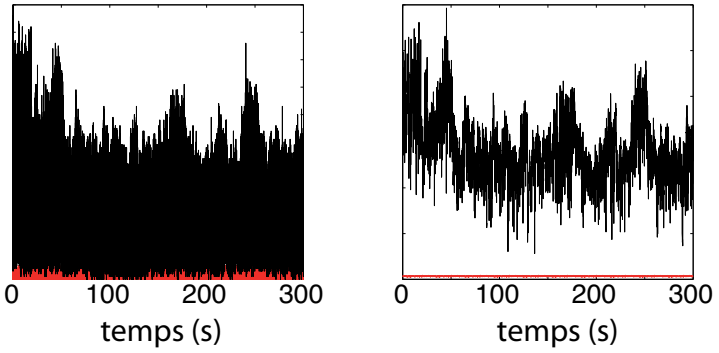


FIGURE 4.22: Effet du temps d'intégration sur le clignotement d'un nanocristal CdSe/CdS à coque épaisse. Gauche : temps d'intégration d'1ms ; droite : temps d'intégration de 100ms.

cette loi pour des temps allant de la milliseconde à la seconde et un fit de cette portion de la courbe nous permet d'obtenir une valeur de l'exposant α_{off} égale à 0.73, en accord avec les résultats présents dans la littérature. Il en va tout autrement pour le nanocristal CdSe/CdS à coque épaisse analysé ici (figure 4.21, triangles). La distribution cumulative de la durée de ses temps off suit toujours une loi de puissance mais cette fois, l'exposant α_{off} a une valeur beaucoup plus élevée, à 2.4. La conséquence majeure de la valeur élevée de cet exposant est que la loi de puissance considérée n'est alors plus une loi de Lévy, les temps noirs produits par le nanocristal n'excéderont jamais 50ms, il est désormais possible de définir un temps noir moyen et plus important encore, aux temps d'intégration suffisamment longs, ce nanocristal sera perçu comme totalement non clignotant (figure 4.22).

4.2.4.3 Influence de la surface.

Les tailles de coques auxquelles nous travaillons ont beau être importantes, elles ne sont pas suffisantes pour nous affranchir totalement des effets de surface. Afin de présenter des résultats comparables entre eux pour les échantillons de taille de coque croissante étudiés ici, nous avons pris soin de réaliser les prélèvements dans des conditions toujours identiques,

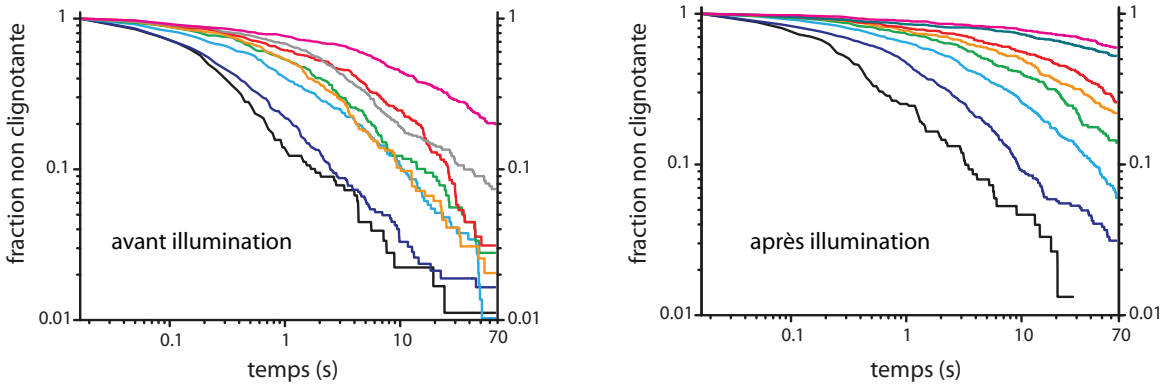


FIGURE 4.23: Fraction des QDs non-clignotants en fonction du temps et de l'épaisseur de la coque de CdS, immédiatement après déposition sur la lame de verre (gauche) et après 5 minutes d'exposition (photoactivation) (droite).

en l'occurrence après la réaction du Cd(oléate)$_2$ en surface. Nous avons utilisé uniquement ces échantillons car ils présentent systématiquement un rendement quantique plus élevé que les prélévements réalisés après l'injection de soufre. On peut en déduire d'une part que la présence de cations en surface améliore la passivation de ces nanocristaux. Ce point a déjà été discuté par Peng en 2003, qui attribue cet effet au fait que le système de ligands utilisé est efficace pour les cations et non pour le soufre. Il est également possible d'avancer l'argument selon lequel les soufres de surface jouent un rôle de sites de recombinaison non radiatifs[137] et de piège pour l'un des porteurs de charge.

On remarque également que pour tous les échantillons étudiés, leur comportement en clignotement varie selon le moment de la mesure. Le clignotement sera réduit après une exposition de la lame de microscope 5 minutes sous excitation avant la mesure. L'ensemble des résultats présenté au dessus correspond à des mesures réalisées après ces 5 minutes de photoactivation. A titre de comparaison, un ensemble de mesures de la fraction non clignotante avant et après photoactivation est présenté figure 4.23.

On peut faire de nombreuses hypothèses sur la nature de la photoactivation et de la réduction de clignotement observé. La plus probable est que l'on assiste à une photo-oxydation de surface, qui supprime les soufres de surface et augmente la qualité de la passivation[138].

4.3 Réduction/suppression du clignotement : rôle de l'effet Auger.

Nous n'avons pour l'instant fait qu'exposer les données expérimentales obtenues en fonction de l'épaisseur de coque sur le système CdSe/CdS. Nous observons d'une part une réduction drastique de la durée des temps noirs et d'autre part une modification de l'histogramme d'intensité des nanocristaux à coque épaisse. Le système ne fluctue plus entre un état brillant et un état noir (CdSe/ZnS de la figure 4.20 bas) mais entre un état brillant et un état gris (CdSe/CdS à coque épaisse de la figure 4.20 haut). Quelle est l'explication permettant d'identifier ces "états gris" ?

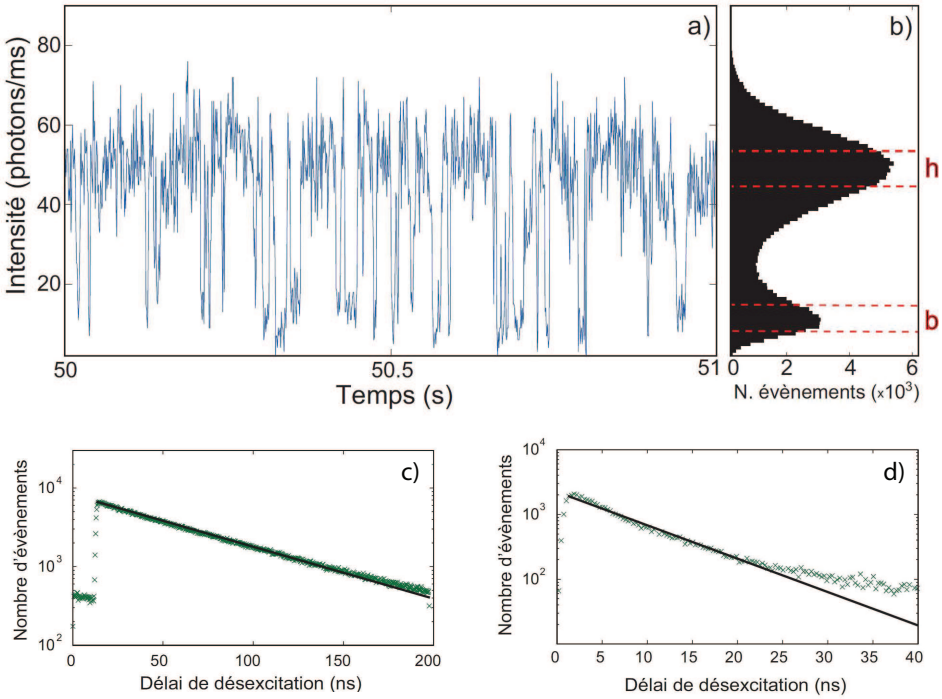


FIGURE 4.24: a) exemple de fluctuations d'intensité sur une seconde d'un nanocristal unique, b) histogramme d'intensité résultant (intégration sur 180s), c) et d) : déclin de la fluorescence en fonction du temps pour l'état brillant et l'état gris, respectivement. On observe bien deux décroissances exponentielles.

4.3.1 Réduction de la recombinaison par effet Auger dans le système CdSe/CdS à coque épaisse.

Afin d'identifier la nature des états gris, nous réalisons une série d'expériences nous permettant d'évaluer le rendement quantique puis le temps de vie de l'état brillant et de l'état gris. Ces résultats ainsi que les détails expérimentaux ont étés publiés[139] et sont disponibles en fin de chapitre. L'ensemble de ces expériences ont été réalisées et interprétés par l'équipe de Jean-Pierre Hermier au LKB puis à l'université de Versailles et en particulier par Piernicola Spinicelli qui détaille ces résultats dans son manuscrit de thèse.

Nous évaluons tout d'abord l'efficacité quantique de l'état brillant. Pour ce faire, nous nous plaçons tout d'abord à une intensité d'excitation au delà de la saturation. Après avoir vérifié que les photons émis par l'état brillant sont bien uniques, nous en déduisons l'efficacité quantique de cet état, soit en évaluant les pertes induites par le montage, soit en comparant le niveau d'intensité d'émission avec un nanocristal CdSe/ZnS de rendement quantique connu. Nous obtenons alors une efficacité quantique supérieure à 95% pour l'état brillant. Cela nous permet d'en déduire immédiatement le rendement quantique de l'état gris que nous évaluons alors à environ 20%.

Dans un deuxième temps, nous nous plaçons à une intensité d'excitation en dessous de la saturation, de manière à n'avoir qu'une très faible probabilité de créer plusieurs excitons par pulse. Dans ce régime, le nanocristal présente un histogramme d'intensité faisant clairement apparaître deux états, un gris et un brillant tandis que le signal ne tombe pratiquement jamais au niveau du bruit de mesure. En sélectionnant d'une part les photons émis par l'état brillant et d'autre part ceux émis par l'état gris, nous avons accès à leurs temps d'arrivée sur le détecteur et nous pouvons alors reconstruire les courbes

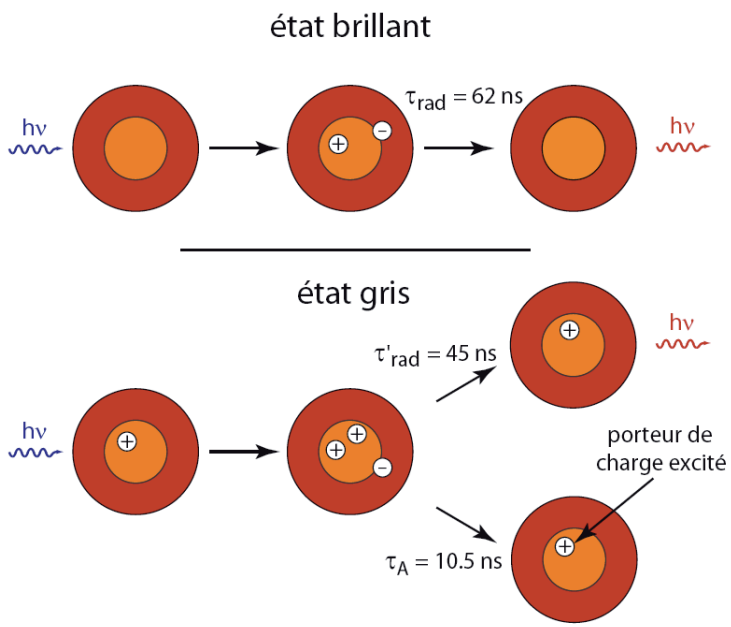


FIGURE 4.25: Mécanisme postulé des états brillants et des états gris au sein d'un nanocristal CdSe/CdS à coque épaisse.

de déclin de fluorescence pour ces deux états (figure 4.24 c) et d)). Nous observons une décroissance purement exponentielle, ce qui justifie le fait de modéliser le QD par ces deux états qui ont bien une justification physique et cela nous permet de plus d'en extraire un temps de vie de 62ns pour l'état brillant et de 8.5ns pour l'état gris. Enfin, en réalisant l'acquisition des courbes de dégroupement de photons pour les états gris et brillant, nous vérifions que les deux états correspondent bien à l'émission de photons uniques.

En réalisant une analogie avec le système CdSe/ZnS classique, où il est communément admis que l'état noir est un état ionisé pour lequel la recombinaison excitonique se fait de manière non radiative par effet Auger, nous postulons que l'état gris du système CdSe/CdS à coque épaisse provient d'un état ionisé, où le trou est localisé au sein du nanocristal tandis que l'électron est éjecté en surface. En utilisant ce modèle et les mesures de rendement quantique ainsi que de temps de vie effectuées, nous en déduisons (figure 4.25) :

- d'une part, l'état brillant correspond toujours à une émission de photons uniques, d'efficacité quantique proche de l'unité, nous l'associons à la recombinaison radiative d'un mono-exciton ayant un temps de vie de 62ns.
- d'autre part, l'état gris , de rendement quantique d'environ 20% est associé à un état trion, pour lequel deux chemins de recombinaison sont possibles : une recombinaison radiative de temps de vie évalué à 45ns et une recombinaison non-radiative par effet Auger, dont le temps de vie est estimé à 10.5ns.

En conclusion, la croissance d'une coque épaisse de CdS sur un nanocristal de CdSe a permis de diminuer fortement l'efficacité de la recombinaison non radiative par effet Auger dont le temps de vie est passé de la centaine de picosecondes (nanocristal de CdSe) à 10.5 nanosecondes, de l'ordre du temps de vie radiatif. L'état chargé, traditionnellement associé à un état noir pour les QDs n'est alors plus noir mais reste émissif. C'est donc cette forte diminution de l'efficacité des processus de recombinaison Auger dans les nanocristaux CdSe/CdS à coque épaisse qui nous permet d'obtenir des nanocristaux non-clignotants.

Pourquoi la croissance d'une coque épaisse de CdS sur un coeur de CdSe induirait elle

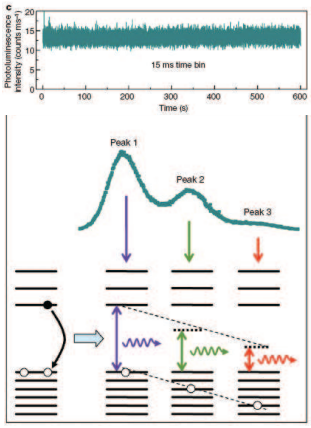


FIGURE 4.26: (haut) intensité de fluorescence en fonction du temps d'un nanocristal CdSe/CdZnSe/ZnSe. (bas) spectre de fluorescence d'un nanocristal unique présentant trois pics de fluorescence distincts et schéma du mécanisme de fluorescence associe. Figures issues de [140].

une telle augmentation du temps de recombinaison Auger ?

- Il a été observé une augmentation du temps de vie Auger en fonction de la taille du NC.
- La structure coeur/coque CdSe/CdS est ce qu'on appelle un quasi type II, ce qui implique une séparation spatiale partielle des charges et donc une diminution de l'intégrale de recouvrement entre le trou et l'électron ce qui augmente également le temps de vie Auger.
- Enfin, y a-t-il un effet de la charge résiduelle ? L'électron localisé quelque part en surface ou à l'extérieur du nanocristal influencera le comportement des charges internes.

4.3.2 Un autre système non clignotant : CdSe/CdZnSe/ZnSe en gradient de coque.

Un autre système non-clignotant a été décrit récemment par l'équipe de Todd D. Krauss (Nature 2009[140]). Il s'agit d'un système à gradient de coque CdSe/CdZnSe/ZnSe. Les nanocristaux sont synthétisés de manière à ce qu'il s'établisse un gradient de composition entre le coeur CdSe et la coque ZnSe ; ce gradient est induit par interdiffusion des cations à l'interface d'un coeur/coque CdSe/ZnSe, puis une coque en pur ZnSe est déposée sur les dots afin d'obtenir les nanocristaux finaux CdSe/CdZnSe/ZnSe.

De tels objets ne présentent aucun clignotement mais ont des caractéristiques spectrales très particulières (figure 4.26) :

- En spectroscopie de dot unique, chaque nanocristal présente non pas un pic de fluorescence mais trois pics bien définis.
- Ces trois pics de fluorescence sont toujours séparés par une énergie constante d'environ 100meV
- Le temps de vie de fluorescence est court, environ 4ns.

Un modèle a été proposé pour rendre compte de ces différentes données expérimentales en se basant sur un gradient de composition de l'interface coeur coque (justifié par la formation de l'interface par interdiffusion) qui générerait un potentiel de confinement parabolique et de symétrie axiale. Le calcul des niveaux d'énergie pour l'électron et le trou fait alors

apparaître des niveaux équidistant en énergie. Les trois pics d'émission d'un nanocristal unique correspondraient à l'émission d'un état trion avec transfert d'une partie de l'énergie au trou résiduel.

Les auteurs affirment donc que pour les nanocristaux qu'ils étudient, ils observent une suppression effective du clignotement car ceux-ci sont perpétuellement chargés et le temps de recombinaison radiatif de l'état trion est du même ordre que le temps de recombinaison non-radiatif par effet Auger. La réduction effective de l'efficacité de la recombinaison Auger serait dans ce cas de figure simplement due à l'absence d'interface entre le coeur et la coque.

Le système présenté comporte tout de même de fortes limitations pratiques, provenant principalement de la faible résistance à la photo-oxydation de ZnSe. En effet, son oxydation rapide sous illumination entraîne une extinction très rapide de la fluorescence des nanocristaux. Ce problème a été contourné dans l'étude publiée par l'inclusion des dots au sein d'une matrice polymère avant leur étude en particule unique afin de les préserver de l'oxydation. De même, il serait actuellement impossible d'utiliser ces nanocristaux en milieu aqueux, leur rendement quantique chuterait dramatiquement lors du passage dans l'eau. Il est à noter que les nanocristaux CdSe/CdS à coque épaisse ne souffrent pas de telles limitations.

4.4 Développements et perspectives.

4.4.1 Une synthèse CdSe/CdS mieux maîtrisée.

Le développement continu des synthèses coeur/coque effectué nous a permis récemment de fabriquer des objets de coque plus épaisse et de taille de coeur variable. En contrôlant ces deux paramètres nous espérons acquérir une connaissance plus fine du système étudié. Les résultats préliminaires obtenus indiquent effectivement que sur des coeurs de 3nm de diamètre environ, la croissance d'une coque encore plus épaisse nous permet d'augmenter encore la fraction de nanocristaux non clignotants (figure 4.27).

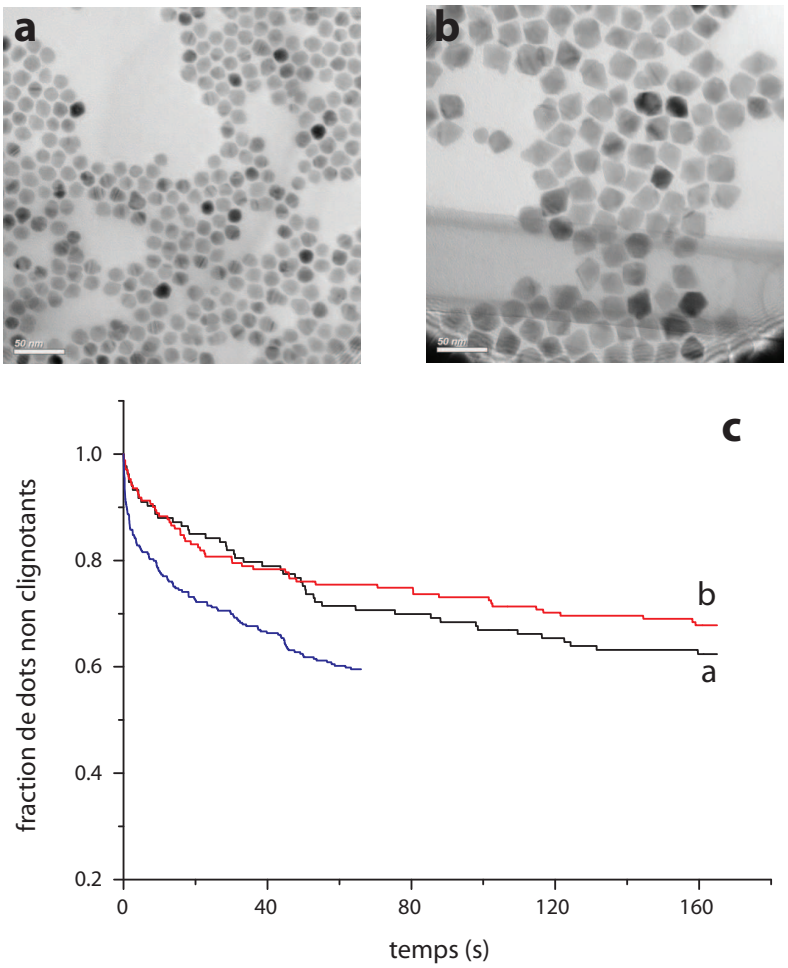


FIGURE 4.27: Nanocristaux CdSe/CdS de taille de coeur identique (3nm de diamètre environ) et de diamètre moyen de 14nm (a) et de 22nm (b). c) Fraction des dots ne clignotant pas en fonction du temps, analysés grâce au système utilisé § 4.2.4.1. A titre de comparaison, les nanocristaux étudiés en clignotement dans les paragraphes précédents sont représentés en bleu.

4.4.2 Influence du gradient de coque : CdSe/CdSeS/CdS.

Nous développons actuellement un protocole de synthèse nous permettant de fabriquer un gradient d'alliage CdSeS entre le coeur de CdSe et la coque de CdS. Nous espérons que les résultats obtenus sur ce système nous permettront de confirmer ou d'infirmer les résultats exposés par le groupe de Todd Krauss[140].

4.5 Conclusion.

Nous avons montré pour la première fois qu'il était possible de modifier les statistiques de clignotement des nanocristaux colloïdaux de semiconducteurs en jouant sur l'épaisseur d'une coque parfaitement cristalline. Cette approche nous a permis de synthétiser des objets qui ne clignotent plus quand ils sont observés sur des temps d'intégration supérieurs à 30ms. L'étude aux temps courts des fluctuations d'intensité des nanocristaux CdSe/CdS à coque épaisse a de plus révélé que cette suppression apparente du clignotement était

due à une augmentation très importante du temps de recombinaison par effet Auger, qui devient de l'ordre de grandeur du temps de recombinaison radiatif. Ces résultats permettent d'imaginer de nombreux développements. Il doit d'une part être possible de synthétiser des nanocristaux qui ne présentent plus du tout de clignotement tout en étant extrêmement robustes. Ces objets trouveraient alors de nombreuses applications, que ce soit en biologie pour le suivi de molécules individuelles, ou en optique quantique, en tant que sources stables de photons uniques fonctionnant à température ambiante.

Towards non-blinking colloidal quantum dots

BENOIT MAHLER[1], PIERNICOLA SPINICELLI[2], STÉPHANIE BUIL[3], XAVIER QUELIN[3], JEAN-PIERRE HERMIER[2,3]* AND BENOIT DUBERTRET[1]*

[1]Laboratoire Photons Et Matière, CNRS UPR5, ESPCI 10 rue Vauquelin, 75231 Paris, France
[2]Laboratoire Kastler Brossel, CNRS UMR8552, Université Pierre et Marie Curie, Ecole normale supérieure, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France
[3]Groupe d'Etude de la Matière Condensée, CNRS UMR8635, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, 45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles Cedex, France
*e-mail: hermier@physique.uvsq.fr; benoit.dubertret@espci.fr

Published online: 22 June 2008; doi:10.1038/nmat2222

At a single-molecule level, fluorophore emission intensity fluctuates between bright and dark states. These fluctuations, known as blinking, limit the use of fluorophores in single-molecule experiments. The dark-state duration shows a universal heavy-tailed power-law distribution characterized by the occurrence of long non-emissive periods. Here we have synthesized novel CdSe–CdS core–shell quantum dots with thick crystalline shells, 68% of which do not blink when observed individually at 33 Hz for 5 min. We have established a direct correlation between shell thickness and blinking occurrences. Importantly, the statistics of dark periods that appear at high acquisition rates (1 kHz) are not heavy tailed, in striking contrast with previous observations. Blinking statistics are thus not as universal as thought so far. We anticipate that our results will help to better understand the physico-chemistry of single-fluorophore emission and rationalize the design of other fluorophores that do not blink.

Blinking in single-molecule emission has been reported in various kinds of fluorophore, including organic fluorescent dyes[1,2], GFP (ref. 3), silicon nanocrystals[4] and II–VI (refs 5,6) and III–V (ref. 7) semiconductor nanoparticles. The off-period statistics were shown to obey Lévy statistics with non-finite variance and mean, for both organic[8–10] and inorganic dyes[11]. One consequence of such statistics is that off times are of the order of the observation time, that is, arbitrarily long[12,13], leading to unusual phenomena such as non-stationarity and non-ergodicity of the emitter fluorescence. The absence of a characteristic time associated with the blinking behaviour represents a severe limitation in the use of single fluorophores. The factors underlying such blinking and its seemingly quite general form are not clear, although several models that can explain the data have been suggested[8,14–17]. In this report we have synthesized a novel type of CdSe–CdS core–shell quantum dot (QD) with a 5-nm-thick crystalline CdS shell, for which blinking at frequencies lower than 33 Hz is suppressed for most nanoparticles (68% of the 165 QDs observed). The blinking probability is shown to decrease monotonically with increasing shell thickness. At fast acquisition rate (1 kHz), dark states are observed, but are scarce and short, and, most important, their distribution is no longer Lévy statistics, demonstrating that the blinking statistics of dark states is not as general as observed so far.

We have synthesized CdSe–CdS core–shell quantum dots using modifications of well-documented synthesis procedures. In brief, we first synthesize 2.5-nm-diameter CdSe nanoparticles as described in ref. 18. CdS layers are then grown on the CdSe cores by sequential addition of cadmium and sulphur precursors (see the Methods section). The growth of the CdS on the CdSe core is first confirmed by photoluminescence excitation measurements (Fig. 1a) and by transmission electron microscopy (TEM) images (see Supplementary Information, Fig. S1). After seven successive additions of cadmium and sulphur precursors, we obtained a homogeneous population of 13-nm-diameter core–shell nanocrystals (Fig. 1b), demonstrating the growth of a CdS layer as thick as 5 nm on the CdSe core. Their fluorescence shows a maximum at 620 nm and a full-width at half-maximum of 33 nm. Owing to the relative positions of the band diagrams of CdSe and CdS, the hole remains strongly confined in the CdSe core whereas the electron is delocalized in the CdS shell, inducing a large red-shift of the QD fluorescence during the shell growth. Because the lattice mismatch between CdSe and CdS is small (4% for hexagonal phases[19]), epitaxial growth of CdS on CdSe with very homogeneous crystal structures is obtained, as shown by TEM observation (Fig. 1b, inset). Such quality of crystal structure is hard to reach when the lattice mismatch between the core and the shell is larger, as in the case of CdSe–ZnS materials[20] (lattice mismatch > 10%). We also observe that nanocrystals show strongly facetted structures, which result from the specific proportions of precursors and ligands used in the procedure to grow the shells. The quantum yield of these QDs is typically of the order of 70%, and their absorption cross-section is 4×10^{-14} cm^2 at 350 nm. Although we used a procedure to grow zinc-blende CdSe cores, we end up with CdSe–CdS wurtzite core–shell QDs (see Supplementary Information, Fig. S2).

These QDs were diluted to nanomolar concentration in a mixture of 90% hexane–10% octane and one drop of the solution was evaporated on a clean glass cover slide, producing isolated bright spots, more than 98% of which are single QDs, as will be shown later. The mean distance between nanocrystals is of the order of 2 μm. This sample is kept in air and first visualized using an inverted fluorescent microscope (Olympus IX71) with a 100 W mercury lamp for the light source, a 100× 1.4 NA objective, and adapted filters (550 nm short pass for the excitation, and

© 2008 Macmillan Publishers Limited. All rights reserved.

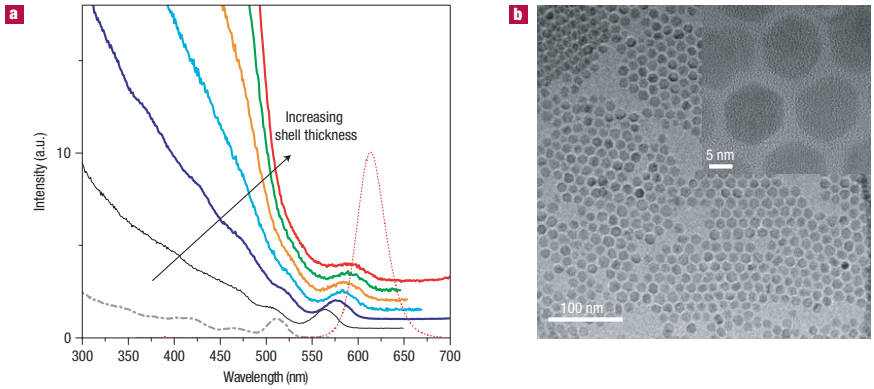


Figure 1 Characterization of core–shell CdSe–CdS nanocrystals with reduced blinking. a, Photoluminescence excitation spectra taken during shell growth achieved by six successive additions of cadmium and sulphur precursors. Spectra were acquired after each precursor injection. Dot–dashed line, initial CdSe cores; black to red full lines correspond to samples with increasing CdS shell thickness. The final QD diameter is measured to be 13 ± 1.5 nm. We observe a red-shift of the first exciton absorption and an absorption increase below 550 nm, demonstrating effective shell growth. The red dotted line corresponds to the emission spectrum of the sample with the thickest shell, excited at 350 nm. **b**, A TEM image of the nanocrystals with the thickest shell. A high-resolution TEM image (inset) reveals the excellent crystallinity of an individual nanocrystal.

590 nm long pass for the emission). When observed through the microscope eyepiece with the naked eye, single-QD blinking is hard to detect (see Supplementary Information, Movie S1). This observation is confirmed by recordings of single-QD fluorescence using an electron-multiplying CCD (charge-coupled device) camera (Cascade 512B, Roper Scientific) at 33 Hz (30 ms frame exposure time): 68% of the QDs emit continuously for 5 min (Fig. 2a and see Supplementary Information, Fig. S3). Dark states, if they exist, are thus much shorter than 30 ms. A QD is said to be in a dark state if its intensity drops below $\langle C \rangle + 4\sigma$, where $\langle C \rangle$ is the average signal detected from a region without QDs and σ its standard deviation. The fraction of non-blinking QDs increases further as the exposure time increases: at 100 ms (10 Hz), 83% of the QDs do not blink, and 96% at 1 s (1 Hz). The maximum emission intensity of the single QDs we used for the statistics is fairly homogeneous and is not correlated to their blinking behaviour (Fig. 2b). The bright fraction of QDs (number of QDs that do not blink once) depends in a remarkable manner on the shell thickness (Fig. 2c). The thicker the layer, the less frequent the blinking. This trend demonstrates that thick epitaxially grown shells are a key parameter to control QD blinking. These data are in strong contrast with those obtained with classical CdSe–ZnS QDs emitting at the same wavelength and excited in the same conditions (see Supplementary Information, Movie S2). At 33 Hz, 95% of the CdSe–ZnS nanocrystals we have synthesized have spent more than 20% of the recording time in a dark state, whereas 95% of CdSe–CdS QDs have spent less than 1% of their time in a dark state (Fig. 2d). Despite recent attempts to reduce the blinking rate of CdSe–ZnS QDs using small organic molecules (such as β-mercaptoethanol), these QDs still demonstrate strong blinking: the probability that a single QD emits continuously for 400 s was found to be less than 5×10^{-3} at 10 Hz (ref. 21), whereas in the same conditions of acquisition this probability is higher than 0.8 for our thick-shell CdSe–CdS QDs.

To investigate in more detail the presence of short (<30 ms) dark states in our thick-shell CdSe–CdS QDs, we have studied their fluorescence emission at higher acquisition rates, using a confocal microscope and a standard high-sensitivity Hanbury Brown and Twiss set-up based on two avalanche photodiodes with a time resolution of 300 ps. This set-up was designed to simultaneously demonstrate single-photon emission to check that we are observing single QDs, and record emission time traces. The pulses from the photodiodes are simultaneously sent to two data acquisition cards (TimeHarp 200) for time-resolved measurements. The first card records all the stop events during a time interval of 4.7 µs triggered by a start pulse. It gives access to the histogram of the delays between photons with a time resolution of 1.1 ns. The second card is used in a different mode and records individual photon events with their arrival times, enabling the analysis of the intensity at arbitrary large timescale with a time resolution of 100 ns. As the detected fluorescence intensity of a single nanocrystal is lower than 10^5 counts per second, the binning time cannot be shorter than 1 ms, otherwise the signal-to-noise ratio in the measured intensity would be too low.

Using the first card, we first evaluated the proportion of single QDs when a drop of CdSe–CdS QDs is evaporated on a cover slip. Exciting the nanocrystals with a pulsed laser diode (LDH-P-C-405, Picoquant, pulses of duration ~ 100 ps), we recorded the autocorrelation function of the light emitted by 50 different nanocrystals. A typical result is shown in Fig. 3a,f. The histogram of the delays between photons at short timescale shows few coincidence counts at zero delay. The value of the zero-delay peak area is less than 0.05, systematically dropping close to zero after subtracting the background due to the avalanche photodiode dark counts. This measurement demonstrates that the detected fluorescence corresponds to an individual nanocrystal emitting single photons. For a given coverslip, more than 98% of the bright spots studied show such complete antibunching, confirming the fact that a very large majority of the QDs observed with the CCD camera are single QDs.

A typical time trace of individual CdSe–CdS QDs emission recorded for five minutes with the second card and binned at 1 ms is represented in Fig. 3b along with a 5 s (Fig. 3c) and a 0.5 s (Fig. 3d) zoom. The signal of a dark region where no QDs are present,

© 2008 Macmillan Publishers Limited. All rights reserved.

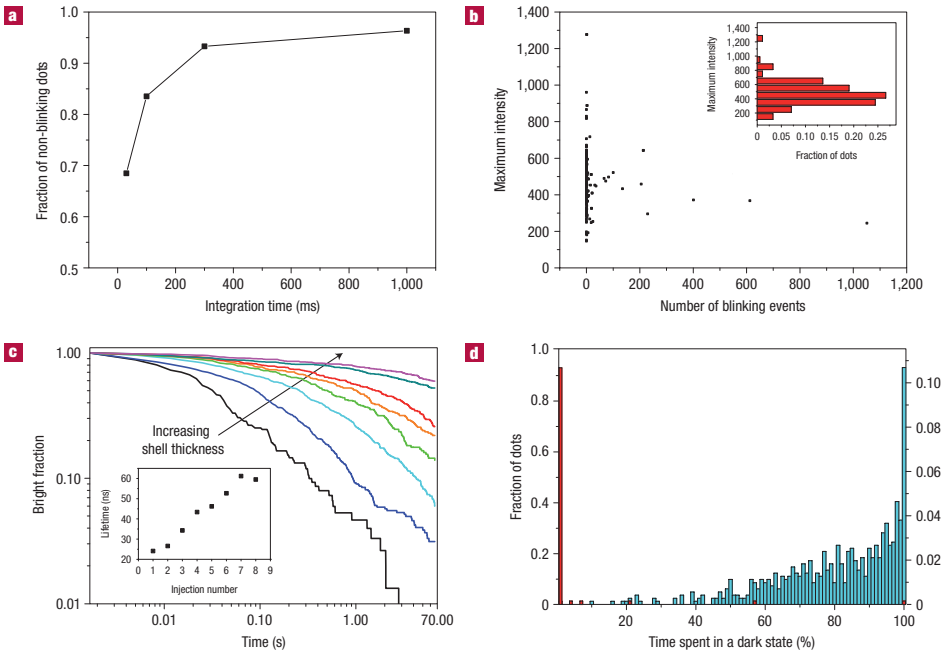


Figure 2 Intensity fluctuations and blinking behaviour of single CdSe–CdS QDs visualized with a CCD camera. a, Fraction of non-blinking quantum dots as a function of integration time. Images are acquired continuously for 5 min. Statistics on 165 QDs. Measurements were made on a dried QD film. **b**, The same sample and recording conditions as in **a**. Number of dark states versus maximum emission intensity for each QD. Inset: Proportion of QDs emitting at a given maximum intensity. **c**, Percentage of QDs that have not blinked versus time for different CdS layer thicknesses. Different layers are obtained by successive injections of shell precursors. All films were acquired in the same conditions and the statistics for each layer were on at least 120 QDs using automatic home-made software. Images were acquired continuously for 1 min at 33 Hz. Inset: fluorescence lifetime for the various shell thicknesses. **d**, Percentage of time a QD spends in a dark state during 1 min measurement at 33 Hz. Red, CdSe with eight CdS shells; blue, CdSe–ZnS QDs. Statistics on more than 150 QDs for each QD type.

recorded in the same conditions, is also represented in Fig. 3c,d. The QD dark-state threshold used is the same as the one in the CCD experiments. At 1 ms bin time, dark periods are scarce and short (Fig. 3c,d), with no occurrences longer than 30 ms, in agreement with the data obtained with the CCD camera. In contrast, a typical time trace of single-CdSe–ZnS-QD emission recorded in the same conditions (Fig. 3g–i) shows frequent and sometimes long (few seconds) dark periods. The intensity distribution of the number of photons per millisecond for the CdSe–CdS QD (Fig. 3e) and for the CdSe–ZnS QD (Fig. 3j) summarizes well what the eye catches in the time traces. At 1 ms bin time, the dark state is visited 67% of the time by a CdSe–ZnS QD, and only 2.7% of the time by a CdSe–CdS QD. The shape of intensity distribution of the CdSe–CdS QDs also demonstrates that these QDs emit with intensities that fluctuate greatly with time, in good agreement with the observations made with the CCD camera. These large fluctuations suggest that, as in the case of CdSe–ZnS QDs (ref. 22), these QDs' emission cannot be described simply by transitions between one excited state and a ground state.

More precisely, the intermittency of single-nanocrystal fluorescence can be characterized with the statistical properties of the duration τ_{off} of dark periods. Such an approach has been extensively used for standard CdSe–ZnS core–shell nanocrystals. For a given nanocrystal, many groups found that the cumulative distribution of the duration of dark states, that is, the probability $P_{\mathrm{off}}(\tau_{\mathrm{off}} > \tau)$ of detecting a dark period of duration greater than τ follows heavy-tailed power-law distributions $P_{\mathrm{off}}(\tau_{\mathrm{off}} > \tau) \propto 1/\tau_{\mathrm{off}}^{\mu}$, where μ_{off} is close to 0.5. This behaviour ranges from the binning time to seconds, as shown in Fig. 4, where we have plotted the cumulative distribution of the duration of dark periods corresponding to the CdSe–ZnS of which the fluorescence intensity is represented in Fig. 3g. For duration ranging from time binning (1 ms) to 1 s, we found that $P_{\mathrm{off}}(\tau_{\mathrm{off}} > \tau)$ is well fitted by a power-law distribution where the exponent μ is equal to 0.73, a result consistent with previous experiments[11].

The derived $P_{\mathrm{off}}(\tau_{\mathrm{off}} > \tau)$ distribution corresponding to the CdSe–CdS nanocrystal of Fig. 3b and plotted in Fig. 4 is completely different. No long off states are observed: 99% of off states are shorter than 10 ms and the longest off state has a duration smaller than 20 ms. This modification can be understood by observing that the dependence of $P_{\mathrm{off}}(\tau_{\mathrm{off}} > \tau)$ is no longer Lévy statistics. Using logarithmic scales, $P_{\mathrm{off}}(\tau_{\mathrm{off}} > \tau)$ can be linearly fitted with a slope equal to 2.4. This value implies that the heavy-tailed distributions corresponding to CdSe–ZnS structures are not observed in the case of our CdSe–CdS nanocrystals. Mean values and standard deviation can be defined.

The question is why these CdSe–CdS QDs have such short off times, and off-time statistics completely different from those

© 2008 Macmillan Publishers Limited. All rights reserved.

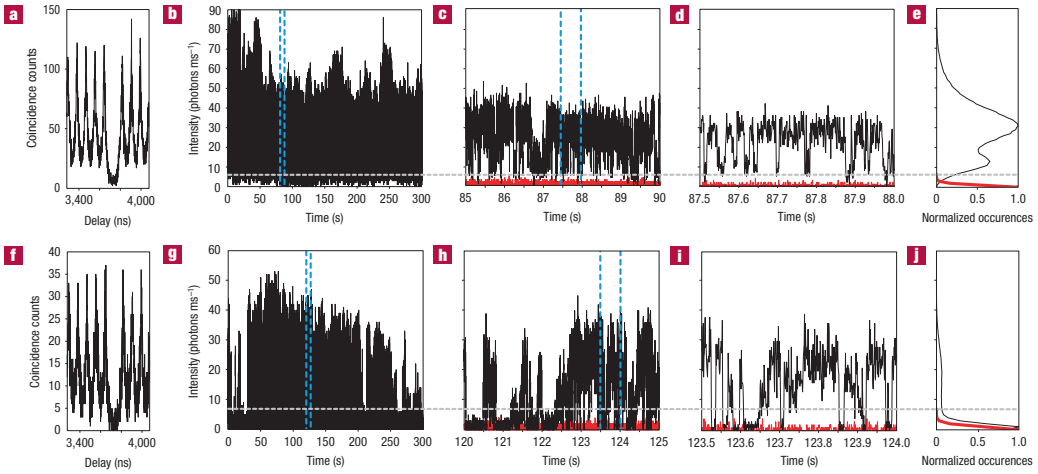


Figure 3 Intensity fluctuations of single CdSe–CdS and CdSe–ZnS QDs measured with avalanche photodiodes. a, The photon antibunching ensures that we are observing a single QD. **b**, A 5 min emission time trace of a typical CdSe–CdS QD binned at 1 ms. Mean power, 500 nW; repetition rate, 10 MHz. **c**, **d**, 5 s (**c**) and 0.5 s (**d**) zooms of the same time trace represented with the emission time trace (red), recorded in the same conditions, of a zone with no QDs. **e**, Normalized intensity distribution for the QD trace (black) and the noise (red). **f–j**, Similar to **a–e**, respectively, for a CdSe–ZnS nanocrystal. Mean power, 10 μW; repetition rate, 10 MHz. The mean laser power was chosen to obtain similar count rates for the two kinds of nanocrystal.

observed so far. A recent study[23] reported the normal blinking reduction for CdSe–CdS QDs as well as power-law statistics similar to those of other QDs systems ($\mu_{\rm off} = 0.54$). In that work, however, no information is provided on the thickness of the CdS shells. A crude estimation on the basis of comparison with our CdSe–CdS absorption/emission suggests that the QDs used previously[23] have thin CdS shells (corresponding to one or two precursor injections in our case). Our results for thin shells (Fig. 2c) are in good agreement with that work. Studies dedicated to the influence of the shell thickness on the blinking statistics are few. The CdSe–ZnS blinking statistics as a function of ZnS thickness have been studied[24], but no correlation between the shell thickness and the blinking statistics was found. The difficulty with the CdSe–ZnS system is the large lattice mismatch between the core and the shell (>10%). The lattice mismatch between a QD core and a defect-free, epitaxially grown shell induces pressure in the shell and on the core that can be as high as 4 GPa for seven monolayers of ZnS on a CdS core (7% lattice mismatch)[25]. Consequently, for large lattice mismatch between the core and the shell, large pressure is expected to relax through formation of defects in the QD shell[20], which can act as trapping sites, inducing blinking.

In the CdSe–CdS system, the lattice mismatch difference between the core and the shell is only 4%, enabling an epitaxial growth of the shell on the core with no detectable defect even for 5-nm-thick shells, as revealed by high-resolution TEM (Fig. 1b, inset). Another important characteristic of the CdSe–CdS system is that band alignment induces a localization of the hole in the CdSe core, whereas the electron is delocalized in the CdS shell. This 'half-confinement' causes a strong fluorescence red-shift (Fig. 1a) and an increase of fluorescence lifetime during shell growth from 24 to 60 ns (Fig. 2c, inset). The system can thus be pictured as a well confined hole in the CdSe core, a delocalized electron in the CdS shell and a very small number of trapping states, which are located only at the shell surface owing to the excellent crystallinity and the thickness (5 nm) of the CdS shell. As the CdS shell grows, Coulomb interaction between the hole and the electron makes the surface states less accessible to the electron. We thus hypothesize that the strong change in the blinking statistics observed for the CdSe–CdS QDs is due to the combined effect of their large size, the hole confinement in the QD core and the excellent crystallinity of the CdS shell.

Most blinking-statistic models[26] associate dark states with the presence of a charge in the dot's core, which quenches the fluorescence emission by fast Auger processes[27]. Two types of model according to the dynamics of charged states have been proposed: trap-state models and random-walk models. The cumulative distribution for the off times obtained for thick CdS shells shows a power-law behaviour with a surprisingly high exponent (2.4 versus 0.73 for CdSe–ZnS nanocrystals; Fig. 4). This value is not in agreement with random-walk models[15,28,29], where exponents close to 0.5 are expected. On the other hand, the 2.4 exponent can be accounted for by the dynamic-trap model introduced in ref. 30. This model assumes that trapping and recovery rates are governed by exponential decay of electronic wavefunctions with the emitter–trap distance. For a continuous distribution of possible trapping sites, off-time probability distributions in accordance with our observations are obtained if the trapped state has higher energy than the ionizing state. Such configurations can be achieved, as proposed in ref. 30, if the first charging prevents further charging events because of energy costs. A charge trapped far away from the CdSe core would then take the nanocrystal into a long 'on' event, and the intensity fluctuations we have observed would be due to environmental electronic fluctuations.

In conclusion, we have synthesized novel highly crystalline CdSe–CdS core–shell QDs with thick crystalline shells, which show a complete absence of blinking when observed at acquisition rates as fast as 33 Hz. We found that the QD blinking behaviour depends

© 2008 Macmillan Publishers Limited. All rights reserved.

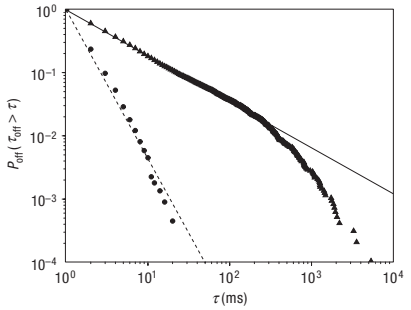


Figure 4 Cumulative distributions of off times in a logarithmic scale. Circles (respectively triangles) correspond to the fluorescence intermittency of the CdSe–CdS (respectively CdSe–ZnS) nanocrystal of which intensity variations are plotted in Fig. 3b–d (respectively Fig. 3g–i). The solid line is a power-law distribution of parameter 0.73 and the dashed line a power-law distribution of parameter 2.4.

strongly on the shell thickness, suggesting that well designed shells are the key parameter for obtaining non-blinking QDs. In contrast with previous studies[31], we proved that we were observing single emitting QDs. When observed at high acquisition rates (1 kHz), single QDs show rare dark states, whose durations are of the order of the acquisition rate. The statistical distribution of these dark states is radically different from the seemingly general heavy-tailed power law observed so far in organic as well as inorganic fluorophores. Our observations were made in air, but similar results were obtained when QDs were coated with a PMMA film, suggesting that oxygen does not play any significant role in the emission of these QDs, unlike the case in other observations[32]. Further work on this system, including slight variations in the QD shape, composition (including shells with ternary compounds) and outer layer should help check our current hypothesis. Our observations on the CdSe–CdS system could in principle be extended to other QD systems with thick crystalline and epitaxially grown shells, and with a strong hole confinement in the QD core. Although the QDs presented here are larger than other types of core–shell QD, they should readily find interesting applications in biology for single-molecule tracking and in photonics as robust and continuous photon emitters.

Note added in proof. A paper by Y. Chen *et al.*, submitted on 23 December 2007 and published in the *Journal of the American Chemical Society* **130**, 5026 (2008), reports CdSe QDs with thick CdS shells with strongly reduced blinking.

METHODS

CHEMICALS

1-octadecene (ODE, 90%, Aldrich), oleylamine (70%, Fluka), oleic acid (90%, Aldrich), trioctylphosphine (TOP, 90%, Cytec), cadmium oxide (99.99%, Aldrich), selenium pellets (99.99%, Aldrich), sulphur (99.998% Aldrich) and tetradecylphosphonic acid (TDPA, 97%, PCI synthesis) are used as received.

PRECURSOR PREPARATION

0.5 M Cd(oleate)$_2$ in oleic acid was prepared by heating at 170 °C for 1 h a mixture of 1.45 g CdO and 20 ml oleic acid under argon flux. When the mixture turned colourless, the solution was cooled down to 100 °C and degassed under vacuum for 30 min. 1 M TOPSe was prepared by dissolving selenium pellets in TOP under magnetic stirring.

CdSe CORE SYNTHESIS

CdSe nanocrystals were synthesized via modification of the previously reported procedure[18]. 2 ml 0.5 M Cd(oleate)$_2$ in oleic acid was mixed with 3 ml ODE and introduced into a 50 ml three-neck flask. The mixture was degassed at 70 °C under vacuum for 1 h. Under argon flux, the temperature was increased to 240 °C before injecting a mixture of 1.5 ml 1 M TOPSe, 1.5 ml oleylamine and 1 g TDPA (heated until the solution became clear). The temperature was maintained at 200 °C for 7 min. After cooling to 80 °C, 30 ml ethanol was added to the solution to prevent solidification of the product. The sample was cooled at room temperature and more ethanol (60 ml) was added before centrifugation at 3,000 *g* for 4 min. The supernatant was discarded and the pellet containing CdSe nanocrystals and TDPA was suspended in 10 ml hexane and sonicated for 5 min. This turbid solution was centrifuged for 5 min at room temperature. The clear supernatant containing the QDs was precipitated one more time with 90 ml ethanol and centrifuged. The pellet containing the QDs was suspended in 10 ml hexane.

CdS SHELL SYNTHESIS

Cadmium stock solution was prepared by mixing 0.5 M Cd(oleate)$_2$ in oleic acid with ODE to obtain a 0.1 M cadmium solution. Sulphur stock solution was prepared by dissolving sulphur in ODE at 180 °C under argon to obtain a 0.1 M sulphur solution.

2 ml oleylamine, 4 ml ODE and 1.5 ml CdSe core solution (2.5 nm diameter, 90 μM) in hexane were introduced into a 50 ml three-neck flask. After removing the hexane under reduced pressure and degassing at 70 °C for 30 min, the flask was backfilled with argon and 0.28 ml of the cadmium stock solution were injected before increasing the temperature to 230 °C. After 10 min at this temperature, the same amount of sulphur stock solution was added dropwise and the temperature was raised to 240 °C. Cadmium and sulphur stock solutions were then successively injected dropwise at 10 minute intervals. The volumes injected follow a square progression (respectively 0.46, 0.65, 0.87, 1.13 and 1.42 ml). The last injection was carried out with the cadmium stock solution and was reacted for 20 min before the temperature was lowered to 80 °C. The QDs were precipitated by centrifugation with 80 ml ethanol and suspended in hexane.

Received 22 November 2007; accepted 19 May 2008; published 22 June 2008.

References

1. Orrit, M. & Bernard, J. Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a para-terphenyl crystal. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2716–2719 (1990).
2. Xie, X. S. & Dunn, R. C. Probing single-molecule dynamics. *Science* **265**, 361–364 (1994).
3. Moerner, W. E. & Orrit, M. Illuminating single molecules in condensed matter. *Science* **283**, 1670–1673 (1999).
4. Mason, M. D., Credo, G. M., Weston, K. D. & Buratto, S. K. Luminescence of individual porous Si chromophores. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5405–5408 (1998).
5. Nirmal, M. *et al.* Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals. *Nature* **383**, 802–804 (1996).
6. Kuno, M., Fromm, D. P., Hamann, H. F., Gallagher, A. & Nesbitt, D. J. 'On'/'off' fluorescence intermittency of single semiconductor quantum dots. *J. Chem. Phys.* **115**, 1028–1040 (2001).
7. Kuno, M. *et al.* Fluorescence intermittency in single InP quantum dots. *Nano Lett.* **1**, 557–564 (2001).
8. Hoogenboom, J. P., Hernando, J., van Dijk, E., van Hulst, N. F. & Garcia-Parajo, M. F. Power-law blinking in the fluorescence of single organic molecules. *ChemPhysChem* **8**, 823–833 (2007).
9. Hoogenboom, J. P., van Dijk, E., Hernando, J., van Hulst, N. F. & Garcia-Parajo, M. F. Power-law-distributed dark states are the main pathway for photobleaching of single organic molecules. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 097401 (2005).
10. Schuster, J., Cichos, F. & von Borczyskowski, C. Influence of self-trapped states on the fluorescence intermittency of single molecules. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 051915 (2005).
11. Kuno, M., Fromm, D. P., Hamann, H. F., Gallagher, A. & Nesbitt, D. J. Nonexponential 'blinking' kinetics of single CdSe quantum dots: A universal power law behavior. *J. Chem. Phys.* **112**, 3117–3120 (2000).
12. Brokmann, X. *et al.* Statistical aging and nonergodicity in the fluorescence of single nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 120601 (2003).
13. Margolin, G., Protasenko, V., Kuno, M. & Barkai, E. Photon counting statistics for blinking CdSe–ZnS quantum dots: A Levy walk process. *J. Phys. Chem. B* **110**, 19053–19060 (2006).
14. Zondervan, R., Kulzer, F., Orlinskii, S. B. & Orrit, M. Photoblinking of rhodamine 6G in poly(vinyl alcohol): Radical dark state formed through the triplet. *J. Phys. Chem. A* **107**, 6770–6776 (2003).
15. Shimizu, K. T. *et al.* Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots. *Phys. Rev. B* **6320**, 205316 (2001).
16. Kuno, M., Fromm, D. P., Johnson, S. T., Gallagher, A. & Nesbitt, D. J. Modeling distributed kinetics in isolated semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. B* **67**, 125304 (2003).
17. Frantsuzov, P. A. & Marcus, R. A. Explanation of quantum dot blinking without the long-lived trap hypothesis. *Phys. Rev. B* **72**, 155321 (2005).
18. Mohamed, M. B., Tonti, D., Al-Salman, A., Chemseddine, A. & Chergui, M. Synthesis of high quality zinc blende CdSe nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **109**, 10533–10537 (2005).
19. Talapin, D. V. *et al.* Highly emissive colloidal CdSe/CdS heterostructures of mixed dimensionality. *Nano Lett.* **3**, 1677–1681 (2003).
20. Yu, Z. H., Guo, L., Du, H., Krauss, T. & Silcox, J. Shell distribution on colloidal CdSe/ZnS quantum dots. *Nano Lett.* **5**, 565–570 (2005).
21. Hohng, S. & Ha, T. Near-complete suppression of quantum dot blinking in ambient conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1324–1325 (2004).

© 2008 Macmillan Publishers Limited. All rights reserved.

22. Zhang, K., Chang, H. Y., Fu, A. H., Alivisatos, A. P. & Yang, H. Continuous distribution of emission states from single CdSe/ZnS quantum dots. *Nano Lett.* **6**, 843–847 (2006).
23. Gomez, D. E., van Embden, J., Jasieniak, J., Smith, T. A. & Mulvaney, P. Blinking and surface chemistry of single CdSe nanocrystals. *Small* **2**, 204–208 (2006).
24. Heyes, C. D., Kobitski, A. Y., Breus, V. V. & Nienhaus, G. U. Effect of the shell on the blinking statistics of core–shell quantum dots: A single-particle fluorescence study. *Phys. Rev. B* **75**, 125431 (2007).
25. Ithurria, S., Guyot-Sionnest, P., Mahler, B. & Dubertret, B. Mn^{2+} as a radial pressure gauge in colloidal core/shell nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 265501 (2007).
26. Cichos, F., von Borczyskowski, C. & Orrit, M. Power-law intermittency of single emitters. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **12**, 272–284 (2007).
27. Efros, A. L. & Rosen, M. Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1110–1113 (1997).
28. Tang, J. & Marcus, R. A. Diffusion-controlled electron transfer processes and power-law statistics of fluorescence intermittency of nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 107401 (2005).
29. Tang, J. & Marcus, R. A. Mechanisms of fluorescence blinking in semiconductor nanocrystal quantum dots. *J. Chem. Phys.* **123**, 054704 (2005).
30. Verberk, R., van Oijen, A. M. & Orrit, M. Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. B* **66**, 233202 (2002).
31. He, H., Qian, H. F., Dong, C. Q., Wang, K. L. & Ren, J. C. Single nonblinking CdTe quantum dots synthesized in aqueous thiopropionic acid. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 7588–7591 (2006).
32. Muller, J. *et al.* Air-induced fluorescence bursts from single semiconductor nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 381–383 (2004).

Supplementary Information accompanies this paper on www.nature.com/naturematerials.

Acknowledgements

We thank P. Guyot-Sionnest for critical and enlightening discussions concerning the work and the redaction of the manuscript. B.M. thanks T. Pons for providing the software code for the automated analysis of QD blinking. B.D. thanks the Human Frontier Science Program for funding. B.D. and J.-P.H. acknowledge funding from l'Agence Nationale de la Recherche and La Région Ile-de-France.

Author information

Reprints and permission information is available online at http://npg.nature.com/reprintsandpermissions. Correspondence and requests for materials should be addressed to B.D. or J.-P.H.

© 2008 Macmillan Publishers Limited. All rights reserved.

Bright and Grey States in CdSe-CdS Nanocrystals Exhibiting Strongly Reduced Blinking

P. Spinicelli,[1] S. Buil,[2] X. Quélin,[2] B. Mahler,[3] B. Dubertret,[3,*] and J.-P. Hermier[2,†]

[1]*Laboratoire Kastler Brossel, École normale supérieure, Université Pierre et Marie Curie, CNRS UMR8552, 24 rue Lhomond 75231 Paris Cedex 05, France*

[2]*Groupe d'Étude de la Matière Condensée, Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines, CNRS UMR8635, 45 avenue des États-Unis, 78035 Versailles, France*

[3]*Laboratoire Photons Et Matière, CNRS UPR5, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris, France*

(Received 18 August 2008; published 30 March 2009)

When compared to standard colloidal nanocrystals, individual CdSe-CdS core-shell nanocrystals with thick shells exhibit strongly reduced blinking. Analyzing the photon statistics and lifetime of the on state, we first demonstrate that bright periods correspond to single photon emission with a fluorescence quantum efficiency of the monoexcitonic state greater than 95%. We also show that low intensity emitting periods are not dark but correspond to a grey state, with a fluorescence quantum efficiency of 19%. From these measurements, we deduce the radiative lifetime (45 ns) and the Auger lifetime (10.5 ns) of the grey state.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.136801 PACS numbers: 73.63.Bd, 42.50.Ar, 73.22.−f

During the last decade, colloidal CdSe semiconductor nanocrystals (NCs) have attracted great attention. Their high quantum efficiency (QE) and high photostability at room temperature make them very promising emitters for a wide range of applications such as optoelectronic [1], biological labelling [2] or quantum cryptography [3]. However, at the single molecule level, CdSe colloidal NCs exhibit fluorescence intermittency: their fluorescence intensity switches between bright and dark states [4]. The dark periods follow slowly decaying power law distributions known as Lévy statistics [5] with nondefined variance and mean. The main consequence of Lévy statistics is that "off" events of the order of the observation time are observed and tend to dominate the fluorescence signal [6]. In the field of quantum cryptography and of biological labeling, these arbitrary long events represent the main restriction for the use of colloidal NCs.

The very origin of blinking is not completely established. However, it is commonly admitted that fluorescence intermittency is due to ionization of the NC [7]. One carrier of an electron-hole (e-h) pair is ejected from the NC core into the surrounding matrix or trapped at the NC surface. The ionized NC is nonfluorescent due to Auger process between the remaining carrier and any subsequent e-h pair. The NC becomes fluorescent again when charge neutrality is recovered.

First results to reduce fluorescence intermittency were obtained using organic molecules acting as charge compensators or charge mediators at the NC surface [8]. However, the obtained NCs still exhibit strong blinking. More recently, two groups have synthesized novel CdSe-CdS core-shell with very thick shells [9,10]. At the typical CCD observation rate of 30 Hz most of individual NCs do not blink. At faster acquisition rates (1 kHz), low emitting states are observed but their statistics duration is no longer a Lévy statistics. Mean values and standard deviation are defined and the longest low emitting period do not exceed 50 ms.

Compared to CdSe-ZnS NCs, CdSe-CdS NCs exhibit another important difference. In CdSe-ZnS NCs, electrons and holes are confined in the core of the NC. In the case of CdSe-CdS NCs, if the hole is also confined in the core, due to relative positions of CdSe and CdS conduction bands, the electron is delocalized in the whole structure. For this kind of NCs, the thicker the layer, the more the fluorescence is red shifted and the radiative lifetime is increased [9]. The delocalization of charge carriers also reduces Coulomb interactions, inducing an increase of Auger lifetime. Through a spectroscopic study of multiexcitonic processes in CdTe-CdSe NCs ensembles, for which localization of electrons and holes are different, Oron *et al.* also demonstrated that Auger lifetime does not scale with the volume as for CdSe-ZnS NCs [11].

In this Letter, we investigate the modification of low emitting periods due to the Auger lifetime increase. Using an original method to study the high and low emitting periods, we first demonstrate that bright periods correspond to single photon emission. The fluorescence QE of the monoexcitonic state, determined at the single NC level is also found to be nearly perfect. Next, we show that low intensity periods in CdSe-CdS NCs emission are not "dark" states as for CdSe-ZnS NCs. Under low power excitation, the grey state corresponds to a trion (one e-h pair in a ionized NC). We measure a fluorescence QE of the trion state equal to 19%. Comparing the QEs of "on" and "grey" periods, we deduce the Auger lifetime and radiative lifetime of the grey state.

In our experiments, a nanomolar solution of CdSe-CdS core-shell NCs ($\lambda = 620$ nm peak emission, FWHM of 30 nm) was spin coated on a glass cover slip. These NCs were synthesized as described in [9]. A CdSe core is surrounded by a CdS layer as thick as 5 nm. The fluores-

 © 2009 The American Physical Society

cence of individual NCs is collected by a confocal microscope with an oil immersion objective (NA = 1.4). Pulsed excitation comes from a 400 nm pulsed laser diode (Picoquant). The pulse duration (50 ps) is much shorter than the radiative lifetime (about 60 ns) in order to observe single photon emission. Photons are detected by a high sensitivity Hanbury Brown and Twiss setup consisting on two avalanche photodiodes (PerkinElmer, time resolution of 300 ps). The signal of the two photodiodes is sent to a data acquisition card (TimeHarp 200). In the following, two configurations were used. In the configuration 1 ($C1$), the card measures the delay between photons when this delay is lower than 4.7 μs. The time resolution is equal to 1.1 ns. For each pair of photons, the card also provides the arrival time of the first photon with a time resolution of 100 ns. After choosing a time bin t_b, these data enable us to know the evolution versus time of the number of photon pairs detected per time bin t_b. This number is proportional to the square of the fluorescence intensity. As the number of pairs recorded never exceeds 5×10^4 pairs per second, t_b must be greater than 1 ms to obtain a significant number of event per time bin. The repetition period was set to 400 ns, a period much longer than the fluorescence lifetime in order to avoid any overlap between the peaks observed in the histogram of the delays between photons (see Fig. 1). In the second configuration 2 ($C2$), the card records the delay between the photons detected by the avalanche photodiodes and the laser pulses. The arrival times of each photon is also recorded, which gives the evolution of the fluorescence intensity. In order to increase the fluorescence intensity, we could lower the repetition period to 200 ns without generating any systematic error in the photoluminescence (PL) decay fitting. Since the maximal measured intensity is of the order of 3×10^5 photons per second, t_b cannot be shorter than 0.1 ms for $C2$. The crucial point is that, using $C1$ and $C2$, we can select the photons detected for a specific fluorescence intensity level and characterize the corresponding photon delay statistics ($C1$) or PL decay rate ($C2$).

We first demonstrate that the bright state corresponds to single photon emission whatever the number of *e-h* pairs generated by each laser pulse may be. Only the monexcitonic state can recombine radiatively and we show that its QE, i.e., the probability that the *e-h* pair recombination generates a photon, is greater than 95%. Using $C2$, we recorded the fluorescence of an individual NC. Increasing progressively the pump power, we measured that the maximal intensity I_{max} is equal to 350 ± 20 kHz (35 photons per $t_b = 0.1$ ms). Let us now illustrate how $C1$ permits to characterize the delays between photons for the bright state emission. Performing another fluorescence recording, we define the on state threshold as half of the maximal number of photon pairs per time bin ($t_b = 1$ ms). Selecting the photons detected during the consecutive bright states, we can calculate the histogram of the delays between photons (Fig. 1). The absence of photon coincidences at zero delay proves that only single photon are emitted during on states. Considering the laser repetition rate for $C2$ (200 ns), we deduce that 7% of the laser pulses produce a single photon which is detected by our experimental setup. To evaluate the QE of the monoexcitonic state of our CdSe-CdS NCs, we measured the maximal collected intensity obtained with standard CdSe-ZnS NCs (2.5 nm core radius, $\lambda =$ 620 nm peak emission) of which QE has been measured independently [12] and found to be higher than 95%. In average, we found that the number of emitted and collected photons per pulse is equal to 7.1% ($\pm$ 0.4%), showing that the fluorescence QE of the monoexcitonic state of CdSe-CdS NCs is greater than 95%. To confirm that the QE is very close to 1, we considered the optical losses of each element of our setup (lenses, filters, microscope objective, photodiodes) and calculated that the collection efficiency of our setup cannot exceed 8,5%.

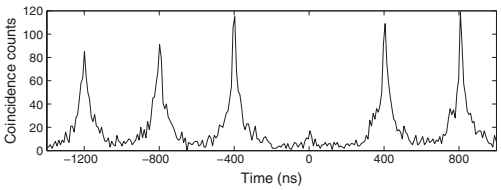


FIG. 1. Histogram of coincidence counts of the on state under high pulsed excitation.

As standard CdSe-ZnS NCs, CdSe-CdS exhibit on periods with a fluorescence QE of the monoexcitonic state close to 1 [12]. The growth of a ZnS thin shell on a CdSe core permits to obtain nearly perfect QE, but blinking characterized by long off events is observed. In the case of a thick CdS shell, a QE close to 1 and quasisuppression of blinking are simultaneously obtained.

Saturation of monoexcitonic emission is reached for very high pump power for which many *e-h* pairs are created by the same laser pulse. As for standard CdSe-ZnS NCs, we observe the absence of signal at zero delay in the coincidence histogram. This demonstrates that, if more than one *e-h* pair are generated by a single pulse excitation, Auger recombination is the preferential energy relaxation channel until only one electon hole pair remains.

We now analyze the fundamental properties of low emitting and bright states. In order to avoid any multiexcitonic process, we choose a pump power for which the probability to generate several *e-h* pairs by one pulse is low. In the following, we adjust the pump power to a value μ to get the mean intensity of the on state equal to 54 kHz. The probability to create at least 1 *e-h* pair by pulse is then equal to $I/I_{max} = 15.4\%$. Since the laser wavelength is much shorter than the emission wavelength, an *e-h* pair is always created in a highly excited state belonging to a quasi continuum. No blockade effect [13] can occur and

we can assume that the probability to generate an *e-h* pair does not depend on the presence of *e-h* pairs in the NC. The generation of each *e-h* pairs is an independent process and the number of *e-h* pairs excited by an individual laser pulse follows a Poissonian statistics. Let us call $P(n)$ the probability to have n *e-h* pairs after one pulse. If $\sum_1^\infty P(n) = 15.4\%$, we deduce $P(1) = 14.2\%$ and $\sum_2^\infty P(n) = 1.2\%$. The probability to excite multi *e-h* pairs is much lower than the probability to create a single *e-h* pair [14].

In Fig. 2(a), we plotted a zoom of the intensity trace ($t_b = 1$ ms, total time recording $= 180$ s) we obtained and the corresponding intensity histogram [Fig. 2(b)]. The emission of a dark region without any NC has been recorded for the same pump power. The corresponding signal has a mean value equal to 1.35 photons per ms. The crucial point is that the low emitting states are not dark states as in the case of standard CdSe-ZnS NCs. Their intensity are well above the background signal (1.35 photons per ms). For the high and low emitting states, we call I_h and I_l the intensity values corresponding to the maximum of the two peaks. Using the data of Fig. 2, we find $I_h = 54$ photons per ms and $I_l = 10$ photons per ms. For each peak, if we consider a Poissonian distribution having the same mean value, we find a standard deviation of the order of 65% of the fluctuations experimentally observed. This suggests that the low and high emitting states can be mostly described by two states.

Selecting the photons detected for intensity ranging from 50 to 58 photons per ms [range *B* of Fig. 2(b)], we plotted the PL decay time of the bright periods [Fig. 2(c)]. For the range [0–200 ns], which corresponds to the delay between each laser pulse, the decay is described by a monoexponential curve corresponding to a lifetime of $62(\pm 1)$ ns. For the low emitting state (intensity ranging from 8 to 13 photons per ms, range *A* of Fig. 2(b)], we find also a monoexponential decay for the first decade with a lifetime of $8.5(\pm 0.5)$ ns. Finding monoexponential decays for each intensity level confirms the possibility to describe the NC fluorescence by two emitting states. The bright state corresponds to the monoexcitonic neutral state of the NC. As for standard CdSe-ZnS NCs, we suppose that low emission is observed when the NC is ionized. The hole being well confined in the CdSe core while the electron is delocalized in the whole structure, the ionization process most probably occurs when the electron escapes from the NC. We can consider that the excited NC is then described as a trion.

For the same pump power μ, we also recorded the delays between photons using $C1$ ($t_b = 10$ ms, total time recording $= 180$ s). In Fig. 3(a), we plotted the number of photon pairs per 10 ms time bin detected during 2 s and the thresholds we used to define the grey and on states. Figure 3(b) [respectively, Fig. 3(c)] represents the histogram of delays between photons for the on state (respectively the low emitting state). The complete absence of peak at zero delay demonstrates that the fluorescence of the bright and grey states correspond to single photon emission. The decays of the histogram peaks is in agreement with the values of the lifetime decays measured with the configuration $C2$ [15].

The results obtained with the two configurations show that the CdSe-CdS can be pictured as a system randomly switching between the two states represented in Fig. 4. In the bright state, the recombination of an *e-h* pair is purely radiative. The radiative lifetime is equal to $1/k_{\mathrm{rad}} = 62$ ns. In the grey state, two ways of recombination are in competition. The *e-h* pair can recombine radiatively giving rise to a single photon (rate k'_{rad}). Through an Auger process (rate k_A), it can also transfer its energy to the hole remain-

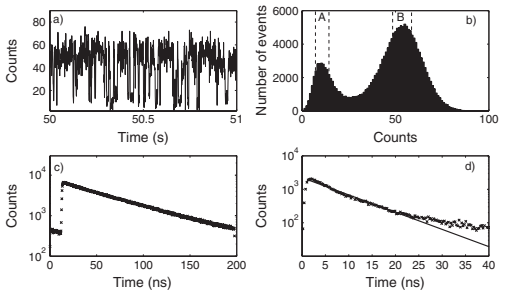


FIG. 2. (a) Fluorescence intensity of a single CdSe-CdS NC (configuration $C2$, zoom of 1 s). The pump power is adjusted to have a probability to excite the NC by one laser pulse equal to 15.4%. (b) Intensity histogram corresponding to (a). (c) PL decay of the "bright" state [range *B* of (b)]. (d) PL decay of the grey state [range *A* of (b)]. The line is an exponential decay with a lifetime of 8.5 ns.

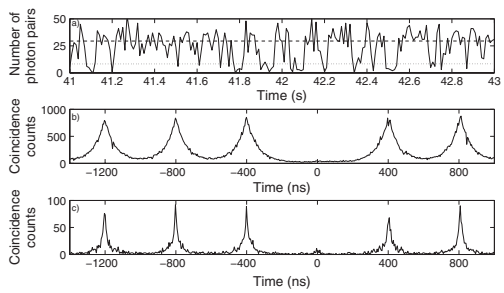


FIG. 3. (a) Number of photon pairs per time bin ($t_b = 10$ ms) (configuration $C1$, zoom of 2 s). The intensity excitation μ is the same as the one of Fig. 2. The dotted line represents the threshold for the grey state, and the dashed line corresponds to the threshold for the on state. (b) Histogram of coincidence counts for the on state. (c) Histogram of coincidence counts for the grey state.

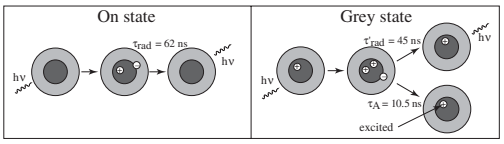


FIG. 4. Scheme presenting the on and grey states. (a) For the on state, the absorption of one photon results in the emission of one fluorescence photon. (b) For the grey state, two recombination processes of an *e-h* pair are possible. The first one corresponds to a radiative process. In the second one, the *e-h* pair energy is transferred to the remaining carrier.

ing in the core of the NC. The desexcitation rate k of the PL is the sum $k'_{\mathrm{rad}} + k_A$ of the two processes rates.

From the histogram [Fig. 2(b)], we now deduce the QE $Q' = k'_{\mathrm{rad}}/(k'_{\mathrm{rad}} + k_A)$ of the grey state, i.e., the probability of the electron to recombine radiatively with one of the two holes. Since the laser excitation wavelength corresponds to an energy of 3.11 eV far above the band edge of CdSe and CdS, the absorption of the neutral and charged NCs are equal. Indeed, differences between the two absorptions spectra have been measured but only for energies corresponding to transitions implying the most confined levels of the hole and electron [16]. For optical transitions which do not correspond to any strong resonance, the NC absorption cross section can be theoretically described using the formalism of light scattering by small particles [17–19]. In this case, we can consider that the probability to excite the NC does not depend on its ionization state. Considering the perfect QE of the monoexcitonic bright state, the ratio between the grey state intensity I_l and the bright state intensity I_h is equal to the QE of the trion grey state. From data plotted in Fig. 2(b), we obtain $Q' = 0.19(\pm 0.01)$. Using the expresions of k'_{rad} and Q', we calculate $1/k'_{\mathrm{rad}} = 45(\pm 5)$ ns and $1/k_A = 10.5(\pm 0.7)$ ns.

In contrast with CdSe-ZnS NCs, Auger processes are less efficient in CdSe-CdS NCs due to delocalization of the electron in the shell. If photon emission of charged CdSe-ZnS NC is completly quenched by Auger interaction, we observe photoluminescence from a charged CdSe-CdS NC with a QE of about 19%. Our results also demonstrate the decrease of the radiative lifetime in case of ionization (from 62 to 45 ns). Such observation has already been made on charge and neutral biexcitonic emission of an ensemble of semiconductor NCs [20].

In conclusion, we used an original method to investigate the emitting states of CdSe-CdS NCs which are very promising due to their very reduced blinking. Measuring the delays between photons and the lifetime selectively for low and high emitting states, we first demonstrated that bright states correspond to single photons emission due to radiative monoexcitonic recombination. The QE of this process is close to unity. Under low excitation power, the low emitting state was found to be a grey state and not a dark state as for standard core-shell NCs. It corresponds to a radiative recombination of a trion exhibiting a QE of 19%. Finally, at the single molecule level, we investigated the consequences of the delocalization of the electron in the NC shell and the induced reduction of Auger processes efficiency. If Auger processes still prevent multiexcitonic emission of the on state, the trion can recombine radiatively. The reduction of the Auger effect results in non dark, low intensity emitting periods. Our results may be the first step towards nanocrystals characterized by an Auger recombination of the ionized nanocrystal less efficient than radiative recombination.

We thank P. Guyot-Sionnest for fruitful discussions. This work has been supported by CNANO Ile de France and the Agence Nationale pour la Recherche.

*benoit.dubertret@espci.fr
†hermier@physique.uvsq.fr

[1] V. I. Klimov *et al.*, Science **287**, 1011 (2000).
[2] X. Michalet *et al.*, Science **307**, 538 (2005).
[3] P. Michler *et al.*, Nature (London) **406**, 968 (2000).
[4] M. Nirmal *et al.*, Nature (London) **383**, 802 (1996).
[5] M. Kuno *et al.*, J. Chem. Phys. **112**, 3117 (2000).
[6] X. Brokmann *et al.*, Phys. Rev. Lett. **90**, 120601 (2003).
[7] M. Kuno *et al.*, J. Chem. Phys. **115**, 1028 (2001).
[8] S. Hohng and T. Ha, J. Am. Chem. Soc. **126**, 1324 (2004).
[9] B. Mahler *et al.*, Nature Mater. **7**, 659 (2008).
[10] Y. Chen *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 5026 (2008).
[11] D. Oron *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 035330 (2007).
[12] X. Brokmann *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 107403 (2004).
[13] A. Imamoglu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 210 (1994).
[14] In principle, we could decrease the pump power to a value lower than μ in order to increase the ratio $P(1)/\sum_2^\infty P(n)$. Yet, the pump power must be high enough to get the grey state intensity greater than the background signal.
[15] X. Brokmann *et al.*, Appl. Phys. Lett. **85**, 712 (2004).
[16] K. Shimizu, Ph.D. thesis, Massachusetts Institute of Technology, Boston, 2002.
[17] C. A. Leatherdale *et al.*, J. Phys. Chem. B **106**, 7619 (2002).
[18] van de Hulst and H. C. Light, *Scattering by Small Particles* (Dover Publications, New York, 1981), 2nd ed.
[19] S. Berciaud, Ph.D. thesis, Université de Bordeaux 1, 2006.
[20] C. Bonati *et al.*, Phys. Rev. B **71**, 205317 (2005).

IOP PUBLISHING JOURNAL OF PHYSICS B: ATOMIC, MOLECULAR AND OPTICAL PHYSICS

J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **42** (2009) 114003 (5pp) doi:10.1088/0953-4075/42/11/114003

Quantum cascades of photons in colloidal core-shell quantum dots

S Buil[1], P Spinicelli[2], I Mallek-Zouari[1], G Camps[1], X Quélin[1], B Mahler[3], B Dubertret[3] and J-P Hermier[1]

[1] Groupe d'Étude de la Matière Condensée, Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines, CNRS UMR8635, 45 avenue des États-Unis, 78035 Versailles, France
[2] Laboratoire Kastler Brossel, École normale supérieure, Université Pierre et Marie Curie, CNRS UMR8552, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France
[3] Laboratoire Photons Et Matière, CNRS UPR5, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris, France

E-mail: hermier@physique.uvsq.fr and benoit.dubertret@espci.fr

Received 19 January 2009, in final form 16 April 2009
Published 15 May 2009
Online at stacks.iop.org/JPhysB/42/114003

Abstract
Individual colloidal core-shell nanocrystals represent very promising single photon emitters. Recently, progress concerning the synthesis of their shell enabled strong reduction of their fluorescence intermittency, which was their main drawback. We show that the synthesis of thick shells also enables us to modify the Auger effect efficiency which is a crucial parameter to control the quantum optical properties of an individual nanocrystal fluorescence. We demonstrate that these improvements open the possibility of generating quantum cascades of photons.

1. Introduction

Colloidal semiconductor nanocrystals (NCs) are promising emitters for a wide range of applications. They are photostable, bright and operate at room temperature. They were first used for the realization of new optoelectronic devices like organic light-emitting devices or lasers [1–3]. These nanoemitters can also be dissolved in aqueous solutions and their surface can be functionalized with a very large number of chemical groups. These properties make them very attractive for biological labelling [4]. In this field, collecting the fluorescence of single NCs has permitted us to explore complex biological systems (a very complete review is given in [5]). In the domain of quantum information processing, single NCs are considered as very efficient single photon sources. They could be used for quantum cryptography at room temperature [6, 7]. At cryogenic temperature, recent results concerning the time coherence of their emission show that photons coalescence could be obtained [8].

When investigated at the single molecule level, the fluorescence of individual NCs exhibit many other features which are hidden when NCs ensembles are observed. The most impressive ones are the diffusion of their wavelength emission [9] and the blinking of their fluorescence [10]. This alternation between bright 'on' states and dark 'off' states has been the object of many studies since it was discovered by the Bawendy group in 1996 [10]. From a fundamental point of view, the duration of 'off' periods was found to follow Lévy statistics [11, 12] inducing remarkable phenomena such as statistical aging and non-ergodicity [13]. This singular statistics is also characterized by non-finite variance and mean. The main practical consequence is that dark periods of about the observation duration are always observed. When individual NC fluorescence is collected, these arbitrary long off periods represent the main defect of colloidal NCs.

The investigation of the duration of the off states and bright states enabled us to clarify the origin of blinking. A NC switch-off corresponds to the ionization of the NC. An electron or a hole escapes from the NC. When another electron–hole pair is optically generated, it recombines non-radiatively through an Auger process with the remaining career [11, 12]. Various approaches were implemented to suppress, or at least reduce, the fluorescence intermittency [14, 15]. A very promising result was recently reached independently by two groups [16, 17]. In order to isolate the NC from its close environment and prevent its ionization, a very thick shell was grown on the core of the NC.

The strong reduction of blinking was obtained with a CdS shell. Compared to a ZnS shell, using a CdS shell has a strong implication in terms of the carrier's localization. For

 © 2009 IOP Publishing Ltd Printed in the UK

CdSe–ZnS NCs, electron and hole wavefunctions are both localized in the core of the nanostructure. Because of the relative position of the conduction band between CdS and CdSe, in the case of CdSe–CdS NCs, the electron wavefunction spread in the whole NC structure. The electron delocalization impacts many optical properties of the CdSe–CdS NCs. While the shell thickness increases, a redshift of the wavelength emission occurs and the radiative decay rate decreases because of the reduction of carrier wavefunction overlap [16]. The efficiency of Coulomb processes such as Auger recombinations is also reduced.

In this paper, we investigate the consequences of the modification of the Auger effect efficiency in terms of single photon generation. After briefly explaining the crucial influence of the Auger effect, we discuss the opportunities opened by the possibility of controlling the localization of carriers. If blinking reduction has been obtained through the reduction of the interaction between the NC and its close environment, we show that blinking reduction could also arise from the reduction of the Auger process efficiency. Finally, we present results demonstrating that thick CdS shells offer the opportunity to get multiexcitonic radiative recombinations.

2. Experimental setup

In our experiments, a nanomolar solution of NCs is spin-coated on a glass coverslip. We investigated two kinds of NCs: CdSe–ZnS and CdSe–CdS core-shell structures. The CdSe–ZnS NCs we synthesized are standard NCs emitting at 620 nm. CdSe–CdS NCs synthesis is described in [16]. A CdSe core is covered by a CdS layer of which thickness reaches a value as high as 5 nm. They also emit at 620 nm with a FWHM of 30 nm. To study the fluorescence of single NCs, we collect their emission with a confocal microscope (oil immersion objective, NA = 1.4). A 400 nm pulsed laser diode (Picoquant) provides the pulsed excitation. The pulse duration (lower than 300 ps) is much shorter than the radiative lifetime (about 60 ns for CdSe–CdS NCs and 20 ns for CdSe–ZnS NCs) which enables the observation of single photon emission. Delays between photons are measured through a high sensitivity Hanbury–Brown and Twiss setup based on two avalanche photodiodes (PerkinElmer, time resolution of 300 ps) which are connected to a data acquisition card (Picoquant, TimeHarp 200). With a time resolution of 1.1 ns, we can obtain the histogram of the delays between photons when this delay is lower than 4.7 μs. For the whole duration of the experiment, this card also records the absolute arrival time of the first photon of a pair with a time resolution of 100 ns. Then, we can get the number of photon pairs versus time with an arbitrary time bin t_{bin}. In the following results, since the number of photon pairs detected is of the order of 2×10^4 per second, the time bin cannot be lower than 10 ms. Otherwise, the number of event per time bin is too low.

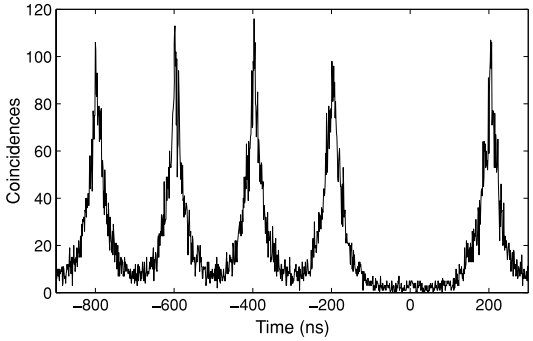


Figure 1. Histogram of coincidence counts of a single CdSe–ZnS NC fluorescence. The laser excitation is adjusted to a value close to saturation.

3. Few photon emission with colloidal NCs

3.1. Colloidal CdSe–ZnS NCs

We first discuss the main optical properties of CdSe–ZnS NCs in terms of single photons emission. In figure 1, we have represented the typical histogram of the delay between photons emitted by a single emitter excited close to saturation. After background substraction of the photodiode darkcounts, the coincidences at zero delay are found to be very close to zero demonstrating nearly perfect single photon emission. This perfect antibunching first comes from three-dimensional confinement which results in a discrete energy spectrum. However, compared to atoms, semiconductor NCs exhibit a difference: at a high excitation pump rate, various electron–hole pairs can be optically generated by a single laser pulse. In principle, these multiexcitonic states could recombine radiatively preventing single photon observation. The crucial point is that Auger processes are very efficient in nanometer sized NCs. Experimental as well as theoretical results proved that Auger recombinations occur at rates as fast as 100 ps [18, 19], a timescale much shorter than the radiative lifetime (about 20 ns). This property is specific to NCs with a core radius lower than 4 nm. For molecular beam epitaxially grown quantum dots which are larger nanostructures or for larger NCs, multiexcitonic emission has been observed since the Auger effect efficiency is lower [20, 21].

As already mentioned, Auger processes play a very important role in another fundamental optical property of NCs when observed at the single molecule level: the fluorescence blinking. In addition, Auger processes can assist the NC ionization resulting in its extinction. For low optical power excitation, when only one electron–hole pair is optically generated, the charge carrier escape by the tunnel effect through the shell. For higher power excitation, multi-electron–hole pairs are created. In this case, Auger recombination can assist the ionization process. A first electron–hole pair recombination can provide the energy making the tunnel effect easier.

The synthesis of a ZnS shell represented a crucial progress in the synthesis of colloidal NCs. It is very commonly used

to passivate the unbounded electrons on the surface which constitute very efficient surface traps. This significantly improves the quantum yield of the NCs. For bare NCs, the quantum yield measured on ensembles is lower than 10%. For core-shell structures, ensemble quantum yield can reach 60%. Measuring the quantum efficiency at the single molecule level, it has been found that the quantum efficiency when the NC is bright is greater than 95% [22]. The discrepancy between the results obtained for ensembles or single emitters is due to the fact that blinking cannot be taken into account in ensemble measurements: all the NCs are considered as bright since it is not possible to distinguish between non-unity quantum yield and fluorescence intermittency.

In addition with trap carrier passivation, the ZnS shell was chosen to confine carriers in the core of the NC. Band alignments between ZnS (bandgap, 3.66 eV) and CdSe (bandgap, 1.74 eV) induces a confinement of both electrons and holes in the core of the NC. In order to prevent the escape of a charge carrier, many groups tried to synthesize thicker shells. However, the lattice mismatch between CdSe and ZnS (13%) prevents epitaxial growth of shells showing no defects and having a thickness greater than 0.6 nm (two atomic monolayers). The pressure between the core and the shell reaches very high values [23]. For thick shells, it relaxes through the formation of defects and blinking then cannot be suppressed. This explains why blinking statistics does not depend on the ZnS thickness [24].

3.2. Colloidal CdSe–CdS NCs

Suppression of blinking has first been attempted through the modification of the close environment of the NC. In a pioneer work, Hohng *et al* [14] passivated the NC surface with thiol groups. Other electron donating groups were also used [25]. More recently another very promising strategy was developed. At the same time, two groups demonstrated the possibility of growing a very thick CdS shell on a CdSe core [16, 17]. Lattice mismatch between CdSe and CdS is equal to 4% enabling the epitaxial deposition of 20 layers of CdS (thickness of 5 nm) on a 1.4 radius CdSe core.

At the single molecule level, blinking reduction has been investigated in detail [16]. At an observation rate of 30 Hz, most NCs do not blink for many minutes. At the ms timescale, low emitting periods are detected but the essential point is that their statistics correspond to short-tailed ones. Their duration does not exceed 50 ms. In contrast with CdSe–ZnS NCs, it has also been found that CdSe–CdS spend most of time in a high emitting state. The blinking reduction depends crucially on the CdS shell thickness in strong contrast with the results obtained with ZnS shells. As CdSe–ZnS NCs, 'on' states exhibit a quantum efficiency very close to unity [26]. This result, already obtained for thin shells, was expected for thick shells.

CdSe–ZnS NCs where electron and hole occupy the same volume are called type-I. In type-II NCs like CdTe–CdSe NCs, holes and electrons are located in different parts of the NC leading to a decrease of Coulomb interactions, which induces the reduction of the Auger process efficiency. Through

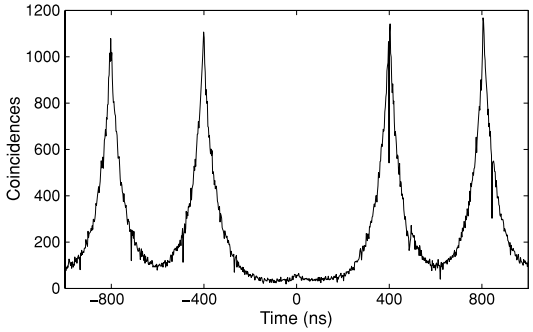


Figure 2. Histogram of coincidence counts of a single CdSe–CdS NC fluorescence. The laser excitation is adjusted to a value such that the probability of generating more than one electron–hole pair per pulse is very low.

a spectrospic study of multiexcitonic processes in type-II ensembles of CdTe–CdSe NCs, Oron *et al* demonstrated that Auger lifetime does not scale with the volume as for type-I NCs [27] and can reach the nanosecond timescale. Concerning CdSe–CdS NCs, a recent study also demonstrated the modification of Auger processes [26]. The modification of the off state optical property is a first illustration of the modification of Auger processes lifetime in this new kind of NCs. As already explained, a ionized CdSe–ZnS does not emit any photon due to Auger recombination of the trion. The intensity collected during a dark state corresponds to the background signal. In the case of CdSe–CdS NC, the Auger lifetime of the trion is as high as 10 ns. The radiative lifetime of the trion is of the same order (45 ns). The fluorescence quantum yield efficiency of the off state is then about 20%. The reduction of the Auger effect efficiency then results in a non-dark, low intensity emitting state. This may be a first step towards NCs exhibiting an Auger recombination rate of the ionized nanocrystal lower than the radiative recombination rate, leading to a complete suppression of the blinking [28].

These measurements were carried out when the probability of generating one electron–hole pair is more than 10 times greater than the probability of generating a multiexcitinic state. In this case, we observe single photon emission as demonstrated by figure 2 where we plotted the histogram of delays between photons for a low pumping rate. At higher pump rates, several electron–hole pairs can be generated by the same pulse. For the same NC, the corresponding histogram of the delays between photons is displayed in figure 3. At zero delay, in strong contrast with the result of figure 1 corresponding to a CdSe–ZnS excited close to saturation, we observe a peak demonstrating radiative recombination of multiexcitonic states generated by a single laser pulse. When compared to figure 2, the shape of the peak is also different. The peaks are much thinner showing that recombinations occur at the timescale of few nanoseconds. In the case of colloidal NCs, multiexcitonic emission was first observed by Fisher *et al* [21] who used nanocrystals

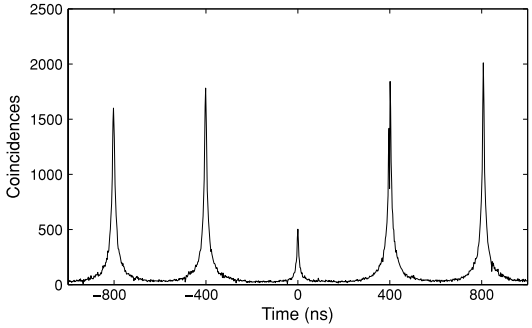


Figure 3. Histogram of coincidence counts of a single CdSe–CdS NC fluorescence. The laser excitation is adjusted to a value such that the probability of generating more than one electron–hole pair per pulse is very high.

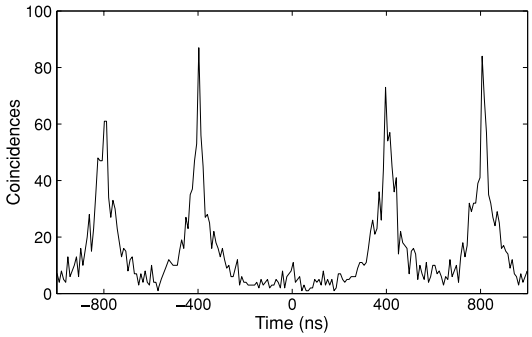


Figure 4. Histogram of coincidence counts for photons detected during 'on' states. The record is the same as that used for figure 3.

with a very large radius (greater than 5 nm) to reduce Auger processes.

In order to better understand the fluorescence properties of a CdSe–CdS nanocrystal excited close to saturation, we applied the same method we used to investigate the emission under low excitation. Using the data corresponding to figure 3, we also calculate the variation versus time of the number of photon pairs detected. We define the 'on' threshold as a half of the maximal number of photon pairs recorded per 10 ms time bin. The 'off' threshold is defined as a tenth of the 'on' threshold. We do not consider states having an intensity ranging between the 'on' threshold and the 'off' threshold since they correspond to several short 'on' and 'off' states which are not resolved at the 10 ms time bin. Selecting the photon pairs detected during the various bright (respectively off) states, we obtained the histogram of the delays displayed in figure 4 (respectively figure 5). The absence of a peak at zero delay in figure 4 shows that bright states are characterized by single photon emission. As commonly admitted, we consider that bright states are neutral. In this case, only the monoexcitonic state can recombine radiatively. The other electron–hole pairs decay non-radiatively through Auger processes. In contrast

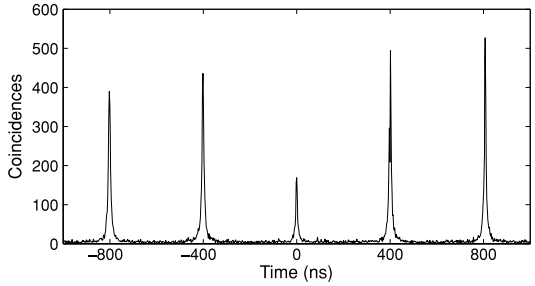


Figure 5. Histogram of coincidence counts for photons detected during 'off' states. The record is the same as that used for figure 3.

with the bright state emission, the histogram of the delays between photons detected during low state emission exhibits a high peak at zero delay. When compared to the peaks at other delays, it is even higher than the one obtained for all the photon pairs (figure 3). As demonstrated for low excitation power [26], the ionized state corresponding to low emission is not completely dark. Moreover, radiative recombinations of various electron–hole pairs generated by a single laser pulse can be observed in this state.

Our results demonstrate multiexcitonic emission of CdSe–CdS NCs. They were obtained at room temperature. Spectral measurements (data not shown) show that the linewidth of each peak emission is too large to distinguish the various radiative processes. Further investigations will have to be carried out at cryogenic temperature. With a scheme analogous to that described in [20], it will be possible to investigate cross correlations between the emissions corresponding to the various peaks. Asymetric bunching and antibunching will enable to identify the various processes involved in the cascade of photons we have observed.

4. Conclusion and perspectives

Recent progress in the synthesis of colloidal NC shells has opened new opportunities in the field of quantum optics. The suppression of long 'off' periods is crucial to realize an efficient single photon source operating at room temperature. The reduction of blinking should also induce an increase of the time coherence of the single photons. Blinking and spectral diffusion which impacts the spectral linewidth of NCs emission are correlated since both come from the interaction between the NC and its close environment. Hence, CdSe–CdS should exhibit a long time coherence enabling time resolved quantum interferences between consecutive single photons.

The control of charge carrier wavefunctions is also fundamental to control the quantum optics properties of single NCs fluorescence. Through the modification of Auger process dynamics, not only can single photon emission be obtained but also multiexcitonic emission. In the field of quantum information processing, biexcitonic emission could be used to generate polarization entangled photon pairs. However, further studies, especially at cryogenic temperatures, are still

required to investigate the properties of radiative electron–hole pairs cascades.

From a more general point of view, the quantum engineering of the career wavefunctions in colloidal NCs can be used in a wide range of domains. Bussian *et al* [29] recently demonstrated the control of the magnetic exchange interactions in manganese-doped inverted core-shell ZnSe–CdS. These very promising nanostructures could be used in spin-based electronics.

Acknowledgments

J-PH acknowledges funding from Région Ile de France and Agence Nationale pour la Recherche, and BD thanks the Agence Nationale pour la Recherche for funding.

References

[1] Coe S, Woo W K, Bawendi M and Bulovic B 2002 *Nature* **420** 800
[2] Robel I, Subramanian V, Kuno M and Kamat P V 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 2385
[3] Malko A V, Mikhailovsky A A, Petruska M A, Hollingsworth J A, Htoon H, Bawendi M and Klimov V I 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1303
[4] Alivisatos A P 2004 *Nat. Biotechnol.* **22** 47
[5] Michalet X, Pinaud F F, Bentolila L A, Tsay J M, Doose S, Li J J, Sundaresan G, Wu A M, Gambhir S S and Weiss S 2005 *Science* **307** 538
[6] Lounis B, Bechtel H A, Gerion D, Alivisatos P and Moerner W E 2000 *Chem. Phys. Lett.* **329** 399
[7] Brokmann X, Giacobino E, Dahan M and Hermier J P 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 712
[8] Coolen L, Brokmann X, Spinicelli P and Hermier J P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 027403
[9] Neuhauser R G, Shimizu K T, Woo W K, Empedocles S A and Bawendi M 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 3301
[10] Nirmal M, Dabbousi B O, Bawendi M G, Macklin J J, Trautman J K, Harris T D and Brus L E 1996 *Nature* **383** 802
[11] Kuno M, Fromm D P, Hamann H F, Gallagher A and Nesbitt D J 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 3117
[12] Kuno M, Fromm D P, Hamann H F, Gallagher A and Nesbitt D J 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 1028
[13] Brokmann X, Hermier J P, Messin G, Desbiolles P, Bouchaud J P and Dahan M 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 120601
[14] Hohng S and Ha T 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 1324
[15] Fomenko V and Nesbitt D J 2008 *Nanoletters* **8** 287
[16] Mahler B, Spinicelli P, Buil S, Quélin X, Hermier J P and Dubertret B 2008 *Nat. Mater.* **7** 659
[17] Chen Y, Vela J, Htoon H, Casson J L, Werder D J, Bussian D A, Klimov V I and Hollingsworth J A 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 5026
[18] Acherman M, Hollingsworth J A and Klimov V I 2003 *Phys. Rev.* B **68** 245302
[19] Wang L W, Califano M, Zunger A and Franceschetti A 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 056404
[20] Moreau E, Robert I, Manin L, Thierry-Mieg V, Grard J M and Abram I 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 183601
[21] Fisher B, Caruge J M, Zehner D and Bawendi M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 087403
[22] Brokmann X, Coolen L, Dahan M and Hermier J P 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 107403
[23] Ithurria S, Guyot-Sionnest P, Mahler B and Dubertret B 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 4
[24] Heyes C D, Kobitski A Y, Breus V V and Nienhaus G U 2007 *Phys. Rev.* B **75** 125431
[25] Early K T, McCarthy K D, Hammer N I, Odoi M Y, Tangirala R, Emrick T and Barnes M D 2007 *Nanotechnology* **18** 424027
[26] Spinicelli P, Buil S, Qulin X, Mahler B, Dubertret B and Hermier J-P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 136801
[27] Oron D, Kazes M and Banin U 2007 *Phys. Rev.* B **75** 035330
[28] Efros A L 2008 *Nat. Mat.* **6** 612
[29] Bussian D A, Crooker S A, Yin M, Brynda M, Efros A L and Klimov V I 2008 *Nat. Mater.* **8** 35

Chapitre 5

Matériaux composites fluorescents à haut indice.

5.1 Introduction.

5.1.1 Motivations.

L'objectif final de ce travail est d'augmenter le rapport signal sur bruit de puces à ADN en utilisant une géométrie innovante. Le principe que l'on souhaite mettre en oeuvre repose sur l'excitation des fluorophores marquant l'hybridation d'un brin d'ADN sur une puce par ondes évanescentes en réalisant un guide d'onde optique en couche mince (d'épaisseur inférieure à un micron) déposé à la surface de la puce et dopé par des quantum dots (figure 5.1).

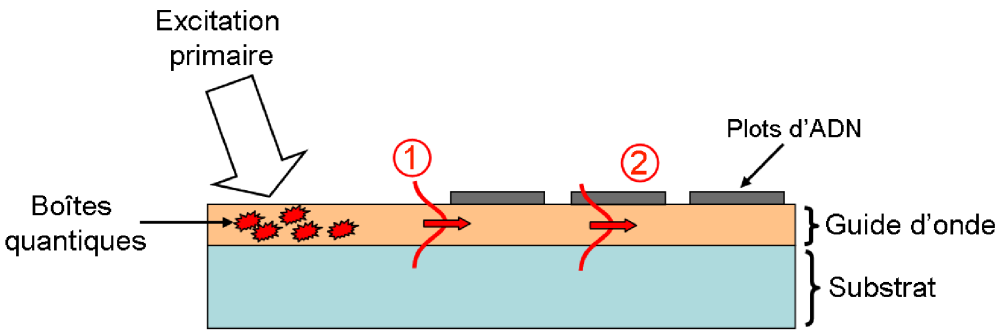


FIGURE 5.1: Schéma de principe du dispositif d'excitation des plots d'ADN par onde évanescente que nous souhaitons développer.

Cette approche contribuerait à réduire le bruit de lecture de la puce à ADN d'un facteur 10 à 100, d'une part en augmentant fortement la densité d'excitation des plots d'ADN, et d'autre part en réduisant significativement le volume excité par ondes évanescentes (la longueur de pénétration de l'onde évanescente au niveau des plots d'ADN serait de l'ordre de 200nm) ce qui permettrait de plus de travailler sans lavage de la lame.

Cette approche nécessite :

- La fabrication de quantum dots dédiés, dont le maximum de fluorescence permettrait une excitation efficace des marqueurs de l'ADN et de rendement quantique maximum afin d'effectuer une injection de la lumière dans le guide avec un minimum de pertes.

- Une forte densité de quantum dots afin d'absorber un maximum de l'excitation primaire.
- Une géométrie adaptée permettant un couplage efficace de la fluorescence des quantums dots avec le guide d'onde. La meilleure manière de procéder dans ce cas étant de doper directement le guide et donc de réaliser un composite QDs / guide d'onde.

Genewave se chargeant de développer un guide d'onde sol-gel efficace, nous nous sommes pour notre part attachés à développer des stratégies permettant la fabrication d'un composite à base de quantum dots qui conserve les propriétés optiques de fluorescence de ceux-ci tout en étant le moins diffusant possible (sans agrégation des nanocristaux).

5.1.2 Géométries utilisables.

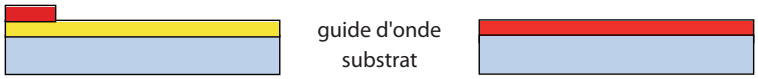


FIGURE 5.2: Schéma des 2 géométries envisagées. Soit un composite contenant les dots est déposé à la surface du guide (gauche), Soit le guide d'onde est uniformément dopé avec des quantum dots (droite).

Nous avons essentiellement travaillé sur deux types de géométries (figure 5.2) : soit le guide d'onde sol-gel est directement dopé à l'aide de QDs, soit un dépôt dense en dots est réalisé à l'extrémité du guide, en ajustant la géométrie du dépôt et son indice de réfraction afin d'obtenir une injection efficace de la fluorescence au sein du matériau de haut indice. L'avantage du dépôt en surface est sa réalisation aisée (dip-coating par exemple) mais l'indice du composite devrait théoriquement être plus élevé que l'indice du guide afin d'assurer un couplage efficace.

Le dopage uniforme assure un couplage maximal de la fluorescence au sein du guide mais les phénomènes de réabsorption induisent des pertes importantes de flux au fur et à mesure de la propagation de l'onde guidée.

5.1.3 Approches envisagées.

Quels matériaux pourraient alors nous permettre d'obtenir un composite à base de quantum dots fortement fluorescent et d'indice élevé ?

La réponse la plus évidente serait une couche dense de nanocristaux. L'indice élevé proviendrait du semi-conducteur lui même. Un calcul d'ordre de grandeur nous renseigne sur la faisabilité de cette approche : si l'on considère des nanocristaux de structure coeur/multicoque ce qui induit un diamètre relativement important (en général 7.5 nm de diamètre pour les nanocristaux optimisés pour ce type d'application) recouverts d'une couche de ligands de 1.5nm d'épaisseur, une couche dense de dots contient alors une concentration de 2mM de QDs ce qui est envisageable. Les inconvénients de la création d'une couche dense de dots sont nombreux :

- Risque de couplage électronique inter-dots, qui diminuera le rendement quantique du dépôt.
- Il est relativement aisé de réaliser une couche dense de quelques dots d'épaisseur (évaporation d'une solution de QDs dans un mélange hexane/octane 9 :1 par exemple). Mais au delà (épaisseur de quelques centaines de nanomètres) le procédé est fastidieux et dégrade fortement (voire supprime) la fluorescence du dépôt.

- Une épaisseur importante présentera de nombreux défauts et sera fortement diffusante.
- Enfin, il sera nécessaire de réaliser un traitement ultérieur permettant d'assurer une cohésion à cette couche dense. Ce traitement diminuera également le rendement quantique du dépôt (en général, la couche dense est cross-linkée à l'aide de ligands bi-dentates tels que des dithiols ou des diamines).

Il est possible de réaliser un composite polymère/quantum-dots. Le laboratoire possède une certaine expérience de ce type de matériaux en particulier grâce à la thèse de François Drillat. La problématique est alors de réaliser ce matériau sans perte de fluorescence des nanocristaux et de plus de choisir un polymère permettant l'obtention d'un composite d'indice élevé.

Enfin, il a été précédemment démontré la faisabilité de films sol-gel incluant des quantum-dots colloïdaux. En général, de tels films sont réalisés en silice, il est tout de même possible d'adapter ces protocoles à des oxydes d'indice plus élevé tels que ZrO_2 ou TiO_2.

5.2 Quel type de synthèses ?

L'application envisagée induit un certain nombre de contraintes sur les propriétés optiques des nanocristaux.

5.2.1 Cahier des charges.

Dans un premier temps, nous souhaitons travailler avec la Cy5 en tant que fluorophore marqueur. L'excitation de ces fluorophores par onde évanescente que nous souhaitons mettre eu oeuvre va dans tous les cas être parasitée par une diffusion au niveau du spot d'ADN. Le signal brut que nous récupérerons sera donc un mélange de la fluorescence de Cy5 accompagné par une diffusion de la fluorescence des dots et de l'excitation primaire. Il est donc nécessaire de filtrer ces longueurs d'onde parasites afin d'obtenir un signal signifiant.

Le principal problème provient du fait que les quantum dots ne présentent pas une fluorescence nulle aux énergies inférieures au gap (longueurs d'ondes élevées). Il existe toujours des chemins de recombinaison radiatifs faisant intervenir des niveaux (pièges, défauts de surface) situés au sein de celui-ci et induisant donc une fluorescence dite de "deep-trap". Il faudra donc, d'une part choisir une longueur d'onde de fluorescence maximale des dots permettant une excitation correcte de la Cy5 ainsi qu'un filtrage efficace de leur fluorescence et d'autre part développer un type de synthèse permettant la minimisation de la fluorescence parasite ("deep-trap") aux longueurs d'onde élevées.

Les spectres d'excitation et de fluorescence de la Cy5 étant assez larges, nous pouvons imaginer exciter ce fluorophore aux alentours de 600nm et utiliser un filtre coupant avant 670nm pour la lecture des spots.

Le critère fixé par Genewave est alors d'obtenir un facteur d'au moins 1000 entre le maximum de fluorescence des nanocristaux et leur fluorescence parasite à 670nm.

5.2.2 Comparatif des synthèses.

Quel type de synthèse de nanocristaux coeur/coque permettra, parmi celles développées, de répondre à ces impératifs ?

Du fait de la polydispersité des populations de nanocristaux synthétisées, la largeur à mi-hauteur de la fluorescence est toujours de l'ordre de 30nm. La forme du pic n'étant de plus pas du tout gaussienne, n'avoir aucune fluorescence des QDs à 670nm implique

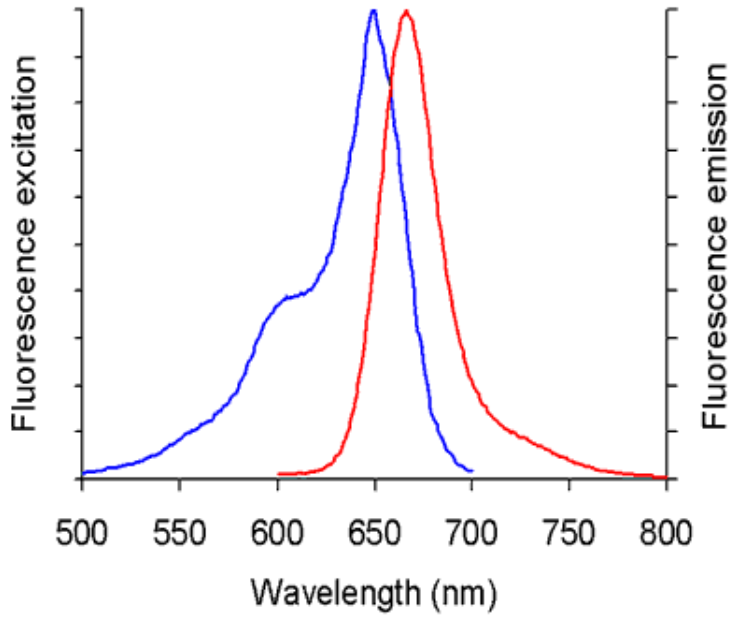


FIGURE 5.3: Spectres d'excitation (en bleu) et de fluorescence (en rouge) de la Cy5 dans un buffer à pH=7.2.

un maximum de fluorescence situé vers 600nm au maximum. Ce premier critère exclut les nanocristaux de type CdSe/CdS à coque épaisse, le dépôt de celle-ci décalant trop fortement vers le rouge la fluorescence des coeurs de CdSe initiaux. Il nous faut donc choisir entre les différents coeurs/coque CdSe/ZnS, CdSe/CdZnS et CdSe/CdS/ZnS, ces trois types de synthèses permettant l'obtention de nanocristaux fortement fluorescents avec un maximum situé vers 600nm.

Les applications envisagées nécessitant un échange de ligands de surface et/ou l'exposition des quantum dots à des conditions nuisibles à leur fluorescence, les structures CdSe/ZnS sont également à proscrire, elles subissent en général une perte de rendement quantique importante après toute modification de la surface.

La synthèse coeur/multicoque CdSe/CdS/ZnS par un protocole SILAR paraît alors être le meilleur choix pour répondre à l'ensemble des contraintes.

5.2.3 Le meilleur candidat.

Nous avons alors développé et optimisé un protocole de synthèse SILAR de nanocristaux CdSe/CdS/ZnS afin de répondre spécifiquement aux contraintes en termes de fluorescence.

Le protocole typique est celui décrit au chapitre synthèse. Les points importants sont :

- utiliser une population de coeurs initiaux suffisamment décalés dans le bleu afin de pouvoir y déposer une coque de CdS de quelques monocouches d'épaisseur (au moins trois) permettant de réaliser une adaptation du paramètre de maille efficace. Nous utilisons donc des coeurs émettant à 540-550nm, la coque de CdS décalera l'émission jusqu'à 590-600nm. Nous pouvons ajuster précisément la longueur d'onde de fluorescence du coeur/coque en jouant sur l'épaisseur de CdS.
- minimiser les phénomènes de nucléation secondaire. Pour cela, la synthèse de coeurs choisie est celle utilisant de l'acide tétradécylphosphonique, ce qui stabilise les pe-

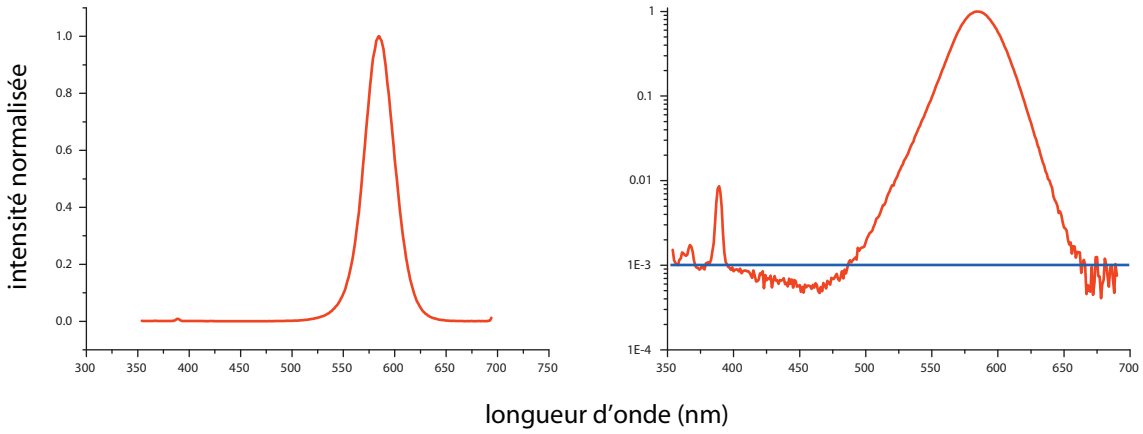


FIGURE 5.4: Spectre de fluorescence (échelle linéaire à gauche et semi-log à droite) de nanocristaux multicoques CdSe/CdS/ZnS respectant le critère de fluorescence parasite minimale.

tits CdSe et évite en partie la redissolution lors de la montée en température. De plus, nous travaillons avec un minimum d'amine primaire, toujours dans le but de minimiser la redissolution.

– enfin, après synthèse, les dots sont précipités une fois à l'éthanol puis au butanol. La précipitation au butanol fait également office de précipitation fractionnée et permet de supprimer la fraction des plus petits dots et la nucléation secondaire si elle a eu lieu. Cette étape est donc très importante, la population issue de la nucléation secondaire présentant en général une fluorescence parasite "deep-trap" plus importante.

En utilisant cette méthode, il est alors possible d'obtenir des QDs répondant au cahier des charges, dont le maximum de fluorescence est situé vers 600nm, possédant un facteur mille entre la fluorescence "band-edge" et la fluorescence parasite et un rendement quantique pouvant atteindre les 85%.

Il subsiste encore quelques problèmes de reproductibilité ; en particulier, le rendement quantique peut être un peu moins élevé.

5.3 Composites à base de polymères.

5.3.1 Contexte.

Nous souhaitons concevoir et fabriquer un composite à base de polymère (haut indice si possible) contenant une fraction élevée en quantum dots bien dispersés dans la matrice et conservant leurs propriétés de fluorescence. Nous pouvons imaginer trois stratégies :

– travailler par polymérisation : nous possédons une expérience importante dans la fabrication de billes de polymères contenant des nanocristaux, réalisées par polymérisation en miniémulsion (thèse de François Drillat). Pour que ce type d'approche fonctionne il est nécessaire d'utiliser des QDs multicoques, le processus de polymérisation radicalaire faisant fortement chuter le rendement quantique dans le cas contraire. De plus, afin d'assurer une dispersion homogène des nanocristaux au sein des billes, il faut réaliser un échange de ligands préalable, afin que ceux-ci ne s'agrègent pas durant la polymérisation. En conclusion, cette approche est assez lourde à mettre en oeuvre ; de plus, l'échange de ligands ainsi que le processus de polymérisation radicalaire vont tous les deux faire chuter le rendement quantique des nanocristaux,

chose que nous souhaitons éviter au maximum.

- mélanger polymère et quantum dots : cette approche paraît au premier abord beaucoup plus attractive. Il suffit de mélanger le polymère et les dots, tous deux en solution dans un bon solvant (toluène ou chloroforme par exemple) et d'évaporer le solvant. Le problème provient alors d'une agrégation partielle des quantums dots systématiquement observée. Le composite obtenu est fortement diffusant.
- utiliser un polymère fonctionnalisé ayant une affinité pour la surface des dots et réaliser un échange de ligands : afin de supprimer l'agrégation qui survient quand on sèche un mélange polymère/QDs, il est nécessaire d'augmenter l'affinité des dots avec le polymère. En général, ceci est effectué en réalisant un échange des ligands des dots pour que la surface de ceux-ci présentent le même motif que le polymère. Cette approche ne nécessite qu'un seul échange de ligands et permet d'obtenir des nanocristaux bien dispersés au sein de la matrice.

5.3.2 Approche retenue.

Nous utilisons une approche inspirée de la dernière présentée au dessus. En utilisant directement un polymère contenant un certain nombre de fonctions ayant une affinité pour la surface des dots, nous pouvons réaliser en une étape la solubilisation des nanocristaux dans le polymère qui jouera à la fois le rôle de matrice et de ligand des QDs.

Le polymère utilisé a été gracieusement fourni et synthétisé par Séverin Dronet du Laboratoire de Matière Molle et Chimie (MMC) de l'ESPCI. Celui-ci est un polymère dibloc statistique contenant 95% de fonctions MMA (methylméthacrylate) et 5% de fonctions acide méthacrylique (figure 5.5).

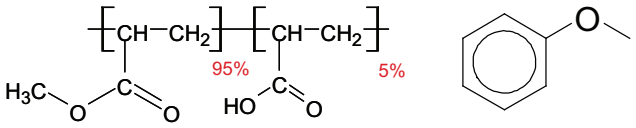


FIGURE 5.5: Schéma de copolymère statistique utilisé PMMA-PAA (Polymethylemethacrylate-polyacrylic acid) (à gauche) et de l'anisole, solvant utilisé pour celui-ci.

Nous avons alors mis au point un protocole de formation du composite permettant d'inclure jusqu'à 40% en masse de QDs, tout en conservant une parfaite dispersion de ceux-ci au sein de la matrice (le composite obtenu reste parfaitement transparent).

Les QDs synthétisés sont solubles dans tout solvant organique apolaire (entre autres l'hexane, le chloroforme et le toluène) alors que le polymère n'est pas soluble dans ceux-ci. Il est par contre soluble dans l'anisole (methoxybenzène, figure 5.5) et dans le mélange 1 :1 toluène/anisole. Un même volume de dots dispersés dans le toluène et de polymère dissous dans l'anisole sont mélangés pour former une solution limpide. Celle-ci est alors placée à l'étuve à 65°C durant 24 heures afin de favoriser l'échange de ligands. Après 24 heures, un volume d'hexane est ajouté à la solution, ce qui a pour effet de précipiter le polymère et les dots alors que les ligands initiaux de ceux-ci sont solubles dans l'hexane. Le mélange est centrifugé et le surnageant (ne contenant ni QDs ni polymère mais les ligands initiaux des dots) est retiré. Le précipité est alors soluble dans l'anisole pure et la solution obtenue polymère/dots est parfaitement limpide.

Ce composite peut alors être directement utilisable pour réaliser des films, simplement en le déposant sur une surface et en le laissant sécher.

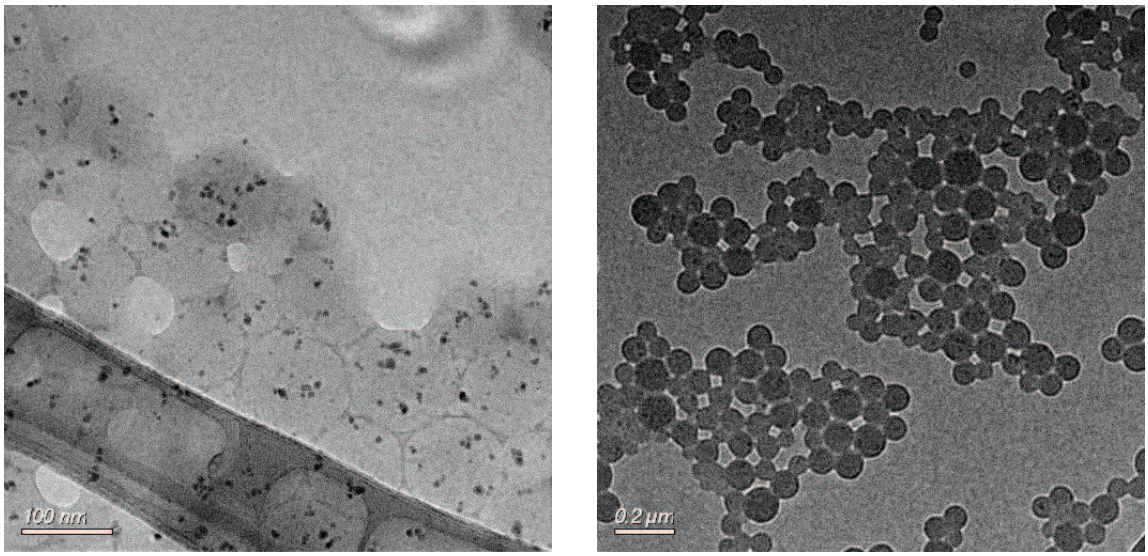


FIGURE 5.6: Images en TEM de billes de polymère contenant des dots réalisés par émulsion et évaporation de solvant.

Une seconde application intéressante de ce composite est la possibilité de réaliser très aisément des latex de polymère contenant des dots. Pour cela, la solution polymère/dots/anisole est mélangée à une solution eau/SDS (sodium dodecylsulfate, un surfactant) puis soniquée une heure afin d'obtenir une émulsion stable. Celle-ci est alors laissée à évaporer 24 heures à température ambiante sous agitation. L'anisole s'évapore totalement et nous obtenons un latex (stable plusieurs années) du composite polymère/dots. Les billes de polymère obtenues peuvent être très petites (une centaine de nanomètres de diamètre) tout en contenant plusieurs dots à chaque fois (figure 5.6). Ce développement marginal de nos activités sur les composites polymère/QDs, peut s'avérer très utile et fournir une méthode facile de fabrication de latex contenant plusieurs types de dots de couleurs différentes (billes code-barre).

5.3.3 Avantages et limitations.

L'approche développée est très efficace :

- elle permet un taux de chargement élevé en nanocristaux (40% en masse !)
- elle conserve parfaitement le rendement quantique des objets utilisés, ce qui rend cette méthode applicable également sur des nanocristaux moins résistants tels que les CdSe/ZnS ou les CdTe/CdSe et donc augmente la plage de longueurs d'ondes accessible.
- elle est facile à mettre en oeuvre, la solution de composite final est composée d'un solvant peu toxique et il est très aisé de réaliser des films homogènes et transparents avec cette solution.

Le principal problème rencontré est que le taux de couplage de ce composite avec le guide d'onde sol-gel développé par Genewave est extrêmement faible. L'indice du composite, même à taux de chargement élevé, n'est pas suffisant pour assurer une injection optimale de la fluorescence au sein du guide. Nous n'avons pas trouvé de polymère d'indice suffisant (le guide d'onde sol-gel développé par Genewave possède un indice de 1.75 environ) que nous pourrions utiliser comme matrice pour contourner ce problème. Nous nous sommes donc tournés vers la formation de composites sol-gel et l'inclusion directe des nanocristaux

au sein du guide.

5.4 Inclure des QDs dans une matrice sol-gel.

5.4.1 Dans la littérature.

Les composites QDs/silice sol-gel ont été développé dès 1997[141]par condensation de précurseurs de CdSe en présence d'aminopropyltriethoxysilane ou par infiltration directe de précurseurs de CdSe dans la matrice sol-gel et recuit ultérieur. L'incorporation directe de nanocristaux préalablement synthétisés est bien plus intéressante car elle permet un meilleur contrôle de la taille et de la cristallinité (et donc des propriétés de fluorescence) des quantum dots incorporés. Ce type de méthode a été exploré en détails, en particulier par le groupe de Moungi Bawendi au MIT[142, 143, 144]. L'approche généralement utilisée consiste en un échange préalable des ligands de surface des dots afin de les rendre solubles en milieu alcoolique. Un fois les nanocristaux dispersés dans l'éthanol, il suffit d'introduire les précurseurs de silice et de condenser la matrice sol-gel. Ce passage en milieu alcoolique se fait habituellement par un échange de ligands à l'aminopentanol. A ma connaissance, il n'y a pas d'autres approches décrites. Si il est nécessaire d'obtenir une matrice sol-gel d'indice plus élevé, la démarche est similaire, seul le précurseur sol-gel est modifié afin d'obtenir une matrice de TiO_2 ou de ZrO_2, tous deux d'indice plus élevé que la silice[142, 145].

Enfin, Mulvaney[145] a récemment rapporté la création de guides d'ondes en TiO_2 sol-gel dopé QDs. Il observe sur ceux-ci un très rapide photo-blanchiment qu'il attribue à l'alignement des bandes entre les semiconducteurs mis en oeuvre (les dots et le TiO_2) qui permettrait la fuite des électrons photo-générés dans la matrice TiO_2 donnant lieu à un photo-blanchiment irréversible.

5.4.2 Contraintes expérimentales.

Le sol-gel d'oxyde de titane développé par Genewave et permettant la réalisation de films minces (150nm environ), d'indice élevé (1.75) et de pertes faibles est réalisé par condensation du butoxyde de titane en milieu acide acétique concentré puis spin-coating de la solution sol-gel et cuisson sur plaque chauffante à faible température (100°C).

La solution sol-gel utilisée est alors fortement acide, à la différence des milieux sol-gel présentés dans la littérature pour l'incorporation de QDs qui sont basiques. Ce milieu acide acétique concentré empêche l'utilisation des protocoles usuels d'insertion des dots par solubilisation de ceux-ci en milieu alcoolique en utilisant de l'aminopentanol. En effet, on peut écrire :

l'aminopentanol se liant au dot par l'intermédiaire du doublet non liant de l'amine, la couverture de ligands se désorbe et peut être remplacée partiellement par l'acétate. La déstabilisation des ligands de surface induit une floculation immédiate des nanocristaux. Il est donc impossible d'inclure des dots échangés aminopentanol dans le guide d'onde sol-gel.

5.4.3 Quelques résultats.

En conséquence, nous avons adopté la démarche suivante. Les nanocristaux que nous utilisons ne sont solubles qu'en milieu organique apolaire. Pourtant, mélangés directement

à la solution sol-gel de Genewave et après précipitation, on remarque qu'une petite fraction des nanocristaux est bien dispersée dans le milieu. Nous allons alors tout faire pour augmenter la fraction soluble.

En jouant uniquement sur les solvants du milieu sol-gel et sur celui des QDs, nous avons ainsi réussi à obtenir des solutions sol-gel/QDs limpides et stables à des concentrations allant jusqu'à $100\mu M$ ce qui représente après séchage des composites à $400\mu M$ environ de concentration en dots.

Le protocole qui fonctionne est le suivant :

- *préparation du sol-gel :* 2.24g de $Ti(OBu)_4$, 1g de Butanol et 3.57g d'acide acétique sont mélangés dans un pilulier sous agitation magnétique et chauffés 30 minutes à 50°C. La solution est refroidie au bain de glace et un mélange de 1.11g d'eau et de 3.7g de butanol est ajoutée goutte à goutte. La solution gélifie alors partiellement et devient opalescente. Celle-ci est chauffée 1 heure à 50°C sous agitation, ce qui a pour effet de la rendre limpide à nouveau. Enfin, la solution sol-gel résultante est filtrée sur un filtre à 0.2micron et stockée au frigo.
- solubilisation des QDs : Les QDs coeur/multicoque CdSe/CdS/ZnS sont précipités à l'éthanol, séchés et resuspendus dans du THF (tétrahydrofurane) à une concentration de $500\mu M$. $400\mu L$ de la solution sol-gel et $100\mu L$ de solution de QDs dans le THF sont alors successivement introduits dans un eppendorf de 1.5mL. La solution se trouble immédiatement, signe de l'agrégation des dots. Après 15minutes sous agitation à température ambiante, le mélange redevient parfaitement limpide. Les nanocristaux sont donc parfaitement dispersés dans le milieu sol-gel.

La solution QDs/sol-gel résultante peut être stockée quelques heures mais il est préférable de l'utiliser tout de suite. Cette solution peut alors être déposée sur une lame de verre par spin-coating afin de former un guide d'onde dopé QDs.

Quelques analyses de ce dépôt ont été réalisées à Genewave. Il apparaît que la présence des dots augmente fortement la diffusion de l'onde guidée (celle-ci reste tout de même visible sur quelques millimètres après couplage par prisme). Le film composite peut également présenter des craquelures sur les bords et des "étoiles" (petits départs de fissures) quand il est observé au microscope optique. Enfin, et plus important, la fluorescence des dots est conservée dans le composite TiO_2 et l'on observe peu de photo-blanchiment (à la différence de Mulvaney[145]). En revanche, on observe un décalage relativement rapide de la fluorescence vers le bleu lors de l'excitation des dots. Ce phénomène est attribuable à une photo-oxydation de la coque. Il rend ce composite inutilisable en tant que tel pour exciter un fluorophore à la surface du guide, la longueur d'onde de fluorescence se décalant au cours du temps, l'efficacité d'excitation deviendrait de moins en moins bonne.

5.5 Conclusion.

Nous avons, en collaboration avec Genewave, développé avec succès deux approches (polymère puis sol-gel) de création de composites fluorescents et transparents, à taux de chargement élevé en quantum dots. Ces deux matériaux ne permettent pas actuellement d'injecter efficacement de la lumière au sein du guide d'onde sol-gel développé par Genewave. Il est encore nécessaire d'améliorer les composites obtenus, soit en augmentant substantiellement l'indice du composite polymère, soit en développant un composite sol-gel TiO_2/QDs de plus grande stabilité.

Chapitre 6

Conclusion générale.

Au cours de ces trois années de doctorat, le travail effectué a en grande partie porté sur le développement au laboratoire de l'activité de synthèse des quantum dots à structure coeur/coque. Nous sommes ainsi passé d'une utilisation des protocoles de synthèse organométallique de CdSe/ZnS uniquement à :

- L'utilisation de précurseurs moins toxiques et plus confortables à mettre en oeuvre (carboxylates de métaux en particulier)
- la caractérisation systématique des échantillons synthétisés en utilisant la spectroscopie d'absorbance et de fluorescence, la microscopie électronique et la diffraction des rayons X.
- le développement de structures coeur/coque diverses (CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdZnS...) ainsi qu'une compréhension plus fine de leurs mécanismes de croissance.

Ce développement continu de nos activités de synthèse et l'étude détaillée d'un système modèle : CdSe/CdS, nous a conduit, dans un premier temps, à la mise en évidence d'un nouvel effet des ligands de surface sur la cristallinité des dots. Le remplacement des ligands carboxylates par des amines primaires sur des petits nanocristaux de CdSe de structure zinc-blende conduit à leur transition cristalline vers la structure wurtzite, cette transition pouvant être partielle suivant la taille du nanocristal. Cette observation nous a permis de rationaliser partiellement les synthèses mises en oeuvre et en particulier de prendre conscience que les protocoles de synthèse de coque donneraient des résultats différents suivant la structure cristalline et la taille des coeurs initiaux. Ces observations ont en particulier conduit au développement réussi de protocoles de synthèse de coque CdZnS sur les nanocristaux zinc-blende CdTeSe.

Le deuxième volet des travaux effectués durant cette thèse a concerné l'étude des fluctuations d'intensité de nanocristaux uniques CdSe/CdS. Les quantum dots "classiques", CdSe/ZnS par exemple présentent en effet des fluctuations d'intensités entre un état non-émissif, "noir" et un état émissif "brillant". Ce clignotement apparaît à toutes les échelles de temps et constitue une limitation importante pour l'utilisation de ces émetteurs uniques. Nous avons montré que la croissance d'une coque épaisse de CdS parfaitement cristalline sur un coeur de CdSe pouvait fortement diminuer, voire supprimer, ce phénomène de clignotement. Une étude détaillé des fluctuations d'intensité aux temps courts nous a de plus permis d'identifier l'origine de cette suppression apparente du clignotement. En effet, nous avons pu montrer que le nanocristal ne fluctuait plus entre un état brillant et un état noir mais entre un état brillant et un état "gris", état que nous attribuons à l'émission du nanocristal chargé. Cette émission est rendue possible par une forte augmentation du temps de vie de la recombinaison par effet Auger, qui passe de la centaine de picosecondes à la dizaine de nanosecondes, ordre de grandeur de temps de vie radiatif. Pour la pre-

mière fois, la nature et l'épaisseur de la coque, en modifiant la localisation des porteurs de charge, permet une réduction efficace des processus Auger et l'obtention de quantum dots non-clignotants.

Enfin, la collaboration avec Genewave, bien que n'ayant pas abouti à la création du matériau répondant à tous les impératifs, nous a conduit à développer des composites polymère/QDs et sol-gel/QDs innovants et prometteurs dans des domaines aussi variés que la création de billes code-barre pour le codage optique ou la formation de miroirs de Bragg dopés QDs par des méthodes de chimie douce.

Les perspectives ouvertes par ces travaux sont multiples. D'un point de vue fondamental, il est intéressant d'identifier précisément l'origine de cette suppression de clignotement. Est-elle due à la croissance d'une coque épaisse et parfaitement cristalline sur le coeur, ce qui diminue fortement les probabilités d'ionisation ; ou est-ce l'alignement de bandes et la structure de "quasi type II" du coeur/coque qui induit une forte réduction de l'efficacité des processus Auger ? L'hypothèse avancée par Efros faisant intervenir une interface douce en terme de variation du gap mérite elle aussi d'être explorée. La réponse à cette question nécessitera le développement et la synthèse de nouveaux matériaux mais peut ouvrir la porte à une génération de nanocristaux de semiconducteurs "parfaits" : non-clignotants, résistants à la photo-oxydation et aux modifications de la surface tout en possédant un rendement quantique proche de l'unité. De plus, ces considérations pouvant s'appliquer aux autres matériaux semiconducteurs il devrait être possible de fabriquer ce type d'objets sans métaux lourds et à toutes les longueurs d'onde de fluorescence.

Les applications quant à elles se situent dans des domaines variés allant de la biologie cellulaire à l'optique quantique.

- Le confort d'utilisation de quantum dots stables et non-clignotants pour le marquage et le suivi de molécules individuelles promet un développement considérable de ces techniques.
- Ces nanocristaux, insérés dans des cavités résonnantes par exemple, seraient également des sources de photons uniques prometteuses car d'une grande stabilité et fonctionnant à température ambiante.
- La forte réduction des processus Auger dans ces structures a aussi récemment permis la démonstration de leur intérêt particulier pour construire des lasers à faible seuil (pour des quantum dots colloïdaux).
- Enfin, ces nanocristaux "géants" possèdent une section efficace d'absorption à deux photons permettant leur excitation sans utiliser de lasers pulsés femtoseconde, et seraient donc des marqueurs de choix pour l'imagerie deux-photons.

Chapitre 7

Annexes.

Annexe 1 : Modèle de pression induite par la coque sur un nanocristal colloïdal.

Mn^{2+} as a Radial Pressure Gauge in Colloidal Core/Shell Nanocrystals

Sandrine Ithurria,[1] Philippe Guyot-Sionnest,[2] Benoit Mahler,[1] and Benoit Dubertret[1]
[1]*Laboratoire Photons Et Matière, UPR5 du CNRS, ESPCI 10 rue Vauquelin, 75231 Paris, France*
[2]*James Franck Institute, The University of Chicago, Chicago, Illinois 60637 USA*
(Received 31 July 2007; published 27 December 2007)

The fluorescence of Mn^{2+} doped in the shell of CdS/ZnS core/shell nanocrystals at radially controlled position is used as a local probe of pressure in the nanocrystal shell. The redshift of the fluorescence with increasing shell thickness indicates a pressure of more than 4 GPa for 7.5 monolayers of ZnS. The radial dependence and magnitude of the pressure derived from the Mn^{2+} fluorescence shift are in good agreement with the spherically symmetric elastic continuum model and the 7% misfit between the core and the epitaxial shell.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.265501 PACS numbers: 61.46.Df, 71.20.Nr, 71.55.Gs, 73.21.La

Colloidal semiconductor Quantum Dots (QD) are a growing class of materials which offer tunable optical and electronic properties [1]. In particular, luminescent and stable core/shell nanocrystals, such as CdSe/ZnS [2] and other combinations, have facilitated the multifaceted applications of these materials. While lattice mismatch and band offsets have provided a rough design guideline for colloidal heterostructures, there has been little discussion of strain, unlike for planar heterostructures which have long been studied [3]. In principle, the finite interfacial area of nanostructures guarantees that lattice mismatch can be accommodated; however, strain may still be large enough to generate dislocations. For example, a few ZnS layers can be grown epitaxially on CdSe nanocrystals, but defects are introduced when more ZnS is deposited [4]. Understanding the physical consequences of lattice mismatch may help in designing better core/shell structures. Yet, local strain within colloidal nanostructures has not been measured because of the lack of appropriate technique. High resolution Transmission Electron Microscopy (TEM) can hardly resolve local lattice changes of a few percent, while x-ray diffraction only provides volume averaged values. In this Letter, in analogy with the Ruby fluorescence used in high pressure experiments [5], the fluorescence of the Mn^{2+} dopant placed at a well defined position in a core/shell system provides a first view of the radial pressure distribution. The observations are then validated by the predictions of a simple elastic continuum model.

The system studied is the CdS/ZnS core/shell nanocrystals where the Mn^{2+} radial position is precisely controlled within the shell, a system recently developed by Cao and co-workers [6]. All samples used the same CdS cores [7] that were grown for 10 min. at 240 °C. The cores have a narrow exciton emission peak at ~420 nm and a zinc-blend crystal structure. Their diameter is ~3.3 nm using the relations established by Peng and co-workers [8]. The ZnS shell was grown monolayer by monolayer (ML), by alternate injections of Zinc-stearate solution (0.1*M*) in octadecene (ODE) and sulfur in ODE (0.1*M*) in a reaction mixture with the host particle (CdS or CdS/ZnS) dispersed in 3.6 ml of ODE and 1.2 ml of Oleylamine. One monolayer is taken to correspond to a radius increase of $a/2$ where a is the lattice constant of ZnS ($a = 0.542$ nm). The synthesis consists of first the growth of x ML of ZnS. Then, Mn^{2+} is incorporated by injecting 0.28 ml of a Manganese acetate solution in Oleylamine (0.5 m*M*). The amount is equivalent to 13 atoms of manganese per dots. However, the insertion yield is only 30% so that there should be about 4 Mn^{2+} per nanoparticles [6]. The particles are then precipitated to eliminate unreacted Mn precursors. Afterwards, the dots are added to a growth mixture to finish the deposition of the 7 ML of ZnS. A final injection of Zinc-stearate provides the last $\frac{1}{2}$ ML. The samples are indexed by the number of ZnS ML between Mn^{2+} and the CdS cores, varying from 0 to 6, corresponding to a Mn^{2+} radial position varying between 1.65 and 3.3 nm.

Aliquots were extracted from the reaction mixture after each ZnS layer over the Mn^{2+} layer. TEM confirmed the increase radii as the layers are deposited. The final dots are rather spherical with a diameter very close to the expected 7.45 nm. They remain monodispersed (<10%) with a narrow photoluminescence from the CdS, ~19 nm full-width half maximum, and single crystalline as shown in Fig. 1. UV-visible absorption and fluorescence excitation spectra also show the increasing contribution from the ZnS absorption. The Electron Paramagnetic Resonance (EPR) of the Mn^{2+} ions confirmed the tetrahedral bonding of Mn^{2+}. There is a small systematic increase of the hyperfine splitting from $A_{iso} \approx (68.3 \pm 0.05) \times 10^{-4}$ cm^{-1} to $A_{iso} \approx (68.5 \pm 0.05) \times 10^{-4}$ cm^{-1} from 0 to 6 ML, respectively. The EPR spectrum shows narrow hyperfine lines and no broad background which would be due to Mn-Mn interactions, confirming that the Mn is dilute [9].

The main result analyzed here is the smooth shift of the Mn^{2+} PL as more ZnS layers are deposited. For the 0 ML sample where Mn^{2+} is at the CdS/ZnS interface, the Mn^{2+} PL peak varies incrementally from ~2.09 to 1.96 eV as the ZnS shell increases to 7.5 ML. Similarly, for the fixed

 © 2007 The American Physical Society

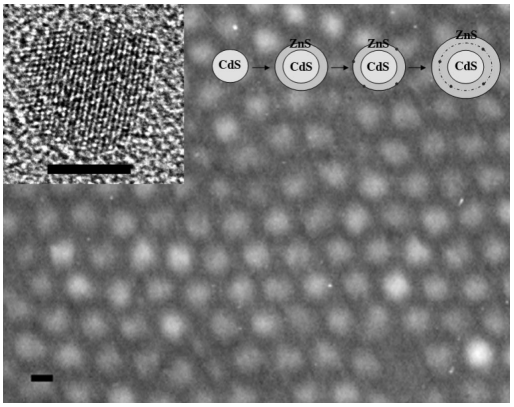


FIG. 1. TEM image of the $CdS/ZnS_{7.5\ ML}$ doped with manganese. The inset shows the lattice resolution throughout the nanocrystal. The scale bar is 5 nm. The growth scheme is shown.

7.5 ML ZnS shell, the Mn^{2+} PL peak tunes strongly with depth, from 2.11 to 1.96 eV for the 6 to the 0 ML samples, respectively. The normalized Mn^{2+} PL at the different depths are shown in Fig. 2.

Figure 3(a) shows the Mn^{2+} PL peak values for the seven radial positions of the Mn^{2+} ions, as a function of shell thickness. There is a systematic trend in these data, where more overlayers of ZnS lead to a redder emission and where the tuning is largest as the Mn^{2+} is closer to the interface. In the bulk, Mn^{2+} fluoresces orange, and the most documented value given for ZnS is 2.12 eV [10]. The peak emission of Mn^{2+} is however sensitive to the next nearest neighbors and the distortion from the tetrahedral sites. It could therefore be that each of the different values

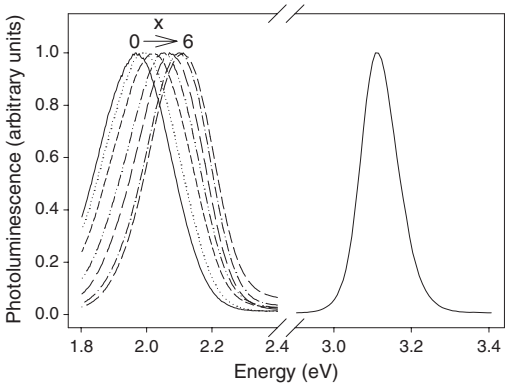


FIG. 2. Left: blueshift of the Mn^{2+} PL for $CdS/ZnS_{xML}/Mn/ZnS_{(7.5-x)ML}$ with x increasing from 0 to 6. Right: emission of undoped CdS/ZnS(7.5 ML).

measured corresponds to small differences in local environment.

On the other hand, it seems likely that after the first ML of ZnS is deposited on the Mn^{2+}, the local environment is set, and that the tuning with thicker overlayers reflects a longer range effect, of which pressure is a likely candidate. In bulk ZnS, the Mn^{2+} emission tunes with pressure at a rate $\alpha \sim -30.4$ meV/GPa [11]. The redshift of 127 meV observed here for the 0 ML sample as the ZnS shell increases from 1 to 7.5 ML, and therefore corresponds to a very large pressure increase of 4.2 GPa.

Surface tension in spherical particles gives rise to the Laplace pressure $P = 2\gamma/R$, where R is the particle radius and γ is the surface tension. For the ZnS surface passivated with the organic ligands, γ is not known. However, for CdSe nanocrystals also passivated but with different organic ligands, a size-dependent γ was reported as $\gamma = 0.34 + 0.84/R^2$ (nm) N/m [12]. Using this value as a guideline, the Laplace pressure *decreases* by 0.3 GPa as the ZnS shell increases from 1 to 7.5 ML. Therefore, surface tension is of opposite trend to the experimental observation, but it accounts for less than 10% of the observed effect and it is neglected.

There must also be a pressure due to the 7% lattice mismatch between the CdS core and the ZnS shell [13]. If epitaxy is maintained, without the incorporation of misfit dislocations, the ZnS lattice must extend and compress the core. To calculate the pressure, we use an isotropic model and continuum elasticity [14]. With spherical symmetry, the displacement u is only radial, such that u_ρ satisfies $\nabla^2 u_\rho = 0$. Therefore, in the core of radius $R < R_0$, $u_{0,\rho}(R) = AR$, while in the shell $u_{1,\rho}(R) = BR + C/R^2$ where the indices 0 and 1 refer to the core and shell, respectively. To determine A, B, and C, the three boundary conditions are zero pressure at the outside radius R_1, $P(R_1) = 0$, continuous pressure at the interface, and the mismatch ε of the lattice constants at R_0 imposes $(u_{0,\rho} - u_{1,\rho}) = \varepsilon R_0$. For CdS and ZnS, $\varepsilon = +0.07$. The pressure as a function of radial position R is then given by

$$P = P_0 \frac{[1 - (R_1/R)^3]}{[1 - (R_1/R_0)^3]}, \quad \text{for } R \geq R_0,$$
$$\text{and} \quad P = P_0 \quad \text{for } R \leq R_0 \tag{1}$$

where the interfacial pressure P_0 is $P_0 = 2E_0E_1\varepsilon[R_1^3/R_0^3 - 1]/\{[2E_1(1-2\nu_0) + E_0(1+\nu_1)]R_1^3/R_0^3 - 2[E_1(1-2\nu_0) - E_0(1-2\nu_1)]\}$.

E and ν are the Young's modulus and Poisson ratios for core (0) and shell (1). The Young's modulus and Poisson ratio are taken from the Reuss-Voigt-Hill average of the cubic lattice elastic constants [15]. For cubic ZnS, experimental data [16] give $E = 86$ GPa and $\nu = 0.32$. Theoretical values for cubic CdS are $E = 68$ GPa and $\nu = 0.34$ [17] while values derived from Wurtzite data [18] are $E = 46$ GPa and $\nu = 0.37$. Results from Eq. (1) are calcu-

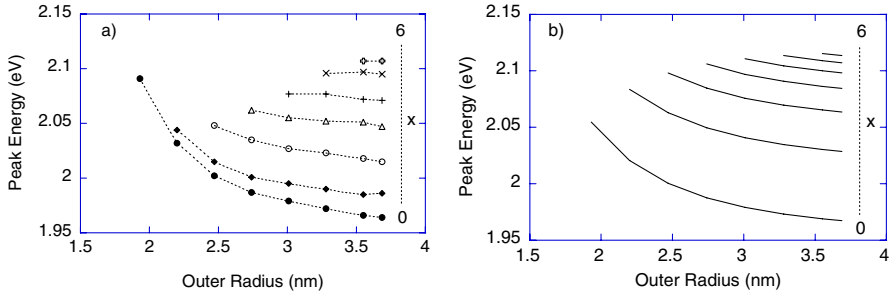


FIG. 3 (color online). Mn^{2+} PL peak as a function of nanoparticle size for $CdS/ZnS_{xML}/Mn/ZnS_{(7.5-x)ML}$. (a) Experimental results. (b) Theoretical results from the elasticity model using a fixed 2.12 eV for the zero-pressure Mn^{2+} emission.

lated with the values given above for ZnS and the average of the two theoretical CdS values. The model shows that the interfacial pressure builds up as the shell thickness increases, saturating to a value that depends on the material properties but not on the initial radius. Using (1), the interfacial pressure saturates to $P_0 = 5.5$ GPa, indeed within the range of the maximum experimental value reported above.

To compare to the experimental data in more detail, one needs the zero-pressure Mn^{2+} emission peak as a reference. In Fig. 3(b), we used a fixed value of 2.12 eV which provides good agreement with increasing shell thickness but with vertical offsets. This is because the Mn^{2+} emission is sensitive to the local environment. In Mn:CdS nanoparticles, the emission is at 2.16 eV [19] compared to 2.12 eV for bulk ZnS. The data show also that the interfacial Mn^{2+} at 2.09 eV is redshifted from both CdS and ZnS bulk values. The peak emission is due to the crystal field, including the metal ions which are the next-nearest neighbors and the local strain. While it is conceivable that future studies could directly analyze the value of the emission peak, this is not possible at the moment.

In this Letter, we propose however that the shift of the emission as shells are built up is simply proportional to the pressure, independently of the local environment. Using the shift instead of the absolute values thus allows a direct comparison between the different positions of Mn^{2+}. Figure 4 shows $\Delta P = \alpha(E(\text{final}) - E(R_1))$ for a given radial position of Mn^{2+} where $E(\text{final})$ is the peak energy when $R_1 = 3.7$ nm (7.5 ML of ZnS) as a function of the nanoparticle size R_1. This is then compared to the theoretical $\Delta P = P(\text{final}) - P(R_1)$ where similarly, $P(\text{final})$ is for $R_1 = 3.7$ nm.

The agreement is excellent with no adjustable parameters. Additional experiments have also been done for Mn^{2+} doped inside CdS cores. The delayed Mn^{2+} phosphorescence peak is observed at 2.162 eV in agreement with previous reports [17] and it redshifts as the ZnS shell is grown. Starting with CdS cores of 3.4 ± 0.4 nm diameter (the size is determined by TEM and the error is the standard deviation on 50 particles) and growing the ZnS shell to a final size of 5.7 ± 0.8 nm diameter, the phosphorescence shifts to 2.031 eV. This corresponds to a core pressure of 4.3 GPa, again in close agreement with the model which gives 4.6 GPa.

The agreement between the Mn^{2+} observations and the continuum elastic model suggests that the model is useful to understand stress in composite structures at the nm scale. For example, for the ZnS shell on CdSe, the lattice mismatch is $\varepsilon = 0.12$. Experimentally, the shell grows smoothly for a couple ML [2], but thick shells are rough [4]. From the expression above, the pressure induced by a hypothetical thick and epitaxial ZnS shell on CdSe would be $\sim$10 GPa. The strain is thus likely to exceed the threshold for creation of misfit dislocations. On the other hand, for CdSe/CdS and CdSe/ZnSe with smaller mismatch, the maximum interfacial pressure remains smaller, possibly allowing unlimited thick shells.

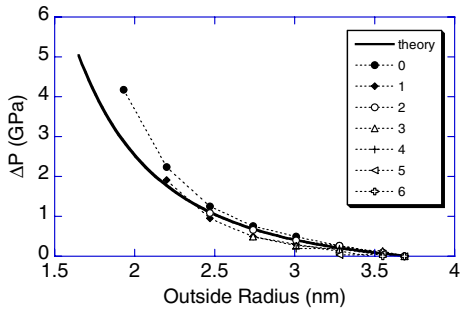


FIG. 4 (color online). Pressure difference between the final shell of 7.5 ML of ZnS and intermediate shell deposition. The symbols are the measured values for Mn^{2+} located at $x = 0$ to 6 ZnS ML from the CdS core as 1 to $7.5 - x$ ML ZnS are deposited. The horizontal error bars are estimated to be $<$1 ML (0.27 nm) and the vertical error bars are the symbol size. The bold line is the result from the spherical continuum elastic model.

It is also interesting to compare the core/shell pressure to pressures associated with phase transitions in the materials. For bulk ZnS, the zinc-blend–rocksalt transition pressure is 15 GPa, with a hysteresis of 5 GPa [20], therefore well beyond the range discussed here. However, for bulk CdS or CdSe, the conversion from wurtzite–zinc-blend to rocksalt occurs around 2 GPa with a hysteresis width of also ~2 GPa [21]. This is within the regime considered here. With small particles, the hysteresis is broadened, and the pressure of the phase transition is raised [12]. This may explain why CdS/ZnS retains the zinc-blend structure in spite of the high pressures. On the other hand, for larger mismatch, one possible failure of the core/shell growth could be distortions of the core or shell lattice associated with a phase transition of the materials.

The spherical model suggests that epitaxial growth of a fixed shell thickness leads to lower pressures on larger cores and that it should be easier. Yet, it is known that the ZnS shell does not grow better on larger CdSe cores. This discrepancy may arise because the model does not account for crystal anisotropy and the faceting that occurs for larger cores. It should also be noted that the integrated elastic strain energy, for a fixed shell thickness, still grows with core size and that creation of dislocation may simply be energetically favorable.

Lastly, the exciton PL peak of undoped core/shell exhibits a ~0.1 eV blueshift with increasing ZnS layers from 1 to 7.5 ML. This is in rough accordance with the CdS bandgap increase with pressure [19]. However, a determination of the internal pressure based on this observation is not precise since the exciton shift is also related to quantum confinement.

In summary, the emission of Mn^{2+} is sensitive to the local environment but its tuning with shell thickness appears to be an excellent local pressure probe. Using bulk pressure tuning values, the redshift of the Mn^{2+} emission in colloidal CdS/ZnS indicates a pressure increase in excess of 4 GPa as shells are built up. By controlling the Mn^{2+} position and ZnS shell thickness, the radial dependence and magnitude of the pressure were determined. The observations are in good agreement with the simple spherically symmetric elastic continuum model and are attributed to the 7% misfit between the core and the epitaxial shell.

We would like to thank Philippe Monod for the EPR results. This project was partly funded by the Agence Nationale de la Recherche, the Human Frontier Science Program, and the City of Paris.

[1] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, J. Am. Chem. Soc. **115**, 8706 (1993).
[2] M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest, J. Phys. Chem. **100**, 468 (1996).
[3] J. H. Vandermerwe, J. Appl. Phys. **34**, 123 (1963).
[4] Z. H. Yu *et al.*, Nano Lett. **5**, 565 (2005).
[5] G. J. Piermarini *et al.*, J. Appl. Phys. **46**, 2774 (1975).
[6] Y. A. Yang *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **128**, 12428 (2006).
[7] Y. C. Cao and J. H. Wang, J. Am. Chem. Soc. **126**, 14336 (2004).
[8] W. W. Yu *et al.*, Chem. Mater. **15**, 2854 (2003).
[9] H. J. Zhou *et al.*, J. Appl. Phys. **99**, 103502 (2006).
[10] R. H. Bube, Phys. Rev. **90**, 70 (1953).
[11] W. Chen *et al.*, J. Lumin. **91**, 139 (2000).
[12] S. H. Tolbert and A. P. Alivisatos, Science **265**, 373 (1994).
[13] *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, edited by K.-H. Hellwege and O. Madelung, Landolt-Börnstein, New Series, group III, Vol. 17 (Springer, Berlin 1982).
[14] A. S. Saada, *Elasticity Theory and Applications* (Pergamon Press, Inc., New York, 1973).
[15] R. Hill, Proc. Phys. Soc. London Sect. A **65**, 349 (1952).
[16] D. Berlincourt, L. R. Shiozawa, and H. Jaffe, Phys. Rev. **129**, 1009 (1963).
[17] E. Deligoz, K. Colakoglu, and Y. Ciftci, Physica. B, Condens. Matter **373B**, 124 (2006).
[18] E. R. Fuller and W. F. Weston, J. Appl. Phys. **45**, 3772 (1974).
[19] G. Counio *et al.*, J. Phys. Chem. **100**, 20021 (1996).
[20] S. Ves *et al.*, Phys. Rev. B **42**, 9113 (1990).
[21] A. L. Edwards and H. G. Drickamer, Phys. Rev. **122**, 1149 (1961).

Annexe 2 : quelques applications biochimiques des quantums dots synthétisés.

J|A|C|S
COMMUNICATIONS

Published on Web 12/23/2006

A Versatile Strategy for Quantum Dot Ligand Exchange

Fabien Dubois,[†] Benoît Mahler,[‡] Benoît Dubertret,[‡] Eric Doris,[*,†] and Charles Mioskowski[*,†,§]

Service de Marquage Moléculaire et de Chimie Bioorganique, DSV/DBJC, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France, Laboratoire de Spectroscopie en Lumière Polarisée, UPR5 du CNRS, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France, and Laboratoire de Synthèse Bioorganique, UMR CNRS 7514, Faculté de Pharmacie, 74 route du Rhin, 67401 Illkirch-Graffenstaden Cedex, France

Received October 30, 2006; E-mail: eric.doris@cea.fr; charles.mioskowski@cea.fr

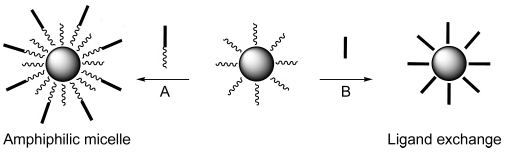
Colloidal nanocrystal quantum dots (QDs) are of great interest because of their unique size-dependent optical properties.[1] One of the major applications of these nanoparticles is their use as an alternative to fluorescent organic dyes.[2] However, the prerequisite for the development of QD-based bioimaging systems is to gain access to photostable, compatible, and water-soluble nanocrystals.[3] Most of the reported syntheses lead to QDs coated with hydrophobic molecules.[4] Two main strategies exist for converting hydrophobic QDs into hydrophilic ones. The first approach is based on the inclusion of hydrophobic QDs into amphiphilic micelles leading to an interdigitated bilayer[5] (Scheme 1, path A). The supramolecular assembly is, however, large (diameter >10 nm) and mainly maintained by local hydrophobic interactions. The second approach consists of exchanging of the original organic layer with hydrophilic ligands[6] (Scheme 1, path B). This strategy has successfully been applied using functional groups which strongly adhere to the QD surface, such as phosphines, amines, and thiols.

Thiols are by far the motifs which exhibit the strongest affinity for CdSe nanoparticles but suffer from a major drawback, i.e. instability toward oxidation.[7] This problem was recently circumvented using carbodithioate ligands,[8] which improved resistance of the nanocrystals against photooxidation. However, a specific and adapted synthesis is required each time new ligands are needed.

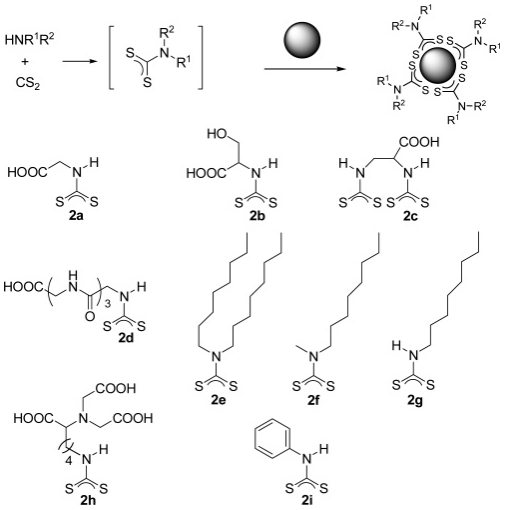
In this paper, we report an alternative method for the replacement of the original quantum dot ligands by dithiocarbamate moieties.[9] This process offers the advantage, over the classical approaches, in that the setup of the reaction is easy, by simply mixing carbon disulfide with the appropriate amine. Depending on the intrinsic nature of the substituents borne by the amino group, different properties are conferred to the nanocrystal, such as solubility in various solvents. Furthermore, as carbodithioates are bidentate chelating moieties which display high affinity for metal atoms, increased stability of the nanocrystal is expected.

Starting core−shell CdSe/ZnS nanocrystals were prepared using a modified reported process involving trioctylphosphine oxide (TOPO) as stabilizing agent (see Supporting Information for details). Initial ligand exchange experiments were conducted using amines bearing aliphatic or aromatic side chains (e.g., **2e**, **2f**, **2g**, **2i**) (Scheme 2). In a typical experimental procedure, QDs were precipitated in MeOH and redissolved in $CHCl_3$. Dioctylamine in excess was added, followed by an equimolar quantity of CS_2. The solution was stirred for 3 h at room temperature before the nanocrystals were precipitated again with MeOH. The supernatant was discarded, and the newly coated dithiocarbamate QD-**2e** was collected and could be dissolved in various organic solvents, such as $CHCl_3$, THF, etc.

Scheme 1



Scheme 2



To determine the fate of the original phosphine ligands upon exposure to dithiocarbamate **2e**, we carried out ^{31}P NMR measurements using PPh_3 as internal standard centered at 0 ppm. The starting QDs exhibited no NMR signal (Figure 1c). This is presumably due to the low concentration of the QDs in $CDCl_3$ but also to the inhomogeneous distribution of the magnetic environment which broadens the NMR signals.[10] However, after 3 h in the presence of CS_2 and dioctylamine, we observed a sharp peak at 48 ppm which corresponds to free TOPO that was released from the QD surface (Figure 1a). It is noteworthy that no ^{31}P signal was detected when either dioctylamine or CS_2 was reacted alone with the QD. This emphasizes the fact that ligand exchange occurred only upon exposure to the dithiocarbamate moiety. Furthermore, the ^{1}H NMR spectrum of the newly coated nanocrystals (Figure 1b) matches that of dithiocarbamate **2e** (Figure 1d) but key protons (i.e., $-CH_2-N$-) at ca. 4 ppm are shifted. This difference suggests strong interaction of **2e** with the QD surface.

[†] Service de Marquage Moléculaire et de Chimie Bioorganique.
[‡] Laboratoire de Spectroscopie en Lumière Polarisée.
[§] Laboratoire de Synthèse Bioorganique.

10.1021/ja067742y CCC: $37.00 © 2007 American Chemical Society

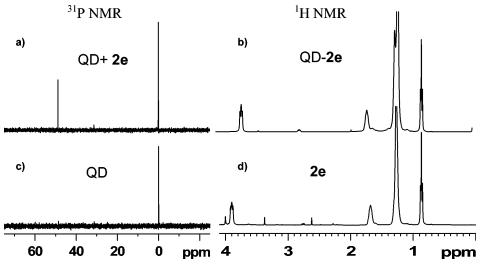


Figure 1. ^{31}P NMR of the QD before (c) and after (a) ligand exchange. ^{1}H NMR of dithiocarbamate **2e** (d) and of QD coated with **2e** (b).

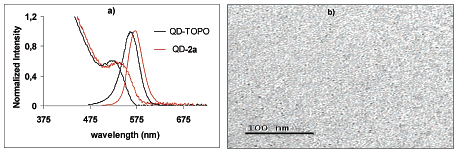


Figure 2. (a) Absorption and fluorescence spectra (excitation wavelength 350 nm) before and after ligand exchange. (b) TEM of QD-**2a**.

The photoluminescence profile of the newly coated core−shell quantum dots depended greatly on the thickness and the type of the shell grown on the CdSe core. We observed complete quenching or strong decrease of the fluorescence when core-only or QDs coated with thin layers of ZnS were used. On the contrary, when multilayer CdSe/CdS/CdZnS/ZnS QDs (see Supporting Information) were used, the photoluminescence spectra remained mostly unchanged upon ligand exchange with the dithiocarbamate moiety. The quality of the shell is therefore essential for the preservation of the QD optical properties.

The ligand exchange technique that we have developed is not limited to the grafting of hydrophobic ligands. It can easily be applied to make QDs water soluble. To convert hydrophobic nanocrystals into hydrophilic ones, we chose amino acid-based ligands as the amino group could serve as an anchoring moiety via its interaction with CS_2 while the carboxylic group induces aqueous solubility. Further derivatization of the coated QD can also be envisioned through chemical coupling to the carboxylate.

The core−shell nanocrystals were thus coated with amino acids using a slightly modified process. A typical procedure is given for the preparation of QD-**2a**. Hydrophobic QDs were first precipitated in MeOH and redissolved in 1:1 MeOH/$CHCl_3$. In a separate flask, a solution of glycine in the same solvents was reacted with tetramethylammonium hydroxide and CS_2. To the latter is added the QD solution, and the mixture is stirred at room temperature for 12 h. Diethylether is then added, and the precipitate is isolated by centrifugation. The resulting solid is finally dissolved in pH 8.5 Tris buffer and characterized.

Spectroscopic analyses (Figure 2a) of the nanocrystals indicated a 10 nm bathochromic shift in both fluorescence and absorption spectra compared to that of TOPO-QDs. This ligand exchange yielded single water-soluble QDs that remained well dispersed in solution as confirmed by transmission electron microscopy (Figure 2b). The photoluminescence intensity of the nanocrystals was compared before and after surface modification. Fluorescence measurements after exchange of ligands indicated a drop of ca. 40% in quantum yield. This behavior has already been observed in aqueous systems and commented on by others.[11] Photostability studies were also undertaken by flashing UV light through an aqueous QD solution. After 500 consecutive illuminations at 350 nm (4 s each), the glycine-coated nanocrystal **2a** still exhibited 85% of the initial fluorescence intensity and no difference in absorbance was observed. The effect of a saline solution (up to 1 M [NaCl]) was also investigated, showing no changes in the photoluminescence properties of the quantum dot. Taken together, these results demonstrate that the coating of the nanocrystals is robust under harsh conditions, as photobleaching is slow and concentrated sodium chloride has no effect on the optical properties.

The same ligand exchange procedure was extended to more complex amino acid systems such as serine (**2b**), tetraglycine (**2d**), nitrilotriacetic acid (**2h**), and 2,3-diaminopropionic acid (**2c**). In the latter case, double anchoring on the nanocrystal surface is achieved.

In summary, we report here a new and efficient procedure for ligand exchange on core−shell nanocrystals. The process developed above involves the reaction of carbon disulfide with an amine-containing ligand. The resulting dithiocarbamates are strongly bound to the surface of the quantum dots, leading to a secure coating of the nanoparticle.

Supporting Information Available: Experimental details and spectroscopic characterization. This material is available free of charge via the Internet at http://pubs.acs.org.

References

(1) Alivisatos, A. P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226−13239.
(2) Michalet, X.; Pinaud, F. F.; Bentolila, L. A.; Tsay, J. M.; Doose, S.; Li, J. J.; Sundaresan, G.; Wu, A. M.; Gambhir, S. S.; Weiss, S. *Science* **2005**, *307*, 538−544.
(3) Klostranec, J. M.; Chan, W. C. W. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1953−1964.
(4) (a) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706−8715. (b) Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 207−211.
(5) (a) Dubertret, B.; Skourides, P.; Norris, D. J.; Noireaux, V.; Brivanlou, A. H.; Libchaber, A. *Science* **2002**, *298*, 1759−1762. (b) Pelligrino, T.; Manna, L.; Kudera, S.; Liedl, T.; Koktysh, D.; Rogach, A. L.; Keller, S.; Rädler, J.; Natile, G.; Parak, W. J. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 703−707.
(6) (a) Chan, W. C. W.; Nie, S. *Science* **1998**, *281*, 2016−2018. (b) Kim, S.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14652−14653.
(7) (a) Kloepfer, J. A.; Bradforth, S. E.; Nadeau, J. L. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9996−10003. (b) Aldana J.; Wang, Y. A.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8844−8850. (c) Potapova, I.; Mruk, R.; Prehl, S.; Zentel, R.; Basche, T.; Mews, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 320−321.
(8) (a) Querner, C.; Reiss, P.; Bleuse, J.; Pron, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11574−11582. (b) Querner, C.; Benedetto, A.; Demadrille, R.; Rannou, P.; Reiss, P. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4817−4826.
(9) Zhao, Y.; Pérez-Segarra, W.; Shi, Q.; Wei, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7328−7329.
(10) Kuno, M.; Lee, J. K.; Dabbousi, B. O.; Mikulek, F. V.; Bawendi, M. G. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9869−9882.
(11) Bruchez, M.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P. *Science* **1998**, *281*, 2013−2015.

JA067742Y

Oligomeric PEG-Phospholipids for Solubilization and Stabilization of Fluorescent Nanocrystals in Water

Nathalie Travert-Branger,[‡] Fabien Dubois,[‡] Olivier Carion,[§] Géraldine Carrot,[||] Benoît Mahler,[§] Benoît Dubertret,*[,§] Eric Doris,*[,‡] and Charles Mioskowski[†,‡]

CEA, iBiTecS, Service de Chimie Bioorganique et de Marquage, F-91191 Gif sur Yvette Cedex, France, Laboratoire de Spectroscopie en Lumière Polarisée, ESPCI, 10 rue Vauquelin, F-75005 Paris, France, and CEA, Laboratoire Léon Brillouin, F-91191 Gif sur Yvette Cedex, France

Received September 3, 2007. In Final Form: December 11, 2007

Water soluble fluorescent nanocrystals were obtained by encapsulation of hydrophobic quantum dots (QDs) with amphiphilic phospholipids derived from the ring opening metathesis of norbornene-based monomers. The robustness of the newly coated quantum dots was assessed by comparative studies under various ionic conditions which indicated an overall enhancement of their fluorescence stability.

Introduction

Colloidal nanocrystal quantum dots (QDs) consist of an inorganic nanoparticle core surrounded by a layer of organic ligands. Since their discovery, intensive studies have been carried out suggesting great potential for applications in electronic material science and more recently in biology.[1] Indeed, semiconductor quantum dots are a promising alternative to organic dyes for fluorescence-based bioapplications.[2] However, the prerequisite for biological imaging is solubilization of nanocrystals in aqueous media. Two main strategies exist for converting hydrophobic QDs into hydrophilic nanoparticles. The first approach is based on the exchange of the original organic layer with hydrophilic ligands,[3] but surface modification often deteriorates the physical properties of the quantum dots. The second approach consists of incorporating hydrophobic QDs into amphiphilic micelles, leading to an interdigitated bilayer[4] (Scheme 1, path A). This strategy has been successfully applied by Dubertret et al. for the *in vivo* imaging of *Xenopus* embryos.[5] The reported encapsulation of QDs in polyethylene glycol-phospholipid micelles is attractive for several reasons: (i) the encapsulation step does not alter the surface, (ii) the optical properties of the QDs are retained, and (iii) the micelles display a high density of PEG on their surface which prevents nonspecific adsorption. Nevertheless, the supramolecular architecture is only maintained by local hydrophobic interactions. To strengthen the QD micelle, we conceived that oligomerization of amphiphilic PEG-phospholipids followed by encapsulation of the QDs could improve the stability of the micellar complex (Scheme 1, path B). This could lead to a more secure coating of the nanocrystals and therefore a more robust QD micelle structure.

Experimental Section

Nanocrystal Synthesis. Core/shell CdSe/ZnS nanocrystals were prepared using the following procedure. Selenium (4 mmol) suspended in 4 mL of trioctylphosphine was mixed with 3 mL of oleylamine and 1 mL of octadecene (solution 1). Solution 2, composed of 8 mL of octadecene mixed with 375 μmol of cadmium oleate suspended in 0.75 mL of oleic acid, was degazed and heated to 300 °C. At 300 °C, solution 1 was rapidly injected into solution 2. The growing CdSe nanocrystals were then maintained at 270 °C until the desired size was reached (typically 3 nm diameter). The reaction mixture was then cooled to room temperature. After precipitation with ethanol, the dots were suspended in 10 mL of hexane. The shell growth was achieved by slow injection under Ar (dropwise, over a period of time of 2 h) of a solution containing 2 mL of oleylamine and 0.2 mmol of sulfur suspended in 2 mL of octadecene into a degassed solution of 6 g of trioctylphosphine oxide (TOPO), 400 mg of Zn(stearate)$_2$, and 1 mL of core CdSe solution heated to 280 °C.

Synthesis of PEG-Norbornene Carboxylic Acid 3. To a solution of poly(ethylene glycol) methyl ether ($M_n \sim 2000$; 4 g, 2 mmol, 1 equiv) in 20 mL of dry CH_2Cl_2 was added anhydrous NEt_3 (1.1 mL, 4 equiv) and *cis*-5-norbornene-*endo*-2,3-dicarboxylic anhydride (0.66 g, 2 equiv). The reaction was stirred at room temperature (rt) for 20 h. The solvent was then removed under vacuum, and the residual solid was washed with Et_2O. Purification by column chromatography on silica (CH_2Cl_2/MeOH: 92/8) afforded **3** as a white solid (3.85 g, 89%). ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 1.32 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 1.47 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 3.14 (m, 2H), 3.33 (s, 2H), 3.37 (s, 3H), 3.45−3.82 (H-PEG), 3.98 (m, 1H), 4.35 (m, 1H), 6.22 (m, 1H), 6.34 (m, 1H). IR (KBr, cm^{-1}): 3449, 2889, 1739, 1469, 1348, 1282, 1112, 956, 842.

Synthesis of PEG-Norbornene-Phospholipid 4. To a solution of PEG-norbornene carboxylic acid **3** (1.75 g, 0.81 mmol) and *N*-hydroxysuccinimide (0.14 g, 1.5 equiv) in 15 mL of dry CH_2Cl_2 was added, portionwise, *N*,*N*′-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (0.33 g, 2 equiv). The solution was stirred at rt for 5 h and filtered. The solvent was evaporated under reduced pressure, and the residual white solid was washed thrice with Et_2O. The activated carboxylic acid was used without further purification in the next step. To a solution of 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphoethanolamine (0.55 g, 0.8 mmol, 1 equiv) in 20 mL of dry CH_2Cl_2 was added triethylamine (1 mL, 10 equiv), the activated carboxylic (see above) (1.8 g, 1 equiv), and 4-di(methylamino)pyridine (DMAP) (20 mg, cat.). The

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: benoit.dubertret@espci.fr (B.D.); eric.doris@cea.fr (E.D.).

† Deceased June 2, 2007.

‡ CEA, iBiTecS, Service de Chimie Bioorganique et de Marquage.

§ Laboratoire de Spectroscopie en Lumière Polarisée, ESPCI.

|| CEA, Laboratoire Léon Brillouin.

(1) Medintz, I. L.; Uyeda, H. T.; Goldman, E. R.; Mattoussi, H. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 435−446.

(2) Bruchez, M., Jr.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P. *Science* **1998**, *281*, 2013−2016. Michalet, X.; Pinaud, F. F.; Bentolila, L. A.; Tsay, J. M.; Doose, S.; Li, J. J.; Sundaresan, G.; Wu, A. M.; Gambhir, S. S.; Weiss, S. *Science* **2005**, *307*, 538−544.

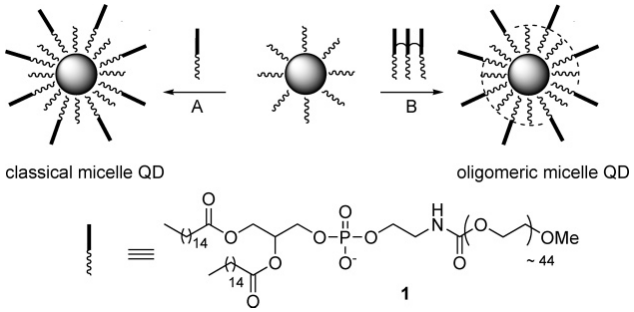
(3) Uyeda, H. T.; Medintz, I. L.; Jaiswal, J. K.; Simon, S. M.; Mattoussi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3870−3878. Dubois, F.; Mahler, B.; Dubertret, B.; Doris, E.; Mioskowski, C. *J. Am. Chem Soc.* **2007**, *129*, 482−483.

(4) Petruska, M. A.; Bartko, A. P.; Klimov, V. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 714−715. Fan, H.; Leve, E. W.; Scullin, C.; Gabaldon, J.; Tallant, D.; Bunge, C.; Boyle, T.; Wilson, M. C.; Brinker, C. J. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 645−648.

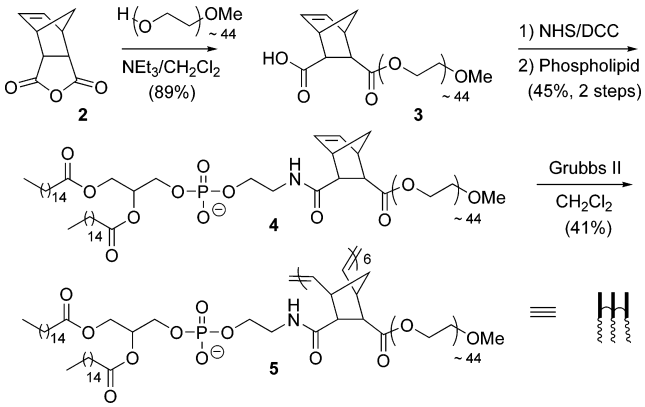
(5) Dubertret, B.; Skourides, P.; Norris, D. J.; Noireaux, V.; Brivanlou, A. H.; Libchaber, A. *Science* **2002**, *298*, 1759−1762.

10.1021/la702724b CCC: $40.75 © 2008 American Chemical Society
Published on Web 02/28/2008

Scheme 1



Scheme 2



solution was stirred at rt for 20 h. The solvent was evaporated under vacuum, and the residual solid was washed with Et_2O. Purification by column chromatography on silica (CH_2Cl_2/MeOH: 92/8 → CH_2Cl_2/MeOH/H_2O: 76/20/4) afforded **4** as a white solid (1.03 g, 45% for the two steps). ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 0.86 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H), 1.24 (H-Alk), 1.57 (m, 4H), 2.28 (m, 4H), 3.07 (m, 3H), 3.37 (s, 3H), 3.46 (s, 2H), 3.46−3.80 (H-PEG), 4.16 (m, 3H), 4.34 (m, 1H), 5.17 (m, 1H), 6.13 (m, 1H), 6.36 (1H).

PEG-Phospholipid Hexamer 5. To a solution of PEG-norbornene-phospholipid **4** (1 g, 0.35 mmol, 1 equiv) in 30 mL of dry CH_2Cl_2 was added 60 mg of the second-generation of Grubbs catalyst (G2; 20 mol %). The solution was stirred at 40 °C for 24 h. After cooling to rt, 0.5 mL of ethylvinylether was added and the solution was further stirred for 4 h. Solvents were then evaporated, and the reddish solid was redissolved in 7 mL of tetrahydrofuran (THF). Compound **5** was isolated by precipitation with diethylether in excess. To remove residual amounts of G2, the product was collected and redissolved in 7 mL of CH_2Cl_2 before dimethyl sulfoxide (DMSO; 0.3 mL) was added. The solution was stirred at rt overnight and concentrated under vacuum. Column chromatography on silica (CH_2Cl_2/MeOH/H_2O 76/20/4) afforded **5** as a white solid (0.46 g, 41%). Compound **5** was characterized by gel permeation chromatography, which indicated a polydispersity index of 1.08 and a M_n value 19 280 g/mol.

Encapsulation of the QDs with 1,2-Dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphoethanolamine-*N*-[methoxy(polyethylene glycol)-2000] 1 and with PEG-Phospholipid Hexamer 5. Quantum dots in hexane were first precipitated with ethanol and redissolved in $CHCl_3$ (final concentration: 8.5 μM). An amount of 50 μL of this solution was added either to 40 μL of **1** (20 mg/mL in $CHCl_3$) or to 200 μL of **5** (30 mg/mL in $CHCl_3$). A volume of 600 μL of H_2O was added, and the heterogeneous system was vigorously stirred while heating at 80 °C. After the chloroform evaporated, the QDs were encapsulated in phospholipid micelles and transferred into water. QD micelles were isolated from QD aggregates (~40%) by centrifugation at 14 000 rpm and from additional phospholipids by ultracentrifugation at 100 000 rpm in 35% sucrose in phosphate-buffered saline (PBS). Sucrose was eliminated by centrifugation using a Sartorius Vivaspin 500 disposable system (cutoff: 10 kDa). The QD micelles were then stored in water. This stock solution was split into four, and each solution was suspended in various buffers (start of the fluorescence evolution experiment). The fluorescence of the samples was monitored using a Fluoromax-3 fluorometer with controlled temperature and constant mixing. The quantum yield (QY) of the starting hydrophobic QDs in $CHCl_3$ was 41%. The QY of QDs encapsulated with the monomeric or oligomeric phospholipids was 29% and 27%, respectively.

Results and Discussion

Our approach is based on the ring opening methathesis oligomerization of phospholipids incorporating a norbornene moiety as cross-linker.[6] The PEG-norbornene-phospholipids **4** were synthesized starting from poly(ethylene glycol) methyl ether ($M_n \sim 2000$) that was reacted, under basic conditions, with *cis*-5-norbornene-*endo*-2,3-dicarboxylic anhydride **2** (Scheme 2). The resulting carboxylic acid **3** was then activated to the corresponding *N*-hydroxysuccinimide ester and coupled to 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphoethanolamine. The stage was thus set for the ring opening methathesis oligomerization. The first experiments were conducted with 5 mol % of the second-

(6) Koenig, S.; Chechik, V. *Langmuir* **2006**, *22*, 5168−5173.

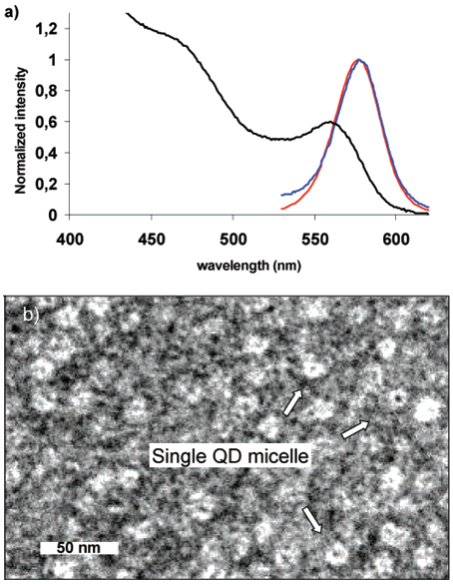


Figure 1. (a) Absorbance spectra of oligomeric PEG-phospholipid **5** micelle QDs (black line). Normalized fluorescence of oligomeric PEG-phospholipid **5** micelle QDs (blue line) and monomeric PEG-phospholipid **1** micelle QDs (red line). Excitation at 350 nm, fluorescence normalized at 100% to the initial value recorded at 578 nm. (b) TEM picture (negative staining) showing single QDs encapsulated in oligomeric PEG-phospholipid **5** micelles.

generation of Grubbs catalyst[7] (G2) in refluxing CH_2Cl_2. Unfortunately, under these conditions, no reaction occurred. Nevertheless, upon treatment with 20 mol % of G2, we were pleased to observe smooth oligomerization of the amphiphilic phospholipid. Size exclusion chromatography (SEC) indicated an average molecular weight of 19 280 g/mol which was calculated to correspond to approximately six monomeric units. The PEG-phospholipid hexamer **5** was obtained as the major product with narrow weight distribution (M_w/M_n: 1.08).

The influence of the amount of the G2 catalyst was studied, showing no drastic changes in the product distribution using either 30 or 50 mol % of the ring-opening initiator. Indeed, the hexamer was produced with polydispersity values of 1.13 and 1.21, respectively. We observed that residual amounts of G2 altered the fluorescence properties of the QDs. However, remaining traces of the ruthenium-based catalyst were readily removed by treatment of the crude product with DMSO followed by column chromatography.[8] The PEG-phospholipid hexamer was then evaluated for QD encapsulation.

All QDs used in this study are CdSe/ZnS nanocrystals prepared using a previously reported method involving trioctylphosphine and trioctylphosphine oxide as stabilizing agents. In a typical encapsulation procedure, water is added to a mixture of QDs and PEG-phospholipid hexamer **5** in chloroform. The heterogeneous system is vigorously stirred while heating. As the chloroform evaporates, QDs are encapsulated in phospholipid micelles and dispersed in water. The QD micelles are isolated from QD aggregates by centrifugation at 14 000 rpm and from the free micelles by ultracentrifugation at 100 000 rpm in 35% aqueous sucrose. The newly coated micelle QDs exhibited nearly identical absorption and emission spectra compared to those of classical monomeric PEG-phospholipid QDs (Figure 1a). Transmission

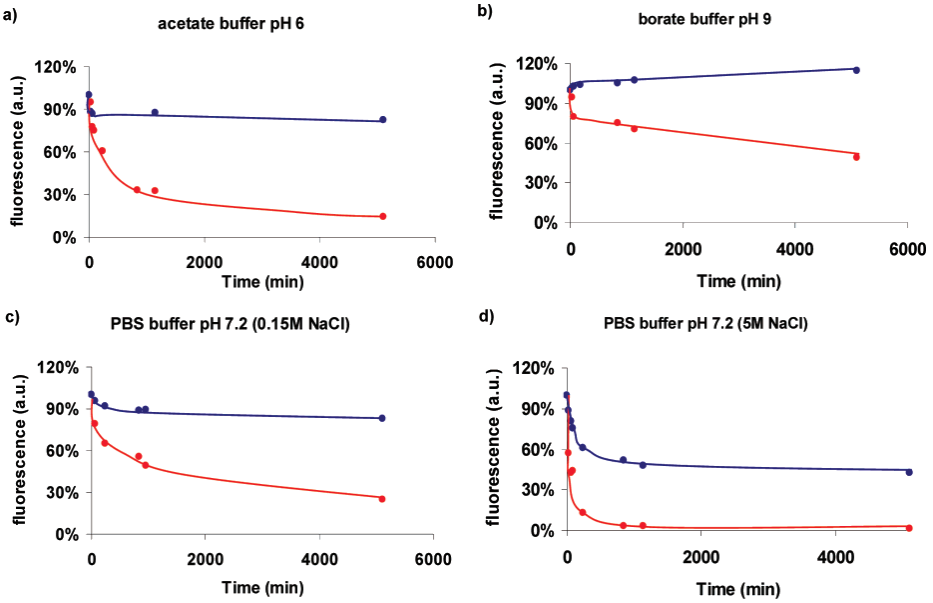


Figure 2. Fluorescence intensity versus time of CdSe/ZnS QDs encapsulated with oligomeric PEG-phospholipid 5 micelles (blue line) or with monomeric PEG-phospholipid **1** micelles (red line) in various buffers: (a) pH 6, 20 mM acetate buffer; (b) pH 9, 20 mM borate buffer; (c) pH 7.2, 20 mM PBS buffer and 0.15 M NaCl; and (d) pH 7.2, 20 mM PBS buffer and 5 M NaCl. All samples were excited at 350 nm and thermostated at 25 °C. Emissions were collected at 578 nm and normalized at their $t = 0$ value.

electron microscopy (TEM) showed that the majority of QD micelles contained only a single nanoparticle (Figure 1b).

Noteworthy is that encapsulation with amphiphilic PEG-phospholipid hexamer **5** was more difficult to achieve compared to regular PEG-phospholipid **1**. Indeed, larger amounts of the ligand were necessary to induce coating of the QDs, and the number of QD aggregates was higher than when regular PEG-phospholipids were used (see the Experimental section). However, aqueous solutions in pure H_2O were stable for weeks, as no precipitation was observed and the fluorescence properties remained intact. To assess the robustness of the oligomeric micelle QDs, comparative stability studies versus classical micellar phospholipid QDs were undertaken in four different aqueous buffers: (i) pH 6, 20 mM acetate buffer; (ii) pH 7.2, 20 mM PBS buffer, 0.15 M NaCl; (iii) pH 7.2, 20 mM PBS buffer, 5 M NaCl; and (iv) pH 9, 20 mM borate buffer. Indeed, it has been recently reported that aqueous buffers alter fluorescence properties of nanocrystals.[9] In a typical experiment, two batches of QDs coated with either the hexameric PEG-phospholipid **5** or the PEG-phospholipid **1** were suspended, in parallel, in various buffer solutions and the fluorescence intensity of was monitored as a function of time (Figure 2).

While the fluorescence of the QDs coated with the oligomeric PEG-phospholipid **5** is stable in pH 6 acetate and pH 9 borate buffers, a rapid decrease in intensity was observed for QDs coated with monomeric PEG-phospholipid **1** (Figure 2a and b). The same holds true when 0.15 M NaCl is added to the buffer (Figure 2c). However, increasing the concentration of NaCl to 5 M in PBS induces a drastic drop in the fluorescence properties of both systems albeit less pronounced for the oligomeric system (Figure 2d). Indeed, in the latter case, 45% of the initial fluorescence remained after 5000 min under hypersaline conditions. Also, the slope of the decrease in fluorescence intensity of the colloidal QDs changes with time, indicating complex kinetics for the alteration process, most likely due to diffusion of small molecules through the phospholipid layer.[9] Despite the loss of fluorescence, no QD aggregation was observed. Taken together, these experiments indicate that the fluorescence of CdSe/ZnS QDs coated with oligomeric PEG-phospholipid **5** resists much better to various conditions of pH and salt compared to that of QDs coated with monomeric PEG-phospholipid **1**. We found, however, that the QD fluorescence evolution depends highly on the way QDs are synthesized. More specifically, the quality of the shell is directly connected to the fluorescence stability of the QDs.

Conclusion

In summary, we describe here a new oligomeric approach toward the aqueous solubilization of micellar phospholipid QDs. Coated fluorescent nanocrystals were obtained by encapsulation with amphiphilic phospholipids **5** derived from the ring opening metathesis of norbornene-based monomers **4**. Comparative studies in various ionic conditions indicated an overall enhancement of the stability of the QD fluorescence. This should make oligomeric encapsulated QDs attractive fluorescent probes for a variety of biological applications.

Supporting Information Available: Comparison of PL spectra before and after encapsulation of the QDs. This material is available free of charge via the Internet at http://pubs.acs.org.

LA702724B

(7) Sanford M. S.; Love, J. A.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **2001**, *20*, 5314−5318.
(8) Ahn, Y. M.; Yang, K. L.; Georg, G. I. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1411−1413.
(9) Boldt, K.; Bruns, O. T.; Gaponik, N.; Eychmüller, A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 1959−1963.

Fluorine-18-Labeled Phospholipid Quantum Dot Micelles for *in Vivo* Multimodal Imaging from Whole Body to Cellular Scales

Frédéric Ducongé,[†,‡] Thomas Pons,[§] Carine Pestourie,[†,‡] Laurence Hérin,[†,‡] Benoît Thézé,[†,‡] Karine Gombert,[†,‡] Benoît Mahler,[§] Françoise Hinnen,[†] Bertrand Kühnast,[†] Frédéric Dollé,[†] Benoît Dubertret,*[,§] and Bertrand Tavitian*[,†,‡]

CEA, DSV, I^{2}BM, SHFJ, Laboratoire d'Imagerie Moléculaire Expérimentale, and Inserm U803, 4 place du général Leclerc, 91401 Orsay Cedex, France, and Laboratoire Photons et Matière, CNRS UPRA0005, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France. Received May 6, 2008; Revised Manuscript Received June 16, 2008

We have designed new nanoprobes applicable for both positron emission tomography (PET) and optical fluorescence *in vivo* imaging. Fluorine-18, which is commonly used for clinical imaging, has been coupled to phospholipid quantum dot (QD) micelles. This probe was injected in mice and we demonstrated that its dynamic quantitative whole body biodistribution and pharmacokinetics could be monitored using PET as well as the kinetics of their cellular uptake using *in vivo* fibered confocal fluorescence imaging. Phospholipid micelle encapsulation of QDs provides a highly versatile surface chemistry to conjugate multiple chemicals and biomolecules with controlled QD:molecule valency. Here, we show that, in contrast with several previous studies using other QD polymer coatings, these phospholipid QD micelles exhibit long circulation half-time in the bloodstream (on the order of 2 h) and slow uptake by reticulo-endothelial system.

INTRODUCTION

Molecular imaging revolutionizes the way biomedical research is performed by looking at molecular events in the living organism without destroying it. Molecular meaningful images can be captured at different levels of spatial resolution and depth using different imaging modalities. For example, fluorescence imaging allows functional multiplexed imaging with submicrometer resolution, but is inherently restricted to biological objects not thicker than a few millimeters or centimeters, and does not provide quantitative concentration measurements. In contrast, nuclear imaging techniques, such as positron emission tomography (PET), allow quantitative whole body imaging, albeit with a low (a few mm) spatial resolution. Tools for combining the different levels of observation are required to reconcile molecular images into a global picture. One of nanotechnology's most promising aspects lies in the ability to design multifunctional platforms including several contrast agents for multimodal imaging. Here, we explore new multifunctional nanoparticles containing both fluorescence and nuclear contrast agents and show that they allow multimodal *in vivo* imaging from the whole body to the subcellular scale.

Semiconductor nanocrystals, or "quantum dots" (*1, 2*), are potentially excellent fluorescent probes for *in vivo* imaging due to their intrinsic optical properties, such as high quantum yields, excellent resistance to photobleaching, broad excitation spectra, and narrow emission bands tunable from the UV to the NIR regions (*3, 4*). QDs have been used in laboratory animals for optical imaging of blood vessels (*5*) and lymph nodes (*6*), for cell tracking (*7, 8*), and for specific targeting of peptides and antibodies (*9, 10*). Yet their use has been limited by concerns about their *in vivo* targeting, biocompatibility, and toxicity, which are mainly determined by nanoparticle size and surface chemistry. While fluorescence imaging offers a rapid tool to qualitatively assess the final QD biodistribution, combining optical and nuclear imaging techniques will provide a more quantitative tool to characterize the dynamics of these nanoparticle biodistribution. A recent report by Schipper et al. utilized copper-64-labeled/polymer-coated commercially available QDs to follow their biodistribution in mice using PET (*11*). Consistent with previous reports (*12, 13*), this study demonstrated QD uptake by the liver and the spleen within a few minutes, without evidence of clearance from these organs. However, the authors did not use fluorescence imaging to investigate their cellular distribution. Furthermore, even if the long half-life of ^{64}Cu is attractive for preclinical PET applications, it is not widely used in humans where ^{18}F labeling is preferred for PET radiopharmacy.

Here, we report a novel bifunctional probe for fluorescence and nuclear imaging based on QDs encapsulated in functionalized phospholipid micelles and covalently labeled with fluorine-18, the most popular positron-emitting isotope. We demonstrate that a combination of PET and fluorescence imaging can be used to monitor quantitatively and dynamically the *in vivo* distribution of these probes, from the whole body to cellular scales, and we report for the first time the major pharmacokinetics parameters of nontargeted micelle-encapsulated QDs. These probes exhibit a long circulation time in the blood, before their uptake by the reticulo-endothelial system.

EXPERIMENTAL PROCEDURES

CdSe/CdZnS Core−Shell Synthesis. CdSe nanocrystal cores were synthesized using slight variations of previously published protocols (*14, 15*). Briefly, a solution of Se in trioctylphosphine (TOP) and oleylamine was swiftly injected in a three-neck flask containing octadecene, trioctylphosphine oxide, and Cd-oleate precursors at 300 °C. The temperature was lowered to 250 °C for 10 min for nanocrystal growth. The CdSe cores were isolated by precipitation and resuspended in hexane. CdZnS shell growth was performed using dropwise injection of TOP-S solution in a three-neck flask containing CdSe cores, Cd-oleate, and Zn-

* Corresponding authors. Benoît Dubertret, +33 1 40 79 45 92, benoit.dubertret@espci.fr; and Bertrand Tavitian, +33 1 69 86 77 79, bertrand.tavitian@cea.fr.

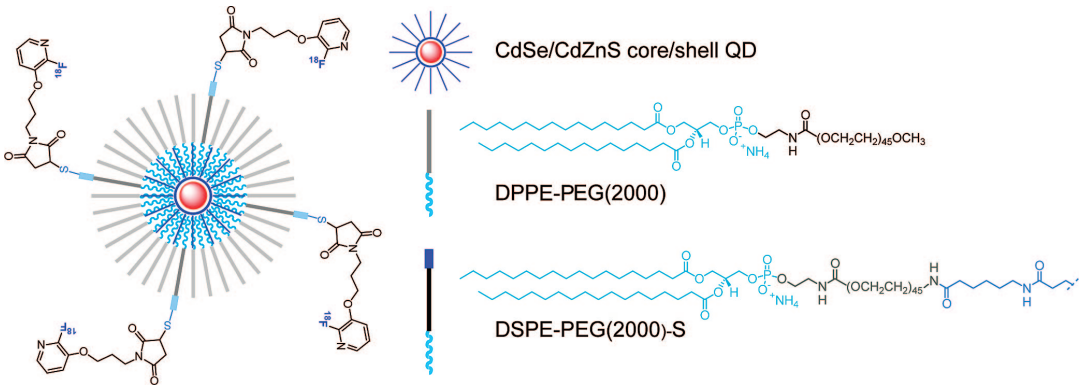
[†] Laboratoire d'Imagerie Moléculaire Expérimentale.

[‡] Inserm U803.

[§] Laboratoire Photons et Matière.

10.1021/bc800179j CCC: $40.75 © 2008 American Chemical Society
Published on Web 08/28/2008

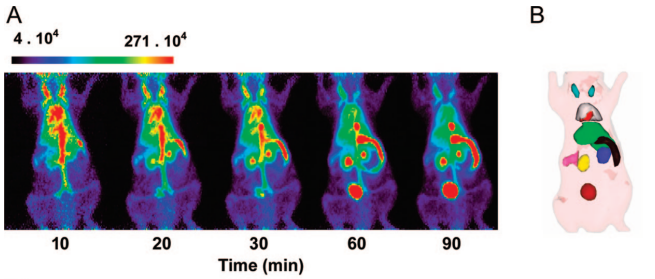
Scheme 1. [^{18}F]-Labeled PEG-Phospholipid QD Micelle



oleate precursors dissolved in trioctylamine at 300 °C under argon. Supporting Information Figure S1A shows the resulting QD absorption and emission spectra. The diameter of the obtained QDs is typically 6−8 nm, as measured by transmission electron microscopy (*15*).

QD Encapsulation and Functionalization with Thiol Groups. QDs were encapsulated in PEG-phospholipid micelles as previously described (*7, 15*). QDs were dissolved in $CHCl_3$ with a mixture of 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphoethanolamine-*N*-[methoxy(poly(ethylene glycol))-2000] (DPPE-PEG2000) and DSPE-PEG2000-NH_2 (Avanti Polar Lipids) at the desired ratio. The total number of lipids per QD in the encapsulation solution was kept constant at ∼700. Distilled water was added and the solution was heated to 70−80 °C until the chloroform was evaporated. Encapsulated QDs were purified from aggregates and empty micelles by ultracentrifugation at 300 000 *g* in 30% sucrose solution, sucrose was eliminated by ultrafiltration (Vivaspin 500 10 kDa VS0102, Sartorius), and the encapsulated QDs were resuspended in PBS buffer. The resulting QD micelles have typical hydrodynamic sizes ∼20−25 nm as measured by dynamic light scattering (*15*). The amine groups at the extremity of the DSPE-PEG2000-NH_2 were converted into thiols using standard bioconjugation schemes (*16*) (Supporting Information Figure S1). Heterobifunctional linker sulfo-lc-SPDP (Pierce) was added to the QD solution with 100 sulfo-lc-SPDP per QD. The pyridine disulfide thiol group was reduced using dithiothreitol (DTT, Fluka) and the solution was purified with a desalting column (NAP-5, Amersham GE Health Care) and ultrafiltration in PBS.

Functional Group Titration. The number of functional thiol groups per QD was estimated from the absorbance of the QDs and a conjugated organic dye. Fluorescein-5-maleimide was added to the QD solution at a 40:1 fluorescein/QD ratio, and the QDs were purified with a desalting column and ultrafiltration in PBS. The absorbance of the purified QD-dye conjugates were compared to the absorbance of QD only and dye only solutions of known concentrations, and a ratio of dye per QD was calculated (Supporting Information Figure S2B). This ratio provides an estimate for the number of thiol groups per QD. As shown in Supporting Information Figure S2C, the number



C

Time (min)	Heart	Duodenum	Liver	Kidneys	Spleen	Bladder	Lung
0-1	19.1 ± 2.0	3.9 ± 1.4	10.4 ± 1.1	6.4 ± 2.7	4.4 ± 0.4	0.8 ± 0.4	12.8 ± 1.0
1-2	18.4 ± 2.1	4.1 ± 1.3	10.5 ± 1.0	6.7 ± 2.8	4.7 ± 0.7	0.9 ± 0.1	12.4 ± 1.3
4-5	17.3 ± 2.2	5.0 ± 1.0	10.7 ± 0.9	7.4 ± 2.8	5.2 ± 0.8	2.2 ± 2.4	11.7 ± 1.4
13-15	15.3 ± 1.9	7.3 ± 0.7	10.5 ± 1.1	6.5 ± 3.2	6.0 ± 0.6	7.0 ± 11.2	10.4 ± 1.0
15-20	14.9 ± 1.8	7.9 ± 0.8	10.4 ± 1.0	6.7 ± 3.3	6.0 ± 0.7	8.5 ± 13.1	10.2 ± 1.0
30-40	13.0 ± 1.2	10.2 ± 1.8	10.2 ± 0.9	6.6 ± 3.7	6.2 ± 0.5	15.2 ± 20.6	9.1 ± 0.7
50-60	11.5 ± 0.5	12.3 ± 2.1	10.0 ± 0.8	6.6 ± 2.9	6.0 ± 0.8	29.4 ± 7.2	8.0 ± 0.2
60-75	10.7 ± 0.3	13.3 ± 2.4	9.8 ± 0.7	6.9 ± 3.2	5.8 ± 0.9	34.2 ± 7.0	7.5 ± 0.1
75-90	10.0 ± 0.2	13.7 ± 3.2	9.6 ± 0.7	6.8 ± 3.8	5.6 ± 0.8	37.8 ± 11.2	7.0 ± 0.1

Figure 1. *In vivo* imaging of [^{18}F]-QDs with PET. (A) Whole-body PET projection images acquired after intravenous injection of 200 μCi (7.4 MBq, 1 nmol) of [18^F]-QDs, in a nude mouse. Each image corresponds to a 10 min acquisition time interval ending at the indicated time. (B) 3D reconstruction of mouse body with the ROI of organs that were used for PET data quantification: Heart in red, lungs in gray, liver in green, spleen in pink, duodenum in black, left kidney in yellow, right kidney in blue, bladder in brown. (C) Biodistribution of [18^F]-QDs (%ID/g) obtained by semiautomatic quantification of PET data. Mean ± SD of three independent experiments.

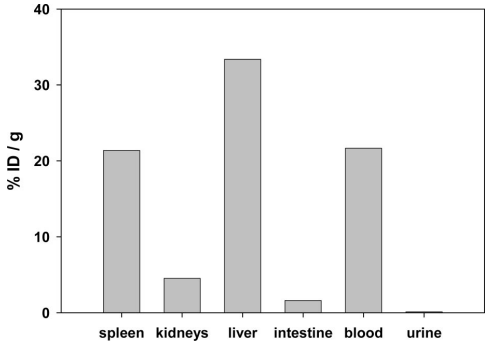


Figure 2. Elemental analysis of dissected organs. Cadmium amount measured in organs dissected 90 min postinjection. Measurements were made by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS).

of available thiol groups per QD is proportional to the initial percentage of DSPE-PEG2000-NH_2 phospholipids used for encapsulation. This linear dependence corresponds to ~110 phospholipids per QD micelle, consistent with a measured aggregation number of ~75 for empty DPPE-PEG2000 micelles (*17*). This allows easy control on the number of conjugated molecules per QD simply by varying the composition of the initial encapsulation solution.

Fluorine-18-Labeling of QDs. A maleimido [^{18}F]reagent, coded [^{18}F]FPyME (1-[3-(2-fluoropyridin-3-yloxy)propyl]pyrrole-2,5-dione) (*18*), was recently developed for the fluorine-18-labeling of peptides and proteins. In this reagent, the pyridinyl moiety carries the radioactive fluorine which can be efficiently incorporated *via* a nucleophilic *hetero*aromatic substitution, and the maleimido function ensures that the efficient alkylation of a sulfhydryl function borne by the macromolecules. QDs were fluorine-18-labeled using [^{18}F]FPyME, which represents the first labeling of this class of nanoobjets with such a short-lived radioactive isotope. 740−1850 MBq (20−50 mCi) of [^{18}F]-QDs (SRA: 370−740 GBq/μmol @ EOB), ready-to-use (555−1110 MBq/mL in aq. 0.9% NaCl), could be obtained starting from 37 GBq of cyclotron-produced [^{18}F]fluoride in 145 min of radiosynthesis (automation in place on a Zymate XP (Zymark) robotic system).

Step 1. Synthesis of [3-(3-*tert*-butoxycarbonylamino-propoxy)-pyridin-2-yl]-trimethyl-ammonium trifluoromethanesulfonate as precursor for fluorine-18-labeling. 3-(3-*tert*-Butoxycarbonylaminopropoxy)-pyridin-2-yl]-trimethylammonium trifluoromethanesulfonate was synthesized in two steps from commercially available (3-hydroxypropyl)-carbamic acid *tert*-butyl ester and 2-dimethylamino-3-hydroxypyridine as previously described (*18*). ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 298K): δ 8.10 (bd, J = 3.3 Hz, 1H); 7.66 (d, J = 8.1 Hz, 1H); 7.60 (dd, J = 6.1 and 4.2 Hz, 1H); 4.31 (t, J = 6.3 Hz, 2H); 3.71 (s, 9H); 3.31 (q, J = 6.3 Hz, 2H); 2.12 (q^5, J = 6.3 Hz, 2H); 1.38 (s, 9H).^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 298 K): δ 156.6 [C]; 147.7 [C]; 142.6 [C]; 139.0 [CH]; 129.0 [CH]; 124.6 [CH]; 121.2 [q, J = 319 Hz, CF_3]; 79.3 [C]; 68.1 [CH_2]; 54.8 [3 × CH_3]; 37.5 [CH_2]; 30.0 [CH_2]; 28.4 [3 × CH_3].

Step 2. Radiosynthesis of 1-[3-(2-[^{18}F]fluoropyridin-3-yloxy)-propyl]pyrrole-2,5-dione as fluorine-18-labeled reagent. 1-[3-(2-[^{18}F]-Fluoropyridin-3-yloxy)propyl]pyrrole-2,5-dione ([^{18}F]FPyME, HPLC-purified) was prepared from [3-(3-*tert*-butoxycarbonylamino-propoxy)-pyridin-2-yl]-trimethylammonium trifluoromethanesulfonate according to slightly modified published procedure (*18*) in 17−20% non-decay-corrected yield (based on starting [^{18}F]fluoride) using a three-step radiochemical pathway in 110 min.

Step 3. Conjugation of QDs with 1-[3-(2-[^{18}F]fluoropyridin-3-yloxy)propyl]pyrrole-2,5-dione. [^{18}F]-QDs were prepared as following: To 100 μL of DMSO containing HPLC-purified [^{18}F]FPyME (freed from HPLC-solvents by concentration to dryness at 65−75 °C under a gentle nitrogen stream) was added ca. 4.75−6.25 nmol of QDs dissolved in PBS (0.1 M, pH 8.0, 900 μL). The reaction mixture was gently vortexed for 15 min and then purified by gel filtration on a NAP-10 G25 Sephadex cartridge (Amersham Pharmacia Biotech). The labeled conjugated [^{18}F]-QDs was eluted in 1.5 mL of aq. 0.9% NaCl according to manufacturer's instructions.

PET Imaging. After i.v. injection of the [^{18}F]-QDs in athymic nude mice (25−30 g body weight) under isoflurane anesthesia, dynamic PET images were acquired in 3D mode in a small animal dedicated PET scanner (Siemens-Concorde Microsystems Focus 220) continuously during 90 min. The time−activity curves of [^{18}F]-QDs in the mouse organs were calculated from regions of interest placed at the center of the organs delineated by a semiautomatic segmentation method (*19*).

Metabolism Analysis. 200 μL of blood were collected from 30 g nude mice at 1 and 3 h after i.v. injection of 37 × 10^6 Bq of [^{18}F]-QDs. Blood samples were centrifuged at 3000 rpm for 5 min at 4 °C. Plasma was filtrated on a Microcon YM-10 tube (Millipore). Radioactivity from the filtrate and retentate recovery were measured by a beta counter (Cobra II Auto gamma, Packard Bioscience Company) to quantify [^{18}F]-QDs degradation. Urine was directly filtrated on a Microcon tube.

Elemental Analysis of Dissected Organs. Liver, spleen, kidneys, and intestine were dissected and blood and urine samples were taken 90 min postinjection. Samples were weighted, then diluted in 2−10 mL concentrated sulfuric acid and heated at 60 °C for 4 h for complete dissolution. Cadmium doses in each sample were then measured by ICP-MS at the Service Central d'Analyse du CNRS, Vernaison, France.

***In Vivo* Fibered Confocal Fluorescence Microscopy.** The CellVizio(R) 488, from Mauna Kea Technologies (MKT), France, consists in a flexible submillimetric probe containing *ca.* 30 000 optical fibers that carry light from a continuous laser source at 488 nm to the living tissue. Fluorescence emitted after excitation of the QDs present in the tissue is sent back to the apparatus where a dedicated set of algorithms reconstructs images in real time at a rate of acquisition of 12 frames per second. In the experiments reported here, we used a MiniO/30 probe (lateral resolution 1.8 μm, axial resolution 5 μm at 37 μm) over a field of view of 175 μm × 125 μm, corresponding in that case to 12218 fibers only. After injection of 5 nanomoles of QDs in athymic nude mice (25−30 g body weight) under isoflurane anesthesia, microsurgery in the abdominal part was performed in order to access the liver and the spleen with the probe. Both organs were scanned regularly at selected time intervals.

QD Cellular Uptake Quantification from Fibered Confocal Fluorescence. Using the data acquisition software *ICviewer* (MKT, France) and *Image J*, we constructed fluorescence intensity histograms for 30 independent pictures acquired from film scans of the liver at selected time intervals. In the first films acquired immediately after QDs administration (i.e., at a time when tissue fluorescence corresponds to the QDs present in the blood pool), values never exceeded 220 fluorescent CellVizio(R) arbitrary units (AU). Choosing this value as a threshold, we quantified the cellular uptake of QDs in the liver identifying pixels above this threshold with QDs captured by cells.

***Ex Vivo* Fluorescence Microscopy.** For microscopic analyses, tissues were recovered 90 min after QDs injection, fixed overnight in 4% paraformaldehyde, incubated overnight in 20% sucrose, snap frozen in cold isopentane, and sectioned at a thickness of 5 μm. Slides were mounted with Prolong antifade reagent with DAPI (Invitrogen). Micrographs were obtained with a wide-field fluorescence microscope (Provis AX70, Olympus) equipped with the excitation filter BP 330−385 nm, the dichroic

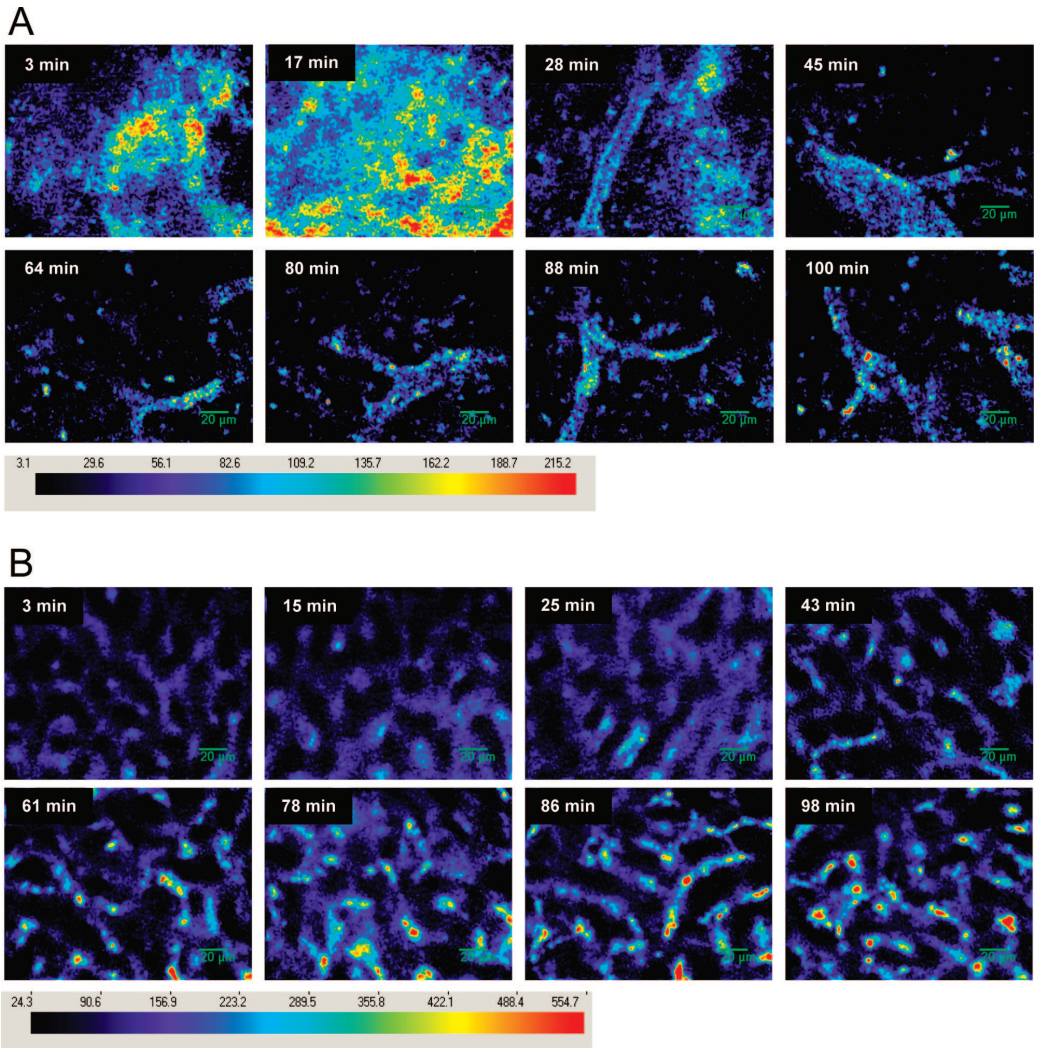


Figure 3. *In vivo* fluorescence imaging of QDs. (A) Representative *in vivo* fluorescence images of the spleen at the indicated times postinjection using the fibered confocal microscope. (B) Same as A in the liver.

mirror DM 400 nm, the barrier filter BA420 nm, and a digital color camera.

***Ex Vivo* Fluorescence Confocal Microscopy.** Tissue sections were processed as above and observed in a Leica confocal microscope SP2. 3D rendering was obtained with the *ImageJ* plugin VolumeJ from a Z-stack captured with the Leica confocal microscope SP2.

RESULTS

Core/shell CdSe/CdZnS nanocrystals were synthesized using standard organometallic procedures and encapsulated into poly(ethylene glycol) (PEG)-phospholipid micelles. The resulting nanoparticles exhibit small hydrodynamic sizes and high stability. While PEG moieties efficiently envelop the nanoparticles and limit nonspecific interactions with their environment, introduction of functionalized phospholipids bearing chemical functional groups allows fine-tuning of the QD surface chemistry and easy covalent coupling to a wide variety of molecules (*7, 15*) with a controlled molecule-per-QD ratio (see Supporting Information Figures S1−S2). Here, we conjugated PEG-phospholipid QD micelles displaying thiol groups with [^{18}F]F-PyME, a fluorine-18-containing (positron-emitter, half-life = 109.8 min) maleimide reagent (*18, 20*) (Scheme 1). Efficient coupling of [^{18}F]FPyME with the nanoparticle was confirmed by the high radioactivity observed for the purified QDs (37−75 $\times$ 10^7 Bq/QD nmol). The coupling was stable *ex vivo*, as no radioactive elements smaller than 10 kDa could be separated from the QDs by membrane separation, even six hours after coupling. The biodistribution of the [^{18}F]-QDs was then followed *in vivo* in mice using both PET and CellVizio(R) imaging, and *ex vivo* using fluorescence microscopy.

Dynamic PET imaging was recorded in a small animal dedicated PET scanner up to 90 min after i.v. injection of 1 nanomole of [^{18}F]-QDs (Figure 1). [^{18}F]-QDs were rapidly taken

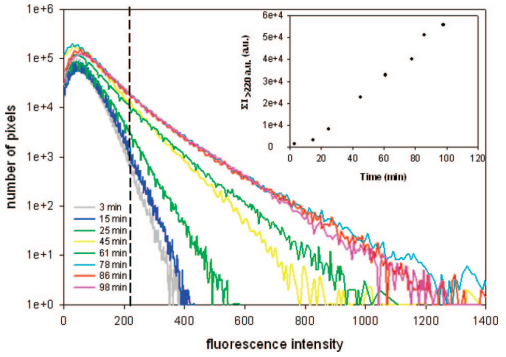


Figure 4. Quantification at the cellular scale of *in vivo* biodistribution of QDs in the liver. Distribution of the fluorescence intensities (a.u.) measured in the liver by the fibered confocal microscope in series of images corresponding to different time postinjection. QDs in the blood are predominantly detected in pixels with fluorescence intensities >220 au (dotted line). Inset: The kinetics of QD cellular uptake is estimated by plotting the sum of fluorescence intensity values above this threshold as a function of time.

up in highly vascularized organs such as the heart, the lungs, the kidneys, the liver, and the spleen. The labeled QDs were found essentially stable in plasma (less than 3% degradation three hours postinjection). The small amount of fluorine-18-labeled degradation products were readily excreted through the kidney (87% of the radioactivity recovered in urine 90 min postinjection corresponded to >10 kDa products). Taken together, these results indicate that the radioactivity concentrations measured in organs other than kidney and bladder reflect predominantly intact [^{18}F]-QDs.

Washout from the heart and lungs was slow; however, *ex vivo* fluorescence microscopy of the lungs and heart showed the absence of uptake of QDs in these organs (see Supporting Information Figure S3). This indicates that the PET signal in these two organs is essentially contributed by QDs from the blood pool. Therefore, the cardiac time−activity curve was used to calculate blood pharmacokinetics parameters of the [^{18}F]-QDs (Supporting Information Table 1). QDs exhibit a long circulation time in blood with a $T_{1/2}$ of approximately 2 h. In the liver and the spleen, radioactivity concentrations at 90 min postinjection were, respectively, 10% and 6% of the injected dose per gram tissue (Figure 1C). This major difference with polymer-coated QDs that have been shown to accumulate very rapidly at high levels in the liver (*11–13*) (ca. 30−50%ID/g, 10 min after injection), is likely a consequence of the PEG coating of our PEG phospholipid micelle QDs. Accordingly, significant amounts (ca. 10%ID/g) of QDs were detected in the blood 90 min after injection, confirming the long circulation time of PEG phospholipid micelle QDs in the bloodstream, before getting cleared from the circulation by the reticulo-endothelial system.

The biodistribution data obtained with PET were correlated by dosing cadmium using elemental analysis at 90 min postinjection. Major organs such as liver, spleen, kidney, and intestine, and blood and urine were dissolved in concentrated sulfuric acid and analyzed by ICP-MS. Concentration measurements confirmed the absence of cadmium in the bladder, urine, or intestine 90 min after injection, whereas a high concentration of cadmium could be measured in the blood, liver, and spleen (see Figure 2). These results are consistent with radioactive metabolite analysis indicating that the radioactivity detected in the urinary tract corresponded to degradation products and confirm the biodistribution of the [^{18}F]-conjugated QDs measured by PET in the other organs.

In vivo fiber confocal fluorescence imaging was used to further explore the QD biodistribution at the cellular level in the organs showing prolonged high levels of uptake, i.e., the liver and the spleen. In the spleen, QD distribution was initially very heterogeneous and particularly elevated in regions that correspond to leaky venous sinuses of the red pulp. After ∼25 min, the QDs were progressively washed from these zones while uptake by macrophages sheathing small capillaries could be observed (Figure 3A). In the liver, fluorescence originated predominantly from the blood pool in agreement with PET data. A progressive uptake by cells located inside the hepatic tissue could be observed 30 min after injection (Figure 3B). These individual cells are uniformly distributed around the centrolobular vessels, a distribution suggestive of Kuppfer cells, the tissular macrophages lining the hepatic sinusoids. High resolution confocal microscopy of *ex vivo* liver sections demonstrated that QDs were internalized in these cells 90 min postinjection (Supporting Information Figures S3F and S3G). The kinetics of QD uptake by Kupffer cells was quantified and showed a constant increase between 15 and 90 min, consistent with a slow reticulo-endothelial uptake (Figure 4 and Supporting Information video).

DISCUSSION

We have designed a novel multimodal imaging probe based on a [^{18}F]-labeled QD phospholipid micelle. This QD conjugate provides a strong radioactive signal for high-sensitivity PET imaging, along with bright and stable fluorescence for *in vivo* and *ex vivo* cellular imaging. We have demonstrated the potential of this multimodal imaging probe by investigating the dynamics of the *in vivo* biodistribution of nontargeted [^{18}F]-QDs. These QD micelles do not show renal clearance, which, as suggested by the recent studies of Choi et al. (*21*), could be the result of their large diameter (>20 nm). Interestingly, these phospholipid micelle QDs exhibited prolonged circulation in the blood, with a $T_{1/2}$ on the order of 2 h. This relatively long circulation time is due to a complete coverage of the nanoparticle with PEG. In comparison, QDs coated with amphiphilic polymers containing PEG chains of similar molecular weights exhibited much faster uptake by the reticuloendothelial system, probably due to its different surface chemistry. We assume that the capacity of our QDs to evade opsonization and capture by reticuloendothelial sytem for a relatively long period of time could allow more efficient delivery to specific tissular and/or endothelial targets. On the other hand, long circulating QDs could provide higher background, and more specific studies on targeted QDs are required to optimize both delivery efficiency and signal-to-background ratios.

In vivo targeting of QDs or nanoparticles has been previously demonstrated, e.g., using peptides or antibodies (*9, 10*). In this respect, the versatility of phospholipid micelle surface chemistry is an advantage, as different functionalized phospholipids are readily commercially available. Therefore, micelles with mixed surface composition can easily be obtained without *de novo* synthesis, in contrast to polymer encapsulation. We have shown that tuning the composition of the phospholipid micelle can further provide a variety of functional end groups for easy covalent conjugation of QDs with multiple chemicals and biomolecules with controlled QD:molecule valency (*7, 15*). In that respect, it is noteworthy that our radiolabeling method does not preclude further conjugation of [^{18}F]-QDs to targeting moieties. Finally, we note that phospholipid micelle encapsulation is a general principle that has been demonstrated with various nanoparticles such as gold or iron oxide particles (see, e.g., refs *22, 23*). As a consequence, conjugation techniques using phospholipid micelles and optimization of the micelle surface chemistry for *in vivo* imaging could benefit a wide array of biomedical applications.

In conclusion, this work represents the first report of a fluorine-18-labeling and quantitative whole body imaging study of PEG-phospholipid QD micelles with PET. The results differ noticeably from previous reports on *in vivo* biodistribution using QDs (*11–13, 24*). The results presented here show that these phospholipids QD micelles are well distributed throughout the body and exhibit long circulation times and, as expected for nanoparticles, slow uptake by the reticulo-endothelial system. These properties could stand in favor of the further development of QDs for some *in vivo* imaging applications. Furthermore, bimodal [^{18}F]-QDs are appealing nanoprobes because they make the best of two *in vivo* molecular imaging systems: PET imaging for whole body imaging and fluorescence imaging for subcellular localization, and therefore allow multiscale imaging of biomarkers of interest.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by grants from the European Molecular Imaging Laboratory (EMIL) network (EU contract LSH-2004-503569), l'Agence Nationale pour la Recherche (ANR TechSan Dot-Imager and ANR Emergence ARTIC), and the Association pour la Recherche sur le Cancer (3527) and ANR-INCA programme FLUOR-C. We are grateful to Olivier Carion for discussions, Yohan Fontyn for PET experiments, Renaud Maroy for help with Semi Automatic quantification of PET data, Susanne Bolte and Marie-Noelle Soler for help in confocal microscopy at the plate-forme Imagerie et Biologie Cellulaire of Gif sur Yvette and to Arnaud Le Nevez, Tom Vercauteren and Aymeric Perchant from Mauna Kea Technologies for technical assistance with the CellVizio(R).

Supporting Information Available: The pharmacokinetics parameters of QDs, their photophysical properties and functional group titration, a chemical scheme of phospholipid QD micelle conjugation with fluorescein and fluorine-18, *ex vivo* fluorescence imaging of QD in different organs by histology, and video showing *in vivo* imaging of QD uptake in the Kuppfer cells. This material is available free of charge via the Internet at http://pubs.acs.org.

Note Added after ASAP Publication: This paper published ASAP on August 28, 2008 with errors in Figure 1 and in the DISCUSSION and the ACKNOWLEDGMENT sections. The correct version was published on September 4, 2008.

LITERATURE CITED

(1) Efros, A. L., and Rosen, M. (2000) The electronic structure of semiconductor nanocrystals. *Annu. Rev. Mater. Sci. 30*, 475–521.

(2) Murray, C. B., Kagan, C. R., and Bawendi, M. G. (2000) Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *Annu. Rev. Mater. Sci. 30*, 545–610.

(3) Medintz, I. L., Uyeda, H. T., Goldman, E. R., and Mattoussi, H. (2005) Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. *Nat. Mater. 4*, 435–446.

(4) Michalet, X., Pinaud, F. F., Bentolila, L. A., Tsay, J. M., Doose, S., Li, J. J., Sundaresan, G., Wu, A. M., Gambhir, S. S., and Weiss, S. (2005) Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics. *Science 307*, 538–544.

(5) Larson, D. R., Zipfel, W. R., Williams, R. M., Clark, S. W., Bruchez, M. P., Wise, F. W., and Webb, W. W. (2003) Water-soluble quantum dots for multiphoton fluorescence imaging in vivo. *Science 300*, 1434–1436.

(6) Kim, S., Lim, Y. T., Soltesz, E. G., De Grand, A. M., Lee, J., Nakayama, A., Parker, J. A., Mihaljevic, T., Laurence, R. G., Dor, D. M., Cohn, L. H., Bawendi, M. G., and Frangioni, J. V. (2004) Near-infrared fluorescent type II quantum dots for sentinel lymph node mapping. *Nat. Biotechnol. 22*, 93–97.

(7) Dubertret, B., Skourides, P., Norris, D. J., Noireaux, V., Brivanlou, A. H., and Libchaber, A. (2002) In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles. *Science 298*, 1759–1762.

(8) Voura, E. B., Jaiswal, J. K., Mattoussi, H., and Simon, S. M. (2004) Tracking metastatic tumor cell extravasation with quantum dot nanocrystals and fluorescence emission-scanning microscopy. *Nat. Med. 10*, 993–998.

(9) Akerman, M. E., Chan, W. C. W., Laakkonen, P., Bhatia, S. N., and Ruoslahti, E. (2002) Nanocrystal targeting in vivo. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 99*, 12617–12621.

(10) Gao, X. H., Cui, Y. Y., Levenson, R. M., Chung, L. W. K., and Nie, S. M. (2004) In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots. *Nat. Biotechnol. 22*, 969–976.

(11) Schipper, M. L., Cheng, Z., Lee, S.-W., A., B. L., Iyer, G., Rao, J., Chen, X., Wu, A. M., Weiss, S., and Gambhir, S. S. (2007) microPET-based biodistribution of quantum dots in living mice, *J. Nucl. Med.*

(12) Ballou, B., Lagerholm, B. C., Ernst, L. A., Bruchez, M. P., and Waggoner, A. S. (2004) Noninvasive imaging of quantum dots in mice. *Bioconjugate Chem. 15*, 79–86.

(13) Morgan, N. Y., English, S., Chen, W., Chernomordik, V., Russo, A., Smith, P. D., and Gandjbakhche, A. (2005) Real time in vivo non-invasive optical imaging using near-infrared fluorescent quantum dots. *Acad. Radiol. 12*, 313–323.

(14) Qu, L. H., Peng, Z. A., and Peng, X. G. (2001) Alternative routes toward high quality CdSe nanocrystals. *Nano Lett. 1*, 333–337.

(15) Carion, O., Mahler, B., Pons, T., and Dubertret, B. (2007) Synthesis, encapsulation, purification and coupling of single quantum dots in phospholipid micelles for their use in in vivo imaging. *Nat. Prot. 2*, 2383–2390.

(16) Hermanson, G. T. (1996) *Bioconjugate Techniques*, Academic Press, London,

(17) Johnsson, M., Hansson, P., and Edwards, K. (2001) Spherical micelles and other self-assembled structures in dilute aqueous mixtures of poly(ethylene glycol) lipids. *J. Phys. Chem. B 105*, 8420–8430.

(18) de Bruin, B., Kuhnast, B., Hinnen, F., Yaouancq, L., Amessou, M., Johannes, L., Samson, A., Boisgard, R., Tavitian, B., and Dolle, F. (2005) 1-[3-(2-[^{18}F]fluoropyridin-3-yloxy)propyl]pyrrole-2,5-dione: design, synthesis, and radiosynthesis of a new [^{18}F]fluoropyridine-based maleimide reagent for the labeling of peptides and proteins. *Bioconjugate Chem. 16*, 406–420.

(19) Maroy, R., Boisgard, R., Comtat, C., Frouin, V., Cathier, P., Duchesnay, E., Dolle, F., Nielsen, P. E., Trebossen, R., and Tavitian, B. (2008) Segmentation of rodent whole-body dynamic PET images: an unsupervised method based on voxel dynamics. *IEEE Trans. Med. Imaging 27*, 342–354.

(20) Dollé, F. (2004) Preparation of [^{18}F] labeled maleimides, their use for marking macromolecules for medical imaging. PCT Int. Appl. WO2004002984 (58 pp).

(21) Choi, H. S., Liu, W., Misra, P., Tanaka, E., Zimmer, J. P., Ipe, B. I., Bawendi, M. G., and Frangioni, J. V. (2007) Renal clearance of quantum dots. *Nat. Biotechnol. 25*, 1165–1170.

(22) Fan, H. Y., Yang, K., Boye, D. M., Sigmon, T., Malloy, K. J., Xu, H. F., Lopez, G. P., and Brinker, C. J. (2004) Self-assembly of ordered, robust, three-dimensional gold nanocrystal/silica arrays. *Science 304*, 567–571.

(23) Nitin, N., LaConte, L. E. W., Zurkiya, O., Hu, X., and Bao, G. (2004) Functionalization and peptide-based delivery of magnetic nanoparticles as an intracellular MRI contrast agent. *J. Biol. Inorg. Chem. 9*, 706–712.

(24) Hardman, R. (2006) A toxicologic review of quantum dots: toxicity depends on physicochemical and environmental factors. *Environ. Health Perspect. 114*, 165–172.

BC800179J

J|A|C|S
COMMUNICATIONS

CrAsH−Quantum Dot Nanohybrids for Smart Targeting of Proteins

Emilie Genin,[‡] Olivier Carion,[§] Benoit Mahler,[§] Benoit Dubertret,[*,§] Nathalie Arhel,[||] Pierre Charneau,[||] Eric Doris,[*,‡] and Charles Mioskowski[†,‡]

CEA, iBiTecS, Service de Chimie Bioorganique et de Marquage, 91191 Gif sur Yvette, France, Laboratoire Photons Et Matière, UPR5 du CNRS, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France, and Groupe de Virologie Moléculaire et Vectorologie, Institut Pasteur, 25−28 rue du Dr. Roux, 75724 Paris, France

Received April 23, 2008; E-mail: benoit.dubertret@espci.fr; eric.doris@cea.fr

The development of sensitive and specific probes that lack the intrinsic limitations of fluorogenic organic dyes is of considerable interest in many fields of research from molecular and cellular biology to medical imaging and diagnosis.[1] Semiconductor nanocrystals, also known as quantum dots (QDs), have received considerable attention due to their unique optical properties which include high quantum yield, large molar extinction coefficient, tunable fluorescence emission, and photostability.[2] These nanoparticles have already been conjugated to biomolecules such as peptides, antibodies, nucleic acids, or small ligands for applications as targeted fluorescent labels.[3] In addition, bisarsenical affinity probes FlAsH,[4] ReAsH,[5] and AsCy3[6] were recently introduced as innovative tools for assessing protein location or function.[7] These organic dyes are derivatized with two vicinal arsenic moieties which allow selective and complementary interactions with proteins that incorporate a tetracystein tag ($Cys_2-(X)_n-Cys_2$). Upon covalent interaction between the 4Cys tag of the protein and the bisarsenical probe, ligand exchange takes place on the two trivalent arsenic atoms. This induces a significant increase in the fluorescence of the probe. Targeted in vitro and in vivo imaging of recombinant 4Cys proteins is thus achievable using the smart FlAsH probe and derived systems. However, classical photobleaching of the organic dye is an inherent drawback that still remains to be addressed.

To overcome the above-mentioned limitation of FlAsH-based fluorophores, we report here the synthesis of new nanohybrids which combine the prominent features of both systems, being the persistent fluorescence of the QDs and the affinity of CrAsH (a FlAsH analogue) for Cys tags. The choice of CrAsH as a probe was governed by the fact that, contrary to FlAsH, it incorporates an additional carboxylic moiety in the 6-position that is amenable to conjugation. Our approach is based on the covalent anchoring of a controlled number of CrAsH molecules to red-emitting QD micelles and the evaluation of the resulting nanohybrid in the targeting of Cys-tagged proteins.

The synthesis of CrAsH started from 6-carboxyfluorescein which was prepared as a pure regioisomer according to the procedure of Burgess et al.[8] Mercuration of 6-carboxyfluorescein with mercuric oxide in trifluoroacetic acid followed by transmetalation with $AsCl_3$ and ligand exchange with ethanedithiol (EDT)[9] afforded CrAsH in 30% overall yield (Figure 1a). Spectral characterization of CrAsH in PBS indicated a maximum absorption at 508 nm and fluorescence emission at 520 nm. In parallel, core−shell CdSe/CdZnS nanocrystals were prepared as previously described.[10] These QDs, coated with hydrophobic ligands, were then encapsulated in poly(ethylene glycol) phospholipids to produce hydrosoluble and biocompatible

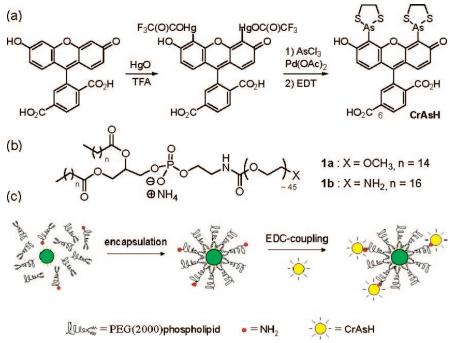


Figure 1. (a) Synthesis of CrAsH (FlAsH has the same chemical structure as CrAsH except for the carboxylic group in the 6-position). (b) Chemical structures of phospholipids **1a** and **1b**. (c) QD encapsulation and coupling to CrAsH.

QD micelles.[11] The phospholipids used for the encapsulation step consisted in a mixture of conventional phospholipid **1a** and variable amounts of NH_2 phospholipid **1b** (Figure 1b). The latter was to be used for the coupling of the QD micelles to CrAsH.

Initial coupling experiments (Figure 1c) were conducted using QD micelles which incorporated 10 mol % of the NH_2 phospholipid **1b**. The 6-carboxyl group of CrAsH was first activated in THF with a carbodiimide (EDC) in excess, followed by addition of an aqueous solution of the micelle QD. Borate buffer (20 mM, pH 8) was then added, and the solution was further stirred for 4 h at room temperature. It is noteworthy that no QD aggregation was observed during the process.

The QD−CrAsH nanohybrids were then purified from EDC and CrAsH in excess by filtration through a NAP-5 column. The grafted QDs were then analyzed by UV/visible spectroscopy, which indicated a new band centered at ca. 500 nm (Figure 2a). The latter was attributed to absorption of CrAsH. The presence of CrAsH on the surface of QD micelles was confirmed by fluorescence measurements. As depicted in Figure 2b, the emission spectrum of the nanohybrid results from the linear superimposition of CrAsH and QD emission spectra. Coupling and purification thus did not alter the fluorescence properties of the QD nor that of CrAsH. To investigate whether nonspecific adsorption of CrAsH had taken place on the QD micelle, control experiments were run using the same coupling procedure but without EDC. The photophysical properties of the QD remained unchanged after Nap-5 purification, but no characteristic bands of CrAsH were detected either in the absorption or in the emission spectra. This blank experiment demonstrates that the signal observed in the case of the QD−CrAsH

[†] Deceased June 2, 2007.
[‡] Service de Chimie Bioorganique et de Marquage.
[§] Laboratoire Photons Et Matière.
[||] Institut Pasteur.

10.1021/ja802987q CCC: $40.75 © XXXX American Chemical Society
Published on Web 06/13/2008

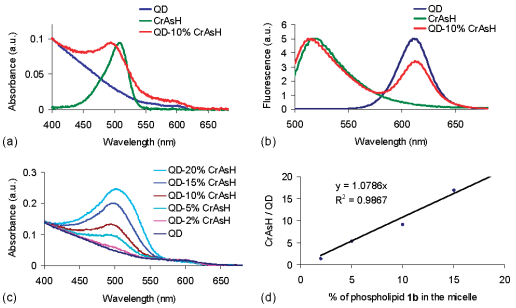


Figure 2. (a) Absorption spectra of CrAsH, QD, and QD−CrAsH in PBS. (b) Emission spectra of CrAsH, QD, and QD−CrAsH in PBS. (c) Absorption spectra of QD−CrAsH for increasing amounts of CrAsH coupled to the QD micelle. (d) Number of CrAsH per QD versus percentage of NH_2 phospholipids incorporated in the QD micelle. QDs were excited at 350 nm, whereas QD−CrAsH and CrAsH were excited at 485 nm.

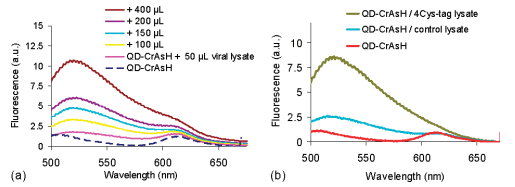


Figure 3. (a) Emission spectrum of QD-CrAsH (dotted line). Fluorescence spectra of QD−CrAsH micelles for increasing amount of viral lysate containing the 4Cys-tagged proteins (solid line). (b) Emission spectra of QD−CrAsH alone (red), incubated with the viral lysate with (brown) and without (blue) the 4Cys-tagged proteins. Spectra were recorded in PBS using QD loaded with 5% CrAsH. Excitation at 350 nm.

nanohybrid is not due to nonspecific adsorption of the dye but to the anticipated covalent linking of CrAsH to the micelle.

To investigate our methodology further, we repeated the same EDC-mediated coupling using variable amounts of the NH_2 phospholipid **1b** (2−20 mol % of **1b/1a**) in the encapsulation step of the QD. The number of CrAsH molecules attached to the micelle was then determined, in each case, by spectroscopy.[10] The intensity of the peak corresponding to CrAsH increases concurrently (Figure 2c) and linearly (Figure 2d) with the amount of **1b** initially added to the micelle. This relationship demonstrates that the coupling of CrAsH to the QD micelles was achieved in a controlled and quantitative manner.

The affinity of QD−CrAsH with regards to tetracystein-tagged proteins was then tested. Thus, increasing amounts of a viral lysate containing the target tagged protein (integrase protein) were added to a solution of QD−CrAsH micelles containing 5 mol % of CrAsH. After each addition, the solution was gently mixed for a few minutes before a fluorescence emission spectrum was recorded. As shown in Figure 3a, successive addition of the viral lysate induced a rise in the fluorescence of CrAsH. A ca. 10-fold increase was observed after addition of 400 μL of viral solution corresponding to approximately 10 ng of protein. Noteworthily, QD fluorescence remained unaffected throughout the sequential additions.

The selectivity of QD−CrAsH was also evaluated by comparing the above results with the fluorescence emission of the nanohybrid that was exposed to 400 μL of a similar viral lysate without the 4Cys-tagged protein (Figure 3b). In this case, only a 2.5-fold increase in fluorescence intensity was detected. Taken together, these data confirmed selective binding of QD−CrAsH to 4Cys-tagged proteins.

The resistance of the nanohybrid to photobleaching was assessed by continuous illumination of a QD−CrAsH micelle solution in interaction with the tagged protein. As anticipated, the fluorescence of CrAsH faded over several tens of seconds, while that of the QD remained mostly unaffected (see Supporting Information). Thus the persistent QD fluorescence emission could be used for detection/imaging long after photobleaching of the dye occurred. The initial fluorescence enhancement of CrAsH upon binding to the tagged protein combined with photostability of the QD makes our nanohybrid a superior system for smart targeted imaging.

In conclusion, we have reported the design and synthesis of a smart fluorescent nanohybrid probe for the targeting of Cys-tagged recombinant proteins. The nanohybrid was prepared by conjugation of CrAsH to hydrosoluble and biocompatible quantum dots. Introduction of variable amounts of amino poly(ethylene glycol) phospholipids in the micelle QD followed by EDC-mediated coupling permitted the covalent linkage of CrAsH to the QD. We have demonstrated that the QD fluorescence was resistant to photobleaching compared to CrAsH and that the QD-based nanohybrid binds efficiently and selectively to 4Cys-tagged proteins. This selective interaction could permit the imaging of tagged proteins in vivo with high sensitivity and over extended periods of time. Biomedical applications of these new multifunctional probes are currently under investigation.

Acknowledgment. This work is part of the "VISEN" project funded by the ANR. Dr. Alexander Yuen is gratefully acknowledged for helpful discussion.

Supporting Information Available: experimental procedures and spectral characterizations. This material is available free of charge via the Internet at http://pubs.acs.org.

References

(1) (a) Alivisatos, P. *Nat. Biotechnol.* **2004**, *22*, 47–52. (b) Giepmans, B. N. G.; Adams, S. R.; Ellisman, M. H.; Tsien, R. Y. *Science* **2006**, *312*, 217–224.
(2) (a) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706–8715. (b) Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 468–471.
(3) (a) Michalet, X.; Pinaud, F. F.; Bentolila, L. A.; Tsay, J. M.; Doose, S.; Li, J. J.; Sundaresan, G.; Wu, A. M.; Gambhir, S. S.; Weiss, S. *Science* **2005**, *307*, 538–544. (b) Kim, J.; Park, H.-Y.; Kim, J.; Ryu, J.; Kwon, D. O.; Grailhe, R; Song, R. *Chem. Commun.* **2008**, 1910–1913.
(4) Griffin, B. A.; Adams, S. R.; Tsien, R. Y. *Science* **1998**, *281*, 269–272.
(5) Adams, S. R.; Campbell, R. E.; Gross, L. A.; Martin, B. R.; Walkup, G. K.; Yao, Y.; Llopis, J.; Tsien, R. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6063–6076.
(6) Cao, H. S.; Xiong, Y. J.; Wang, T.; Chen, B. W.; Squier, T. C.; Mayer, M. U. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8672–8773.
(7) (a) Tour, O.; Meijer, R. M.; Zacharias, D. A.; Adams, S. R.; Tsien, R. Y. *Nat. Biotechnol.* **2003**, *21*, 1505–1508. (b) Langhorst, M. F.; Genisyuerek, S.; Stuermer, C. A. O. *Histochem. Cell. Biol.* **2006**, *125*, 743–747. (c) Yan, P.; Xiong, Y. J.; Chen, B. W.; Negash, S.; Squier, T. C.; Mayer, M. U. *Biochemistry* **2006**, *45*, 4736–4748. (d) Stenoien, D. L.; Knyushko, T. V.; Londono, M. P.; Opresko, L. K.; Mayer, M. U.; Brady, S. T.; Squier, T. C.; Bigelow, D. J. *Am. J. Physiol-Cell Ph.* **2007**, *292*, C2084–C2094.
(8) Ueno, Y.; Jiao, G. S.; Burgess, K. *Synthesis* **2004**, 2591–2593.
(9) Cao, H.; Chen, B.; Squier, T. C.; Mayer, M. U. *Chem. Commun* **2006**, 2601–2603.
(10) Carion, O.; Mahler, B.; Pons, T.; Dubertret, B. *Nat. Protocols* **2007**, 2, 2383–2390.
(11) Dubertret, B.; Skourides, P.; Norris, D. J.; Noireaux, V.; Brivanlou, A. H.; Libchaber, A. *Science* **2002**, *298*, 1759–1762.

JA802987Q

Bibliographie

[1] M. A. El-Sayed. Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes. *Accounts Of Chemical Research*, 34(4) :257–264, April 2001.

[2] J. K. VASSILIOU, V. MEHROTRA, M. W. RUSSELL, E. P. GIANNELIS, R. D. MCMICHAEL, R. D. SHULL, and R. F. ZIOLO. Magnetic and optical-properties of gamma-fe2o3 nanocrystals. *Journal Of Applied Physics*, 73(10) :5109–5116, May 1993.

[3] A. I. Ekimov and A. A. Onushchenko. Quantum size effect in 3-dimensional microscopic semiconductor crystals. *JETP Lett.*, 34(6) :345–349, 1981.

[4] R. Rossetti, S. Nakahara, and L. E. Brus. Quantum size effects in the redox potentials, resonance raman-spectra, and electronic-spectra of cds crystallites in aqueous-solution. *J. Chem. Phys.*, 79(2) :1086–1088, 1983.

[5] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi. Synthesis and characterization of nearly monodisperse cde (e = s, se, te) semiconductor nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.*, 115(19) :8706–8715, 1993.

[6] M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest. Synthesis and characterization of strongly luminescing zns-capped cdse nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry*, 100(2) : 468–471, 1996.

[7] S. Coe, W. K. Woo, M. Bawendi, and V. Bulovic. Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices. *Nature*, 420(6917) :800–803, 2002.

[8] A. J. Nozik. Quantum dot solar cells. *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, 14(1-2) :115–120, 2002.

[9] H. J. Eisler, V. C. Sundar, M. G. Bawendi, M. Walsh, H. I. Smith, and V. Klimov. Color-selective semiconductor nanocrystal laser. *Appl. Phys. Lett.*, 80(24) :4614–4616, 2002.

[10] X. Brokmann, E. Giacobino, M. Dahan, and J. P. Hermier. Highly efficient triggered emission of single photons by colloidal cdse/zns nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, 85 (5) :712–714, 2004.

[11] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, and A. P. Alivisatos. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. *Science*, 281(5385) :2013–2016, 1998.

[12] B. Dubertret, P. Skourides, D. J. Norris, V. Noireaux, A. H. Brivanlou, and A. Libchaber. In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles. *Science*, 298(5599) :1759–1762, 2002.

[13] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, and L. E. Brus. Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals. *Nature*, 383(6603) :802–804, 1996.

[14] M.B. Mohamed, D. Tonti, A. Al-Salman, A. Chemseddine, and M. Chergui. Synthesis of high quality zinc blende cdse nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*, 109(21) :10533–10537, 2005.

[15] Y. A. Yang, H. M. Wu, K. R. Williams, and Y. C. Cao. Synthesis of cdse and cdte nanocrystals without precursor injection. *Angewandte Chemie-International Edition*, 44(41) :6712–6715, 2005.

[16] A. D. Yoffe. Semiconductor quantum dots and related systems : electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems. *Advances in Physics*, 50(1) :1–208, 2001.

[17] V. I. Klimov, Ch. J. Schwarz, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale, and M. G. Bawendi. Ultrafast dynamics of inter- and intraband transitions in semiconductor nanocrystals : Implications for quantum-dot lasers. *Physical Review B*, 60(4) :R2177 LP – R2180, 1999.

[18] V. A. Fedorov, V. A. Ganshin, and Yu. N. Korkishko. Determination of the point of the zincblende-to-wurtzite structural phase transition in cadmium selenide crystals. *Physica Status Solidi (a)*, 126(1) :K5–K7, 1991.

[19] N. Samarth, H. Luo, J. K. Furdyna, S. B. Qadri, Y. R. Lee, A. K. Ramdas, and N. Otsuka. Growth of cubic (zinc blende) cdse by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 54(26) :2680–2682, 1989.

[20] V.I. Klimov. *Semiconductor and metal nanocrystals : Synthesis and electronic and optical properties.* CRC, 2003.

[21] A. L. Efros and M. Rosen. The electronic structure of semiconductor nanocrystals. *Annual Review Of Materials Science*, 30 :475–521, 2000.

[22] A. I. Ekimov and A. A. Onushchenko. Quantum size effect in the optical-spectra of semiconductor micro-crystals. *Soviet Physics Semiconductors-Ussr*, 16(7) :775–778, 1982.

[23] A. I. Ekimov and A. A. Onushchenko. Size quantization of the electron-energy spectrum in a microscopic semiconductor crystal. *JETP Lett.*, 40(8) :1136–1139, 1984.

[24] Z. Alfassi, D. Bahnemann, and A. Henglein. Photochemistry of colloidal metal sulfides .3. photoelectron emission from cds and cds-zns co-colloids. *Journal of Physical Chemistry*, 86(24) :4656–4657, 1982.

[25] Duonghong. Dung, Jeremy. Ramsden, and Michael. Graetzel. Dynamics of interfacial electron-transfer processes in colloidal semiconductor systems. *J. Am. Chem. Soc.*, 104(11) :2977–2985, 1982.

[26] Jacques. Moser and Michael. Graetzel. Light-induced electron transfer in colloidal semiconductor dispersions : single vs. dielectronic reduction of acceptors by conduction-band electrons. *J. Am. Chem. Soc.*, 105(22) :6547–6555, 1983.

[27] A. I. Ekimov, A. L. Efros, and A. A. Onushchenko. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. *Solid State Commun.*, 56(11) :921–924, 1985.

[28] L. E. Brus. Electron electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites - the size dependence of the lowest excited electronic state. *J. Chem. Phys.*, 80(9) :4403–4409, 1984.

[29] L. E. Brus. On the development of bulk optical-properties in small semiconductor crystallites. *J. Lumin.*, 31-2(DEC) :381–384, 1984.

[30] Ying Wang and N. Herron. Nanometer-sized semiconductor clusters : materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(2) :525–532, 1991.

[31] G. D. STUCKY and J. E. MACDOUGALL. Quantum confinement and host guest chemistry - probing a new dimension. *Science*, 247(4943) :669–678, February 1990.

[32] Y. WANG and W. MAHLER. Degenerate 4-wave-mixing of cds/polymer composite. *Optics Communications*, 61(3) :233–236, February 1987.

[33] M. L. Steigerwald, A. P. Alivisatos, J. M. Gibson, T. D. Harris, R. Kortan, A. J. Muller, A. M. Thayer, T. M. Duncan, D. C. Douglass, and L. E. Brus. Surface derivatization and isolation of semiconductor cluster molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 110(10) :3046–3050, 1988.

[34] A. P. Alivisatos, A. L. Harris, N. J. Levinos, M. L. Steigerwald, and L. E. Brus. Electronic states of semiconductor clusters - homogeneous and inhomogeneous broadening of the optical-spectrum. *J. Chem. Phys.*, 89(7) :4001–4011, 1988.

[35] M. G. BAWENDI, A. R. KORTAN, M. L. STEIGERWALD, and L. E. BRUS. X-ray structural characterization of larger cdse semiconductor clusters. *Journal Of Chemical Physics*, 91(11) :7282–7290, December 1989.

[36] J. G. Brennan, T. Siegrist, P. J. Carroll, S. M. Stuczynski, P. Reynders, L. E. Brus, and M. L. Steigerwald. Bulk and nanostructure group-ii-vi compounds from molecular organometallic precursors. *Chem. Mater.*, 2(4) :403–409, 1990.

[37] T. DANNHAUSER, M. ONEIL, K. JOHANSSON, D. WHITTEN, and G. MCLENDON. Photophysics of quantized colloidal semiconductors dramatic luminescence enhancement by binding of simple amines. *Journal Of Physical Chemistry*, 90(23) : 6074–6076, November 1986.

[38] Matthew A. Marcus, W. Flood, Michael Stiegerwald, Louis Brus, and Moungi Bawendi. Structure of capped cadmium selenide clusters by exafs. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(4) :1572–1576, 1991.

[39] John G. Brennan, T. Siegrist, P. J. Carroll, S. M. Stuczynski, L. E. Brus, and M. L. Steigerwald. The preparation of large semiconductor clusters via the pyrolysis of a molecular precursor. *J. Am. Chem. Soc.*, 111(11) :4141–4143, 1989.

[40] T. Trindade and P. Obrien. A single source approach to the synthesis of cdse nanocrystallites. *Advanced Materials*, 8(2) :161–&, 1996.

[41] T. Trindade, P. Obrien, and X. M. Zhang. Synthesis of cds and cdse nanocrystallites using a novel single-molecule precursors approach. *Chem. Mater.*, 9(2) :523–530, 1997.

[42] T. Trindade, P. O'Brien, and N. L. Pickett. Nanocrystalline semiconductors : Synthesis, properties, and perspectives. *Chem. Mater.*, 13(11) :3843–3858, 2001.

[43] M. Protiere and P. Reiss. Facile synthesis of monodisperse zns capped cds nanocrystals exhibiting efficient blue emission. *Nanoscale Research Letters*, 1(1) :62–67, June 2006.

[44] N. Revaprasadu, M. A. Malik, P. O'Brien, and G. Wakefield. Deposition of zinc sulfide quantum dots from a single-source molecular precursor. *J. Mater. Res.*, 14 (8) :3237–3240, 1999.

[45] X. G. Peng, L. Manna, W. D. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, and A. P. Alivisatos. Shape control of cdse nanocrystals. *Nature*, 404(6773) :59–61, 2000.

[46] L. Manna, E. C. Scher, and A. P. Alivisatos. Synthesis of soluble and processable rod-, arrow-, teardrop-, and tetrapod-shaped cdse nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 122(51) :12700–12706, 2000.

[47] Z. A. Peng and X. G. Peng. Formation of high-quality cdte, cdse, and cds nanocrystals using cdo as precursor. *J. Am. Chem. Soc.*, 123(1) :183–184, 2001.

[48] Z. A. Peng and X. G. Peng. Mechanisms of the shape evolution of cdse nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 123(7) :1389–1395, 2001.

[49] Z. A. Peng and X. G. Peng. Nearly monodisperse and shape-controlled cdse nanocrystals via alternative routes : Nucleation and growth. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(13) : 3343–3353, 2002.

[50] Lianhua Qu, Z. Adam Peng, and Xiaogang Peng. Alternative routes toward high quality cdse nanocrystals. *Nano Lett.*, 1(6) :333–337, 2001.

[51] Lin Song Li, Narayan Pradhan, Yunjun Wang, and Xiaogang Peng. High quality znse and zns nanocrystals formed by activating zinc carboxylate precursors. *Nano Letters*, 4(11) :2261–2264, November 2004. ISSN 1530-6984.

[52] W. William Yu and Xiaogang Peng. Formation of high-quality cds and other ii-vi semiconductor nanocrystals in noncoordinating solvents : Tunable reactivity of monomers13. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(13) :2368–2371, 2002.

[53] David Battaglia and Xiaogang Peng. Formation of high quality inp and inas nanocrystals in a noncoordinating solvent. *Nano Lett.*, 2(9) :1027–1030, 2002.

[54] M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest. Bright uv-blue luminescent colloidal znse nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*, 102(19) :3655–3657, 1998.

[55] D. V. Talapin, S. Haubold, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, and H. Weller. A novel organometallic synthesis of highly luminescent cdte nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*, 105(12) :2260–2263, 2001.

[56] D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, and H. Weller. Highly luminescent monodisperse cdse and cdse/zns nanocrystals synthesized in a hexadecylamine-trioctylphosphine oxide-trioctylphospine mixture. *Nano Lett.*, 1(4) :207–211, 2001.

[57] L. H. Qu and X. G. Peng. Control of photoluminescence properties of cdse nanocrystals in growth. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(9) :2049–2055, 2002.

[58] J. Jasieniak, C. Bullen, J. vanEmbden, and P. Mulvaney. Phosphine-free synthesis of cdse nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*, 109(44) :20665–20668, 2005.

[59] Xinhua Zhong, Shuhua Liu, Zhihua Zhang, Lin Li, Zheng Wei, and Wolfgang Knoll. Synthesis of high-quality cds, zns, and znxcd1-xs nanocrystals using metal salts and elemental sulfur. *J. Mater. Chem.*, 14(18) :2790–2794, 2004.

[60] Ou. Chen, Xian. Chen, Yongan Yang, Jared Lynch, Huimeng Wu, Jiaqi Zhuang, and Y.ï¿œCharles Cao. Synthesis of metal-selenide nanocrystals using selenium dioxide as the selenium precursor13. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(45) : 8638–8641, 2008.

[61] J. Lim, S. Jun, E. Jang, H. Baik, H. Kim, and J. Cho. Preparation of highly luminescent nanocrystals and their application to light-emitting diodes. *Advanced Materials*, 19(15) :1927–1932, 2007.

[62] Jongnam Park, Jin Joo, Soonï¿œGu Kwon, Youngjin Jang, and Taeghwan Hyeon. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(25) :4630–4660, 2007.

[63] Victor K. LaMer and Robert H. Dinegar. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.*, 72(11) :4847–4854, 1950.

[64] Howard Reiss. The growth of uniform colloidal dispersions. *The Journal of Chemical Physics*, 19(4) :482–487, 1951.

[65] X. G. Peng, J. Wickham, and A. P. Alivisatos. Kinetics of ii-vi and iii-v colloidal semiconductor nanocrystal growth : "focusing" of size distributions. *J. Am. Chem. Soc.*, 120(21) :5343–5344, 1998.

[66] Jane Y. Rempel, Moungi G. Bawendi, and Klavs F. Jensen. Insights into the kinetics of semiconductor nanocrystal nucleation and growth. *Journal of the American Chemical Society*, 131(12) :4479–4489, April 2009. ISSN 0002-7863.

[67] Joel van Embden, John E. Sader, Malcolm Davidson, and Paul Mulvaney. Evolution of colloidal nanocrystals : Theory and modeling of their nucleation and growth. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(37) :16342–16355, September 2009. ISSN 1932-7447.

[68] W. E. Buhro, K. M. Hickman, and T. J. Trentler. Turning down the heat on semiconductor growth : Solution-chemical syntheses and the solution-liquid-solid mechanism. *Advanced Materials*, 8(8) :685–&, 1996.

[69] M. KOLOSKY, J. VIALLE, and T. COTEL. Determination of trioctylphosphine oxide and its impurities by reversed-phase high-performance liquid-chromatography. *Journal Of Chromatography*, 299(2) :436–444, 1984.

[70] H. T. Liu, J. S. Owen, and A. P. Alivisatos. Mechanistic study of precursor evolution in colloidal group ii-vi semiconductor nanocrystal synthesis. *Journal Of The American Chemical Society*, 129(2) :305–312, January 2007.

[71] J. S. Steckel, B. K. H. Yen, D. C. Oertel, and M. G. Bawendi. On the mechanism of lead chalcogenide nanocrystal formation. *Journal Of The American Chemical Society*, 128(40) :13032–13033, October 2006.

[72] Z. Deng, L. Cao, F. Tang, and B. Zou. A new route to zinc-blende cdse nanocrystals : Mechanism and synthesis. *J. Phys. Chem. B*, 109(35) :16671–16675, 2005.

[73] Y. F. Chen, M. Kim, G. Lian, M. B. Johnson, and X. G. Peng. Side reactions in controlling the quality, yield, and stability of high quality colloidal nanocrystals. *Journal Of The American Chemical Society*, 127(38) :13331–13337, September 2005.

[74] Huimeng Wu, Yongan Yang, and Y. Charles Cao. Synthesis of colloidal uranium dioxide nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 128(51) :16522–16523, December 2006. ISSN 0002-7863.

[75] B. O. Dabbousi, J. RodriguezViejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, and M. G. Bawendi. (cdse)zns core-shell quantum dots : Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites. *J. Phys. Chem. B*, 101(46) :9463–9475, 1997.

[76] Peter Reiss, Myriam Protiï¿œre, and Liang Li. Core/shell semiconductor nanocrystals. *Small*, 5(2) :154–168, 2009.

[77] R. G. Xie, U. Kolb, J. X. Li, T. Basche, and A. Mews. Synthesis and characterization of highly luminescent cdse-core cds/zn0.5cd0.5s/zns multishell nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(20) :7480–7488, 2005.

[78] L. Manna, E. C. Scher, L. S. Li, and A. P. Alivisatos. Epitaxial growth and photochemical annealing of graded cds/zns shells on colloidal cdse nanorods. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(24) :7136–7145, 2002.

[79] P. Reiss, S. Carayon, J. Bleuse, and A. Pron. Low polydispersity core/shell nanocrystals of cdse/znse and cdse/znse/zns type : preparation and optical studies, October 2003.

[80] J. Bleuse, S. Carayon, and P. Reiss. Optical properties of core/multishell cdse/zn(s,se) nanocrystals, March 2004.

[81] Shinae Jun, Eunjoo Jang, and Jung Eun Lim. Synthesis of multi-shell nanocrystals by a single step coating process. *Nanotechnology*, 17(15) :3892–3896, 2006.

[82] J. J. Li, Y. A. Wang, W. Z. Guo, J. C. Keay, T. D. Mishima, M. B. Johnson, and X. G. Peng. Large-scale synthesis of nearly monodisperse cdse/cds core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(41) :12567–12575, 2003.

[83] W. William Yu, Lianhua Qu, Wenzhuo Guo, and Xiaogang Peng. Experimental determination of the extinction coefficient of cdte, cdse, and cds nanocrystals. *Chem. Mater.*, 15(14) :2854–2860, 2003.

[84] C. A. Leatherdale, W. K. Woo, F. V. Mikulec, and M. G. Bawendi. On the absorption cross section of cdse nanocrystal quantum dots. *J. Phys. Chem. B*, 106(31) :7619–7622, 2002.

[85] D. Tonti, F. van Mourik, and M. Chergui. On the excitation wavelength dependence of the luminescence yield of colloidal cdse quantum dots. *Nano Letters*, 4(12) :2483–2487, December 2004. ISSN 1530-6984.

[86] D. V. Talapin, J. H. Nelson, E. V. Shevchenko, S. Aloni, B. Sadtler, and A. P. Alivisatos. Seeded growth of highly luminescent cdse/cds nanoheterostructures with rod and tetrapod morphologies. *Nano Lett.*, 7(10) :2951–2959, 2007.

[87] Lili Han, Donghuan Qin, Xi Jiang, Yanshan Liu, Li Wang, Junwu Chen, and Yong Cao. Synthesis of high quality zinc-blende cdse nanocrystals and their application in hybrid solar cells. *Nanotechnology*, (18) :4736, 2006.

[88] W. Shan, J. J. Song, H. Luo, and J. K. Furdyna. Determination of the fundamental and split-off band gaps in zinc-blende cdse by photomodulation spectroscopy. *Physical Review B*, 50(11) :8012 LP – 8015, 1994.

[89] Y. D. Kim, M. V. Klein, S. F. Ren, Y. C. Chang, H. Luo, N. Samarth, and J. K. Furdyna. Optical properties of zinc-blende cdse and znxcd1-xse films grown on gaas. *Physical Review B*, 49(11) :7262 LP – 7270, 1994.

[90] Sandrine Ithurria and Benoit Dubertret. Quasi 2d colloidal cdse platelets with thicknesses controlled at the atomic level. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(49) :16504–16505, 2008.

[91] L. Manna, D. J. Milliron, A. Meisel, E. C. Scher, and A. P. Alivisatos. Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals. *Nat. Mater.*, 2(6) :382–385, 2003.

[92] Aaron Puzder, Andrew J. Williamson, Natalia Zaitseva, Giulia Galli, Liberato Manna, and A. Paul Alivisatos. The effect of organic ligand binding on the growth of cdse nanoparticles probed by ab initio calculations. *Nano Lett.*, 4(12) :2361–2365, 2004.

[93] V. A. Fedorov, V. A. Ganshin, and Y. N. Korkishko. Solid-state phase-diagram of the zinc selenide cadmium selenide system. *Mater. Res. Bull.*, 27(7) :877–884, 1992.

[94] R. J. Bandaranayake, G. W. Wen, J. Y. Lin, H. X. Jiang, and C. M. Sorensen. Structural phase behavior in ii–vi semiconductor nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 67 (6) :831–833, 1995.

[95] N. Al-Salim, A.G. Young, R.D. Tilley, A.J. McQuillan, and J. Xia. Synthesis of cdses nanocrystals in coordinating and noncoordinating solvents : Solvent's role in evolution of the optical and structural properties. *Chem. Mater.*, 19(21) :5185–5193, 2007.

[96] Angela Fiore, Rosanna Mastria, Maria Grazia Lupo, Guglielmo Lanzani, Cinzia Giannini, Elvio Carlino, Giovanni Morello, Milena De Giorgi, Yanqin Li, Roberto Cingolani, and Liberato Manna. Tetrapod-shaped colloidal nanocrystals of ii-vi semiconductors prepared by seeded growth. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(6) :2274–2282, 2009.

[97] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher, and D. J. Nesbitt. Nonexponential "blinking" kinetics of single cdse quantum dots : A universal power law behavior. *The Journal of Chemical Physics*, 112(7) :3117–3120, 2000.

[98] YounJoon Jung, Eli Barkai, and Robert J. Silbey. Lineshape theory and photon counting statistics for blinking quantum dots : a levy walk process. *Chem. Phys.*, 284(1-2) :181–194, 2002.

[99] M. Orrit and J. Bernard. Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a p-terphenyl crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 65(21) :2716 LP – 2719, 1990.

[100] Th. Basche, S. Kummer, and C. Brauchle. Direct spectroscopic observation of quantum jumps of a single molecule. *Nature*, 373(6510) :132–134, 1995.

[101] X. Sunney Xie and Robert C. Dunn. Probing single molecule dynamics 10.1126/science.265.5170.361. *Science*, 265(5170) :361–364, 1994.

[102] Jacob P. Hoogenboom, Jordi Hernando, Erik M. H. P. van Dijk, Niek F. van Hulst, and Maria F. Garcï¿œa-Parajï¿œ. Power-law blinking in the fluorescence of single organic molecules. *ChemPhysChem*, 8(6) :823–833, 2007.

[103] W. E. Moerner and Michel Orrit. Illuminating single molecules in condensed matter 10.1126/science.283.5408.1670. *Science*, 283(5408) :1670–1676, 1999.

[104] M. Kuno, D.P. Fromm, A. Gallagher, D.J. Nesbitt, O.I. Micic, and A.J. Nozik. Fluorescence intermittency in single inp quantum dots. *Nano Lett.*, 1(10) :557–564, 2001.

[105] M. D. Mason, G. M. Credo, K. D. Weston, and S. K. Buratto. Luminescence of individual porous si chromophores. *Phys. Rev. Lett.*, 80(24) :5405 LP – 5408, 1998.

[106] Frank Cichos, Jorg Martin, and Christian von Borczyskowski. Emission intermittency in silicon nanocrystals. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 70(11) :115314–9, 2004.

[107] S. Wang, C. Querner, T. Emmons, M. Drndic, and C.H. Crouch. Fluorescence blinking statistics from cdse core and core/shell nanorods. *J. Phys. Chem. B*, 110(46) : 23221–23227, 2006.

[108] Pavel Frantsuzov, Masaru Kuno, Boldizsar Janko, and Rudolph A. Marcus. Universal emission intermittency in quantum dots, nanorods and nanowires. 4(5) :519–522, 2008.

[109] Richard J. Cook and H. J. Kimble. Possibility of direct observation of quantum jumps. *Phys. Rev. Lett.*, 54(10) :1023 LP – 1026, 1985.

[110] A. Hartschuh, H. N. Pedrosa, L. Novotny, and T. D. Krauss. Simultaneous fluorescence and raman scattering from single carbon nanotubes. *Science*, 301(5638) : 1354–1356, September 2003.

[111] X. Brokmann, J.-P. Hermier, G. Messin, P. Desbiolles, J.-P. Bouchaud, and M. Dahan. Statistical aging and nonergodicity in the fluorescence of single nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 90(12) :120601, 2003.

[112] G. Margolin, V. Protasenko, M. Kuno, and Eli Barkai. Power law blinking quantum dots : Stochastic and physical models. *Adv. Chem. Phys.*, 133(A) :327–356, 2006.

[113] K. T. Shimizu, R. G. Neuhauser, C. A. Leatherdale, S. A. Empedocles, W. K. Woo, and M. G. Bawendi. Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots. *Physical Review B*, 63(20) :205316, 2001.

[114] Colin D. Heyes, Andrei Yu. Kobitski, Vladimir V. Breus, and G. Ulrich Nienhaus. Effect of the shell on the blinking statistics of core-shell quantum dots : A single-particle fluorescence study. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 75(12) :125431–8, 2007.

[115] Rogier Verberk, Antoine M. van Oijen, and Michel Orrit. Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals. *Physical Review B*, 66(23) :233202, 2002.

[116] D. E. Gomez, J. van Embden, J. Jasieniak, T. A. Smith, and P. Mulvaney. Blinking and surface chemistry of single cdse nanocrystals. *Small*, 2(2) :204–208, February 2006.

[117] F. D. Stefani, W. Knoll, M. Kreiter, X. Zhong, and M. Y. Han. Quantification of photoinduced and spontaneous quantum-dot luminescence blinking. *Physical Review B*, 72(12) :125304, September 2005.

[118] T.D. Krauss, S. O'Brien, and L.E. Brus. Charge and photoionization properties of single semiconductor nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*, 105(9) :1725–1733, 2001.

[119] S. Li, M. L. Steigerwald, and L. E. Brus. Surface states in the photoionization of high-quality cdse core/shell nanocrystals. *Acs Nano*, 3(5) :1267–1273, May 2009.

[120] R. G. Neuhauser, K. T. Shimizu, W. K. Woo, S. A. Empedocles, and M. G. Bawendi. Correlation between fluorescence intermittency and spectral diffusion in single semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, 85(15) :3301–3304, 2000.

[121] Abey Issac, Christian von Borczyskowski, and Frank Cichos. Correlation between photoluminescence intermittency of cdse quantum dots and self-trapped states in dielectric media. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 71 (16) :161302–4, 2005.

[122] K. Zhang, H. Chang, A. Fu, A.P. Alivisatos, and H. Yang. Continuous distribution of emission states from single cdse/zns quantum dots. *Nano Lett.*, 6(4) :843–847, 2006.

[123] S. A. Crooker, T. Barrick, J. A. Hollingsworth, and V. Klimov. Multiple temperature regimes of radiative decay in cdse nanocrystal quantum dots : Intrinsic limits to the dark-exciton lifetime. *Appl. Phys. Lett.*, 82(17) :2793–2795, 2003.

[124] S. Hohng and T. Ha. Near-complete suppression of quantum dot blinking in ambient conditions. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(5) :1324–1325, 2004.

[125] V. Fomenko and D.J. Nesbitt. Solution control of radiative and nonradiative lifetimes : A novel contribution to quantum dot blinking suppression. *Nano Lett.*, 2007.

[126] Al. L. Efros and M. Rosen. Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot. *Phys. Rev. Lett.*, 78(6) :1110 LP – 1113, 1997.

[127] D. I. Chepic, Al. L. Efros, A. I. Ekimov, M. G. Ivanov, V. A. Kharchenko, I. A. Kudriavtsev, and T. V. Yazeva. Auger ionization of semiconductor quantum drops in a glass matrix. *J. Lumin.*, 47(3) :113–127, 1990.

[128] F. Cichos, C. von Borczyskowski, and M. Orrit. Power-law intermittency of single emitters. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 12(6) :272–284, 2007.

[129] M. Kuno, D. P. Fromm, S. T. Johnson, A. Gallagher, and D. J. Nesbitt. Modeling distributed kinetics in isolated semiconductor quantum dots. *Physical Review B*, 67 (12) :125304, 2003.

[130] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher, and D. J. Nesbitt. “on”/“off” fluorescence intermittency of single semiconductor quantum dots. *The Journal of Chemical Physics*, 115(2) :1028–1040, 2001.

[131] Jau Tang and R. A. Marcus. Mechanisms of fluorescence blinking in semiconductor nanocrystal quantum dots. *The Journal of Chemical Physics*, 123(5) :054704–12, 2005.

[132] Jau Tang and R. A. Marcus. Diffusion-controlled electron transfer processes and power-law statistics of fluorescence intermittency of nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 95(10) :107401–4, 2005.

[133] Pavel A. Frantsuzov and R. A. Marcus. Explanation of quantum dot blinking without the long-lived trap hypothesis. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 72(15) :155321–10, 2005.

[134] B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quelin, J. P. Hermier, and B. Dubertret. Towards non-blinking colloidal quantum dots. *Nat. Mater.*, 7(8) :659–664, 2008.

[135] Y. Chen, J. Vela, H. Htoon, J. L. Casson, D. J. Werder, D. A. Bussian, V. I. Klimov, and J. A. Hollingsworth. "giant" multishell cdse nanocrystal quantum dots with suppressed blinking. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(15) :5026–+, 2008.

[136] A. Pandey and P. Guyot-Sionnest. Intraband spectroscopy and band offsets of colloidal ii-vi core/shell structures. *J. Chem. Phys.*, 127(10), 2007.

[137] A. Pandey and P. Guyot-Sionnest. Slow electron cooling in colloidal quantum dots. *Science*, 322(5903) :929–932, November 2008.

[138] W.G.J.H.M. van Sark, P.L.T.M. Frederix, D.J. Van den Heuvel, H.C. Gerritsen, A.A. Bol, J.N.J. van Lingen, C. de MelloDonega, and A. Meijerink. Photooxidation and photobleaching of single cdse/zns quantum dots probed by room-temperature time-resolved spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 105(35) :8281–8284, 2001.

[139] P Spinicelli, S Buil, X Quelin, B Mahler, B Dubertret, and J-P Hermier. Bright and grey states in cdse-cds nanocrystals exhibiting strongly reduced blinking. *Phys. Rev. Lett.*, 102(13) :136801, 2009.

[140] Xiaoyong Wang, Xiaofan Ren, Keith Kahen, Megan A. Hahn, Manju Rajeswaran, Sara Maccagnano-Zacher, John Silcox, George E. Cragg, Alexander L. Efros, and Todd D. Krauss. Non-blinking semiconductor nanocrystals. *Nature*, 459(7247) : 686–689, 2009.

[141] V. Ptatschek, B. Schreder, K. Herz, U. Hilbert, W. Ossau, G. Schottner, O. Rahauser, T. Bischof, G. Lermann, A. Materny, W. Kiefer, G. Bacher, A. Forchel, D. Su, M. Giersig, G. Muller, and L. Spanhel. Sol-gel synthesis and spectroscopic properties of thick nanocrystalline cdse films. *Journal Of Physical Chemistry B*, 101(44) : 8898–8906, October 1997.

[142] V. C. Sundar, H. J. Eisler, and M. G. Bawendi. Room-temperature, tunable gain media from novel ii-vi nanocrystal-titania composite matrices. *Advanced Materials*, 14(10) :739–+, May 2002.

[143] Y. T. Chan, P. T. Snee, J. M. Caruge, B. K. Yen, G. P. Nair, D. G. Nocera, and M. G. Bawendi. A solvent-stable nanocrystal-silica composite laser. *Journal Of The American Chemical Society*, 128(10) :3146–3147, March 2006.

[144] R. C. Somers, M. G. Bawendi, and D. G. Nocera. Cdse nanocrystal based chem-/bio-sensors. *Chemical Society Reviews*, 36(4) :579–591, 2007.

[145] J. Jasieniak, J. Pacifico, R. Signorini, A. Chiasera, M. Ferrari, A. Martucci, and P. Mulvaney. Luminescence and amplified stimulated emission in cdse-zns-nanocrystal-doped tio2 and zro2 waveguides. *Advanced Functional Materials*, 17 (10) :1654–1662, July 2007.

Résumé

Nous avons développé des protocoles de synthèse de nanocristaux semiconducteurs à structure cœur/coque CdSe/CdS et CdSe/CdS/ZnS. La présence d'une coque parfaitement cristalline améliore les propriétés de fluorescence des nanocristaux ainsi que leur résistance aux modifications de l'environnement.

Nous montrons qu'il est possible de contrôler la structure cristalline de ces objets lors de la synthèse en choisissant les ligands de surface utilisés.

Nous montrons de plus que le clignotement de la fluorescence peut être fortement réduit, voire supprimé en synthétisant des nanocristaux cœur/coque CdSe/CdS à coque de CdS parfaitement cristalline et suffisamment épaisse. Ces objets sont étudiés en particule unique. Les mesures de fluorescence et de temps de vie effectuées permettent d'identifier le mécanisme de réduction du clignotement : l'épaisseur et la nature de la coque induit une augmentation significative du temps de recombinaison par effet Auger, ce qui supprime l'état noir.

Enfin, les nanocristaux CdSe/CdS/ZnS sont utilisés afin de créer des composites (polymère ou sol-gel) fluorescents, transparents et d'indice élevé.

Mots clefs :

Nanocristaux ; semiconducteurs ; clignotement ; boîtes quantiques ; synthèse ; fluorescence.

Abstract

We have developed synthesis protocols of core/shell semiconductors nanocrystals in CdSe/CdS and CdSe/CdS/ZnS. The perfectly crystalline shell improve the fluorescence properties of the nanocrystals as well as their resistance to environment modifications.

We have shown that the crystal structure can be choose and controlled during synthesis by a judicious choice of the surface ligands.

Moreover, we show that the fluorescence blinking of such nanocrystals can be strongly reduced or even suppressed if we synthesize core/shell CdSe/CdS nanocrystals with a sufficiently thick CdS shell. These objects are studied in single particle experiments. Fluorescence and lifetime measurements allow us to identify the blinking reduction mechanism. The nature and thickness of the shell induce a significant increase of the Auger lifetime, leading to a suppression of the dark state.

Finally, CdSe/CdS/ZnS nanocrystals are used to develop fluorescent and transparent composite materials (polymer or sol-gel) exhibiting a high refractive index.

Keywords :

Nanocrystals ; semiconductors ; blinking ; quantum dots ; synthesis ; fluorescence.